

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491501** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.10.10

(51) Int. Cl. **B01D 15/08** (2006.01)
B01D 15/18 (2006.01)
B01D 15/26 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.12.19

(54) ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ МЕТАЛЛОВ

(31) **63/290,829**

(72) Изобретатель:

(32) **2021.12.17**

Кифле Дейене (NO), Левин Стивен (US)

(33) **US**

(86) **PCT/US2022/053411**

(74) Представитель:

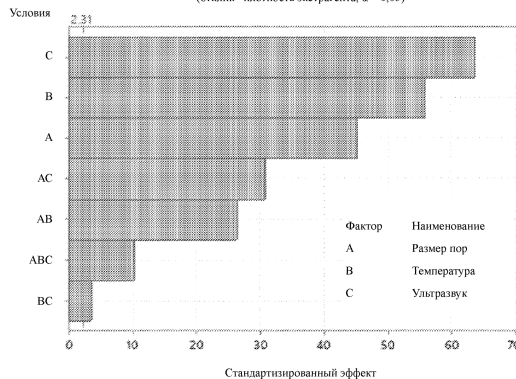
(87) **WO 2023/114551 2023.06.22**

**Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)**

(71) Заявитель:
**РЭР ЭРТ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.
(US)**

(57) Изобретение относится к разработке неподвижных фаз и получению экстракционных колонок с существенно улучшенной производительностью (то есть количеством материала, очищенного за один хроматографический прогон) для лабораторного и промышленного экстракционного хроматографического разделения, от мелкомасштабного до промышленного масштаба, редкоземельных элементов (РЗЭ) и металлов платиновой группы (МПГ). В частности, изобретение относится к получению неподвижных фаз и экстракционных колонок для экстракции РЗЭ или МПГ как группы из содержащих их основ типичного сырья РЗЭ или МПГ, а также к отделению и очистке отдельных РЗЭ или МПГ друг от друга.

(отклик –плотность экстрагента, $\alpha = 0,05$)



**202491501
A1**

**202491501
A1**

Хроматографическое разделение и очистка элементарных металлов

Перекрестные ссылки на родственные заявки

По данной заявке испрашивается приоритет предварительной заявки США № 63/290829, поданной 17 декабря 2021 года, полное содержание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Область техники

Изобретение относится к неподвижным фазам для экстракционных колонок, получению таких неподвижных фаз, экстракционным колонкам, содержащим такие неподвижные фазы, и способам приготовления таких экстракционных колонок. Такие экстракционные колонки имеют значительно более высокую производительность с точки зрения количества материала, очищаемого за один хроматографический прогон. В частности, такие экстракционные колонки полезны для мелкомасштабной и промышленной экстракции и хроматографического разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) и/или металлов платиновой группы (МПГ).

В частности, изобретение относится к получению неподвижных фаз и экстракционных колонок для: (i) экстракции РЗЭ или МПГ как группы из типичного сырья, содержащего РЗЭ и/или МПГ, и (ii) отделения и очистки отдельных РЗЭ и/или МПГ друг от друга.

Уровень техники

К редкоземельным элементам (далее сокращенно РЗЭ) относятся:

(i) 15 элементов с атомными номерами от 57 до 71 в Периодической таблице элементов, и они состоят из: лантана (La), церия (Ce), празеодима (Pr), неодима (Nd), прометия (Pm), самария (Sm), европия (Eu), гадолия (Gd), тербия (Tb), диспрозия (Dy), гольмия (Ho), эрбия (Er), тулия (Tm), иттербия (Yb) и лютеция (Lu),

(ii) скандий (атомный номер 21) и иттрий (атомный номер 39).

Таким образом, общее количество РЗЭ составляет 17. Однако из 17 редкоземельных элементов только 16 представляют общий интерес, поскольку прометий (Pm) содержит только радиоактивные изотопы. РЗЭ имеют много схожих свойств и встречаются вместе в геологических отложениях. Исходя из своих свойств, РЗЭ обычно делят на две группы: (1) легкие РЗЭ (La – Gd); и (2) тяжелые РЗЭ (Tb – Lu). Хотя иттрий является одним из самых

легких РЗЭ, он сгруппирован с тяжелыми РЗЭ, потому что его физико-химические свойства аналогичны более тяжелым РЗЭ.

В природе РЗЭ содержатся в нескольких минералах, как правило, в виде галогенидов, карбонатов, оксидов, фосфатов и силикатов. Однако наиболее важными источниками РЗЭ являются минералы бастнезит, монацит и ксенотим. Как правило, эти минералы составляют несколько масс.% РЗЭ.

Металлы платиновой группы (МПГ), также известные как драгоценные металлы и благородные металлы, представляют собой редкие, встречающиеся в природе, металлические химические элементы, состоящие из шести элементов: рутения (Ru), родия (Rh), палладия (Pd), осмия (Os), иридия (Ir) и платины (Pt). Термин «драгоценный» указывает на их высокую экономическую ценность, в то время как слово «благородный» обозначает их химическую инертность. МПГ характеризуются физическими и химическими свойствами, отличными от других основных металлов, которые присутствуют в тех же группах в периодической системе элементов, таких как железо, кобальт, никель и медь.

МПГ чрезвычайно редки даже по сравнению со многими менее распространенными элементами, такими как РЗЭ. МПГ являются явно халькофильными, то есть имеющими сродство к сере, и, таким образом, в основном содержатся в сульфидных минералах. Некоторые из МПГ также существуют в виде таких минералов, как хромиты, теллуриды, селениды, арсениды и антимониды. В то время как природные руды являются основными источниками МПГ, лом или вторичные материалы также являются их важными источниками. В частности, потенциальными источниками МПГ являются отходы устаревшей электроники, отработанные автомобильные каталитические нейтрализаторы, отработанные аккумуляторы, использованные электрические лампы, жаропрочные сплавы (суперсплавы), лом ювелирных изделий, а также промышленные отходы, такие как гальванические растворы и шлам.

РЗЭ и МПГ представляют собой группы металлов, которые играют ключевую роль в нашем современном мире. Они являются важнейшими компонентами многих новых высокотехнологичных, новых энергетических и оборонных отраслей промышленности благодаря своим уникальным ядерным, металлургическим, химическим, каталитическим, электрическим, магнитным и даже оптическим свойствам.

Применение РЗЭ и МПГ зависит не только от их характеристик, но и от их чистоты. Поэтому их рыночная цена значительно увеличивается с чистотой. Источниками РЗЭ и/или МПГ являются минералы и вторичные материалы, состоящие из смесей нескольких РЗЭ и/или МПГ. Поэтому для использования в высокотехнологичных областях применения их

необходимо отделять от соответствующих компонентов основы, а также друг от друга, с высокой степенью чистоты. Но схожие физико-химические свойства делают разделение РЗЭ и/или МПГ трудной и сложной промышленной проблемой.

Промышленное производство отдельных РЗЭ или отдельных МПГ начинается с процесса добычи, в ходе которого соответствующие рудные материалы извлекают из земли, размалывают и измельчают до соответствующих размеров частиц. За этим следует дальнейшая обработка, направленная на выделение минералов, содержащих РЗЭ и/или МПГ. Технологические стадии обогащения минералов, содержащих РЗЭ и/или МПГ, обычно включают флотацию и магнитную сепарацию. При таком подходе можно получать достаточно чистые концентраты минералов, содержащих РЗЭ и/или МПГ.

После этого соответствующие рудные концентраты дополнительно очищают для получения концентрированных растворов РЗЭ и/или МПГ. Это делают путем растворения материала породы в подходящих неорганических кислотах, таких как соляная кислота (HCl), серная кислота (H₂SO₄), азотная кислота (HNO₃), *aqua regia* («царская водка») (3HCl + 1HNO₃), или сильные основания, такие как каустическая сода (NaOH) или едкий калий (KOH). Растворение часто требует обработки при повышенных температурах. Полученные соли РЗЭ и/или МПГ, как правило, хлориды, сульфаты и нитраты или гидроксиды РЗЭ и/или МПГ, впоследствии разделяют на отдельные элементы, что является сложным процессом из-за схожих физико-химических свойств РЗЭ и/или МПГ.

Экстракция растворителем является наиболее распространенным методом разделения, при котором органический растворитель, содержащий комплексообразователь (например, экстрагент), протекает противотоком к водному потоку, содержащему поступающие соли смешанных РЗЭ и/или МПГ. Комплексы образуются между ионами РЗЭ и/или МПГ и молекулами экстрагента, а РЗЭ и/или МПГ разделяются на основе различий в константах стабильности разных комплексов РЗЭ и/или комплексов МПГ.

Поскольку экстракция растворителем требует сотен или даже тысяч стадий экстракции для достижения достаточного разделения и чистоты, она представляет собой серьезный недостаток при обработке. Кроме того, каждая установка должна быть изготовлена по индивидуальному заказу в соответствии с определенным сырьем и определенной чистотой отделяемых продуктов. Экстракция растворителем требует большого количества технологических химикатов и связанных с этим проблем в области охраны здоровья, промышленной безопасности и защиты окружающей среды (HSE).

Ионообменная хроматография или вытесняющая хроматография с помощью лиганда является альтернативным процессом, который широко использовали до того, как в 1970-х годах появился процесс экстракции растворителем. Поливинилсульфониловую кислоту

обычно используют в качестве сильного катионообменного материала для РЗЭ, а четвертичный аммоний - в качестве сильного анионообменного вещества для МПГ. После загрузки ионы РЗЭ или МПГ вытесняются подходящими ионами в присутствии лиганда. Для достижения высокой чистоты смесь должна быть пропущена через несколько колонок и требует большого количества раствора лиганда и чрезвычайно длительного времени вытеснения, до нескольких недель, для отделения нескольких граммов РЗЭ или МПГ, что приводит к низкой производительности. Кроме того, колонки необходимо регенерировать с помощью соответствующего раствора после каждого прогона, что приводит к значительному увеличению себестоимости продукции, в диапазоне 40 долларов США/кг, что делает их неэкономичными, а значит, непригодными для крупносерийного производства.

Недавно был опубликован процесс элюирования с помощью лиганда для разделения ионов металлов, в частности редкоземельных элементов (РЗЭ) (Wang et al., 2020, US 10597751 B2). Метод основан на системе из двух наборов колонок в сочетании с двумя наборами растворов элюирующих лигандов. Первый набор колонок содержит сильнокислотные катионообменные смолы, а второй набор хроматографических колонок содержит водный поливалентный оксид металла, такой как TiO_2 , ZrO_2 или SnO_2 , а элюирующие лиганды представляют собой растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК) и/или диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПК). Утверждается, что предложенный метод способен обеспечить получение практически чистых редкоземельных элементов как в периодическом, так и в непрерывном хроматографических режимах и имеет достаточно высокую производительность и относительно меньшую себестоимость продукции, что позволяет использовать его в больших масштабах.

Тем не менее, предлагаемый процесс является относительно сложным, в нем используют систему из двух комплектов колонок и множество растворителей (для промывки, элюирования и регенерации), некоторые из которых являются очень дорогими химикатами. Кроме того, метод требует более длительного времени цикла, более 12 часов, что на самом деле значительно меньше по сравнению с вытесняющей хроматографией с помощью лигандов (то есть примерно 3 недели), но все же является более продолжительным. Кроме того, согласно данным, приведенным в статье, заявленная более низкая себестоимость производства (3,4 – 8,9 долл./кг) в огромной степени зависит от количества элюирующего лиганда, переработанного и повторно использованного, и очень чувствительна к нему. Тем не менее, основываясь на данных в документе, небольшое снижение процентной доли переработанного количества элюирующего лиганда, например, с 99% до 95%, приводит к увеличению себестоимости производства примерно на 265%, что

значительно выше и рискованно. Кроме того, использование в технологических процессах растворов органических соединений неизбежно приводит к образованию экологически опасных отходов, которые необходимо утилизировать.

Экстракционная хроматография, которая была первоначально разработана в 1960-х годах с появлением жидкостной экстракции, является еще одним методом, используемым для разделения РЗЭ. При экстракционной хроматографии разделительную колонку пропитывают хелатирующим агентом (часто используемым при экстракции растворителем) для повышения селективности сорбента в отношении РЗЭ или МПГ.

Основным ограничением экстракционной хроматографии является присущая ей низкая производительность из-за небольшого количества экстрагента, присутствующего в экстракционных колонках, что, в свою очередь, приводит к низкой производительности и чрезвычайно высокой стоимости смолы (более 16000/кг). В результате эти методы так и не получили дальнейшего развития до промышленных масштабов и ограничились только аналитической хроматографией.

Краткое изложение добычи и обогащения минералов, содержащих РЗЭ и МПГ, можно найти, в частности, в www.mineralsUK.com, в книге: Nature's building blocks an A – Z guide to the elements, John Emsley, Oxford University Press, ISBN 0-19-8500340-7.

Существующие методы разделения и очистки РЗЭ и МПГ технически неэффективны, оказывают негативное воздействие на окружающую среду, характеризуются сложными и трудоемкими процессами, поэтому плохо подходят для крупномасштабного производства и/или требуют высоких инвестиционных и производственных затрат. С появлением и развитием новых технологий, зависящих от уникальных свойств РЗЭ и МПГ, растет спрос на отдельные РЗЭ и МПГ высокой чистоты со стороны мировой высокотехнологичной и оборонной промышленности. Кроме того, как на международном, так и на национальном уровне существует огромное давление с целью снижения уровня загрязнения, создаваемого существующими методами разделения и очистки РЗЭ и МПГ. В связи с этим, существует потребность в инновационном, эффективном, экономичном и экологически чистом методе и системе разделения РЗЭ и МПГ.

В последнее время были предприняты попытки улучшить присущее экстракционной хроматографии ограничение (то есть низкую емкость экстракционных колонок) для потенциального препаративного применения. Были использованы разные типы материалов из диоксида кремния с обращенной фазой, а экстрагентами физически пропитывают с использованием разных методов пропитки.

Диоксид кремния с широкими порами (более 300 Å) с обращенной фазой (ОФ) показал лучшую способность удерживать экстрагент по сравнению с ОФ-диоксидом

кремния с узкими порами (100 Å) (примерно 183%), несмотря на то, что он занимает менее половины площади поверхности. Иными словами, предыдущее исследование предлагает использование широкопористого диоксида кремния с размером пор более 300 Å для экстракционной хроматографии и отклоняет использование ОФ-диоксида кремния с узкими порами менее 300 Å.

Основная причина более низкой удерживающей способности экстрагента или плотности экстрагента у ОФ-диоксида кремния с узкими порами была связана с более низкой диффузией экстрагентов ввиду их высокой вязкости, что препятствовало молекулам экстрагента достигать всех доступных мест связывания в узкопористом ОФ-диоксиде кремния. Использование органического растворителя в качестве разбавителя было бесполезным, так как он вымывал экстрагент и приводил к еще более низкой плотности экстрагента. Другими словами, было обнаружено, что ОФ-диоксид кремния с узкими порами менее желателен по сравнению с широкопористым ОФ-диоксидом кремния с размером пор более 300 Å.

Основной целью данного изобретения является разработка альтернативной методики и промышленного способа выделения РЗЭ и МПГ из коммерчески доступных источников смешанных концентратов РЗЭ или концентратов МПГ, то есть более экологичной и экономически эффективной альтернативы вышеупомянутым способам, а также предотвращение или существенное сокращение технических, экологических и других проблем, связанных с технологиями уровня техники.

Одной из специфических целей изобретения является разработка неподвижной фазы, обладающей существенно улучшенной способностью (то есть плотностью экстрагента) для разделения и очистки РЗЭ и/или МПГ методом экстракционной хроматографии и твердофазной экстракции.

Другие цели станут очевидны специалисту после ознакомления с данным описанием.

Сущность изобретения

В некоторых аспектах изобретение относится к неподвижной фазе для хроматографического разделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ, причем указанная неподвижная фаза содержит экстрагент, иммобилизованный на носителе, в которой: носитель содержит частицы диоксида кремния с обращенной фазой, характеризующиеся средним размером пор менее 2000 Å, экстрагент содержит органическое соединение с комплексообразующими свойствами, способное удерживать и разделять РЗЭ и/или МПГ путем образования комплексов с разными константами стабильности с разными ионами

РЗЭ и/или МПГ, при этом экстрагентом пропитывают носитель при температуре в диапазоне от 35°C до 80°C, например, 70°C, и/или на стадии ультразвуковой обработки.

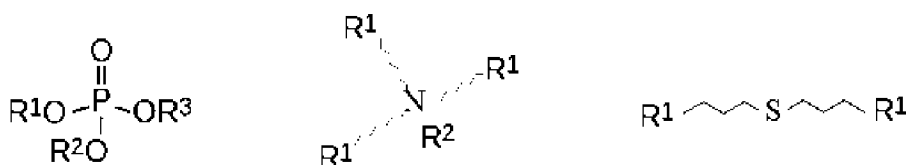
В некоторых воплощениях частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор менее 300 Å и площадью поверхности более 170 м²/г.

В некоторых воплощениях частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор в диапазоне от 50 Å до 150 Å, например, 60 Å, и площадью поверхности в диапазоне 200-600 м²/г, например, 560 м²/г.

В некоторых воплощениях температура находится в диапазоне от 50°C до 60°C.

В некоторых воплощениях экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или их сочетание.

В некоторых воплощениях экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или их сочетание, с общей формулой:



при этом: R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой липофильные углеводороды или модифицированные углеводороды, выбранные из группы, содержащей C6-20 алкил, C6-20 арил, и R³ представляет собой H, C1-C6 алкил и C1-C6 арил.

В некоторых воплощениях экстрагент содержит ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (ДНЕНР), ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Н[ТМРерР]) и 2-этилгексил-2-этилгексилфосфоновую кислоту (Н[(ЕН)ЕНР]), аликват-336 [N(CH₃)₄], диоктилсульфид [S(CH₂)₂] или их сочетание.

В некоторых аспектах изобретение относится к экстракционной колонке для хроматографического разделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ, содержащей неподвижную фазу, как описано выше.

В некоторых аспектах изобретение относится к способу получения неподвижной фазы для хроматографического разделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ, включающему:

(i) обеспечение носителя, содержащего частицы диоксида кремния с обращенной фазой, характеризующиеся средним размером пор менее 2000 Å;

(ii) пропитывание по меньшей мере одним экстрагентом частиц диоксида кремния с обращенной фазой стадии 1, при этом по меньшей мере один экстрагент представляет собой

органическое соединение с комплексообразующими свойствами, способное удерживать и разделять РЗЭ и/или МПГ путем образования комплексов с разными константами стабильности с разными ионами РЗЭ и/или МПГ,

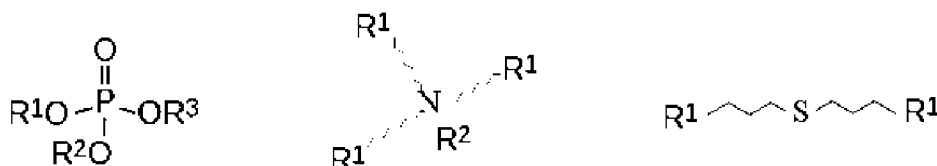
при этом экстрагентом пропитывают носитель по меньшей мере при одном из двух условий, а именно, при условии температуры в диапазоне от 50°C до 80°C, например, 70°C; и при условии выполнения стадии ультразвуковой обработки. В некоторых воплощениях температура находится в диапазоне от 50°C до 60°C.

В некоторых воплощениях частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор менее 300 Å и площадью поверхности более 170 м²/г.

В некоторых воплощениях частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор в диапазоне от 50 Å до 150 Å, например, 60 Å, и площадью поверхности в диапазоне 200-600 м²/г, например, 560 м²/г.

В некоторых воплощениях экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или их сочетания.

В некоторых воплощениях экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или их сочетания с общей формулой:



при этом: R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой липофильные углеводороды или модифицированные углеводороды, выбранные из группы, содержащей C6-20 алкил, C6-20 арил, а R³ представляет собой H, C1-C6 алкил и C1-C6 арил.

В некоторых воплощениях экстрагент содержит ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (DHEHP), ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (H[TMPeP]) и 2-этилгексил-2-этилгексилфосфоновую кислоту (H[(EH)EHP]), аликуват-336 [N(CH₃)₄], диоктилсульфид [S(CH₂)₂] или их комбинацию.

В некоторых аспектах изобретение относится к способу выделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ из водного раствора, содержащего РЗЭ и/или МПГ, причем указанный способ включает стадии:

(а) обеспечения экстракционной колонки, как указано в данном документе;

(b) загрузки водного раствора, содержащего РЗЭ и/или МПГ, в экстракционную колонку;

(c) использования элюентного режима для разделения РЗЭ и/или МПГ и

(d) элюирования отделенных РЗЭ и/или МПГ из экстракционной колонки.

В некоторых воплощениях элюентный режим представляет собой режим концентрации элюента и/или режим градиента расхода элюента, и возможно, стадию элюирования осуществляют путем:

(i) изократической концентрации элюента - неорганической кислоты в указанном водном растворе,

(ii) линейного градиента концентрации указанного элюента - неорганической кислоты в указанном водном растворе, или

(iii) ступенчатого градиента концентрации указанного элюента - неорганической кислоты в указанном водном растворе.

В некоторых воплощениях способ дополнительно включает по меньшей мере одну из следующих стадий:

(e) сбор фракции элюата, содержащей РЗЭ и/или МПГ;

(f) повышение концентрации элюированной фракции РЗЭ и/или МПГ и

(g) извлечение элюента - неорганической кислоты и воды.

В некоторых воплощениях способа элюирование и сбор фракций на стадиях d и e регулируют таким образом, чтобы собрать РЗЭ и/или МПГ, обладающие аналогичной способностью удерживания на данной экстракционной колонке, из одной или более чем одной экстракционной колонки.

В некоторых воплощениях раствор РЗЭ и/или МПГ, загруженный в колонку, имеет кислотную основу, позволяющую количественно удерживать РЗЭ и/или МПГ в данной колонке.

В некоторых воплощениях количественно удерживаемые РЗЭ и/или МПГ представляют собой РЗЭ, и их элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, чтобы сначала элюировать группу легких РЗЭ, затем группу SEG-РЗЭ, а затем группу тяжелых РЗЭ + Y.

В некоторых воплощениях способов, как предусмотрено в данном документе:

(i) группа легких РЗЭ полностью отсутствует или содержит по меньшей мере один из La, Pr и Nd,

(ii) группа SEG-РЗЭ полностью отсутствует или содержит по меньшей мере один из Sm, Eu и Gd; и

(iii) группа тяжелых РЗЭ + Y полностью отсутствует или содержит по меньшей мере один из Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y;

и присутствует по меньшей мере одна из трех групп из (i), (ii) и (iii).

В некоторых воплощениях РЗЭ и/или МПГ содержит МПГ, в которых указанные МПГ количественно удерживают и элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, причем:

(i) первичную группу МПГ, содержащую по меньшей мере один из Pd и Pt, элюируют в первую очередь и,

(ii) вторичную группу МПГ, содержащую по меньшей мере один из Rh, Ru и Ir, элюируют второй.

В некоторых воплощениях способов элюирования и сбор фракций на стадии d и/или e регулируют для сбора по существу чистых фракций отдельных металлов из РЗЭ и/или МПГ.

В некоторых воплощениях фракции, содержащие группу РЗЭ, отдельные РЗЭ, группу МПГ или МПГ, собирают и концентрируют для извлечения элюента путем дистилляции, ионообмена, мембранной фильтрации, центрифугирования, экстракции растворителем, выпаривания, азеотропной дистилляции, жидкостно-жидкостной экстракции или их комбинации.

В некоторых воплощениях одну или более концентрированных фракций превращают в нерастворимые соли, оксиды металлов, которые индивидуально собирают и высушивают.

В некоторых воплощениях элюирование осуществляют под давлением от 50 до 100 бар (от 5 до 10 МПа).

В некоторых воплощениях водный раствор является кислотным.

В некоторых воплощениях количественно удерживаемые РЗЭ элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, чтобы сначала элюировать группу легких РЗЭ, в основном содержащую La, Pr и Nd, а затем группу SEG-РЗЭ, содержащую Sm, Eu и Gd, и группу тяжелых РЗЭ + Y, в основном содержащую Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y.

В некоторых воплощениях количественно удерживаемые МПГ элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, чтобы сначала элюировать первичную группу МПГ, содержащую Pd и Pt, а затем вторичную группу МПГ, содержащую Rh, Ru и Ir.

В некоторых воплощениях элюирование и сбор фракций регулируют с целью сбора по существу чистых фракций отдельных РЗЭ или МПГ.

В некоторых аспектах изобретение относится к способу промышленного разделения и очистки отдельных РЗЭ и/или МПГ из водного смешанного раствора РЗЭ и/или МПГ, в котором из входящего раствора, содержащего смешанные РЗЭ и/или МПГ:

(i) РЗЭ и/или МПГ сначала разделяют на подгруппы РЗЭ и МПГ способом, описанным в данном документе, и

(ii) одну или более подгрупп РЗЭ и/или МПГ после этого разделяют, как описано в данном документе.

Краткое описание чертежей

Основные изобретения

На фиг. 1 представлена диаграмма Парето стандартизованного эффекта, показывающая значимость экспериментальных переменных. Факторы выше контрольной линии 2,31 оказывают существенное влияние на отклик. Степень влияния пропорциональна длине соответствующих полос.

На фиг. 2 изображены поверхности отклика из факторного дизайна, показывающие влияние (а) размера пор и ультразвука, (b) размера пор и температуры, а также (с) температуры и ультразвука на плотность экстрагента неподвижной фазы.

На фиг. 3 представлена иллюстрация иммобилизации фосфорорганического соединения в качестве модельного экстрагента на пористой частице ОФ-диоксида кремния согласно изобретению.

Фиг. 4 представляет собой упрощенную схему, иллюстрирующую способ набивки экстракционной колонки в соответствии с изобретением.

Фиг. 5 представляет собой упрощенную блок-схему, иллюстрирующую способ согласно изобретению.

Лабораторные испытания

На фиг. 6 показан профиль элюирования более легких РЗЭ, полученных после элюирования различными неорганическими кислотами в аналогичных условиях с помощью экстракционной хроматографии.

На фиг. 7 показано время удерживания (R_t) РЗЭ, полученное после элюирования различными неорганическими кислотами в аналогичных условиях с помощью экстракционной хроматографии.

На фиг. 8 показано разделение (R_s) РЗЭ после элюирования различными кислотами в аналогичных условиях с использованием экстракционной хроматографии.

На фиг. 9 показан профиль элюирования РЗЭ, полученный с использованием экстракционных колонок с различной плотностью лигандов в аналогичных хроматографических условиях.

На фиг. 10 показана ширина пика (w) РЗЭ в зависимости от расхода элюента (u).

На фиг. 11 показано разделение (R_s) между соседними РЗЭ в зависимости от расхода элюента (u).

На фиг. 12 показана ширина пика (w) РЗЭ в зависимости от температуры (T).

На фиг. 13 показано разрешение (R_s) РЗЭ в зависимости от температуры (T).

На фиг. 14 представлена хроматограмма, иллюстрирующая формы пиков РЗЭ при высокой загрузке РЗЭ.

На фиг. 15 показано отделение МПГ как группы от сопутствующих основных металлов с помощью экстракционной колонки Аликват-336.

На фиг. 16 показано индивидуальное отделение Pd от других МПГ с помощью колонки для экстракции диоктилсульфидом (DOS).

На фиг. 17 показано индивидуальное отделение Rh от других металлов платиновой группы металлов с использованием экстракционной колонки с диэтилтриамином (ДЭТА).

Опытно-промышленные испытания

На фиг. 18 представлена хроматограмма, показывающая групповое разделение РЗЭ в результате опытно-промышленных испытаний с использованием экстракционной хроматографии.

На фиг. 19 представлена хроматограмма, показывающая индивидуальное разделение более легких РЗЭ в результате опытно-промышленных испытаний с использованием экстракционной хроматографии.

На фиг. 20 представлена хроматограмма, показывающая индивидуальное разделение SEG-РЗЭ в результате опытно-промышленных испытаний с использованием экстракционной хроматографии.

На фиг. 21 представлена хроматограмма, показывающая индивидуальное разделение тяжелых РЗЭ в результате опытно-промышленных испытаний с использованием экстракционной хроматографии.

На фиг. 22 представлена хроматограмма, показывающая индивидуальное разделение тяжелых РЗЭ + Y по результатам опытно-промышленных испытаний с использованием экстракционной хроматографии.

Подробное описание первого аспекта изобретения

В контексте настоящего описания все публикации, патентные заявки, патенты и другие ссылки, упомянутые в этом документе, если не указано иное, включены в данный документ посредством ссылки в полном объеме для всех целей, как если бы они были полностью изложены.

Если не определено иное, все технические и научные термины, используемые в данном документе, имеют то же значение, которое обычно понимают обычные специалисты в той области техники, к которой относится данное изобретение. В случае противоречий, данное описание, включая определения, будет иметь преимущественную силу.

Если не указано иное, товарные знаки указываются надстрочными буквами.

Если не указано иное, все проценты, части, соотношения и т. д. приведены по массе.

Если не указано иное, значения давления, выраженные в единицах фунтов на квадратный дюйм, являются манометрическими (избыточными), а значения давления, выраженные в единицах кПа, являются абсолютными. Однако разности давлений выражены как абсолютные (например, давление 1 на 25 фунтов на квадратный дюйм выше, чем давление 2).

Когда количество, концентрация или другое значение или параметр заданы в виде диапазона или списка верхних и нижних значений, это следует понимать как конкретное раскрытие всех диапазонов, образованных из любой пары любых верхних и нижних пределов диапазона, независимо от того, раскрыты ли диапазоны отдельно. Если в данном документе указан диапазон численных значений, если не указано иное, предполагается, что диапазон включает его конечные точки, а также все целые числа и дроби в пределах диапазона. Не предполагается, что объем данного раскрытия информации ограничен конкретными значениями, указанными при определении диапазона.

Когда использован термин «примерно», он используется для обозначения определенного эффекта или результата, который может быть получен в пределах определенного допуска, и специалист знает, как получить этот допуск. Когда термин «примерно» использован при описании значения или конечной точки диапазона, раскрытие информации следует понимать как включающее приведенное конкретное значение или конечную точку.

Используемые в данном документе термины «содержит», «содержащий», «включает», «включающий», «имеет», «имеющий» или любые другие их вариации предназначены для охвата неисключительного включения. Например, процесс, способ, изделие или устройство, которые включают список элементов, не обязательно ограничены

только этими элементами, но могут включать другие элементы, прямо не перечисленные или не присущие такому процессу, способу, изделию или устройству.

Переходная фраза «состоящий из» исключает любой элемент, стадию или ингредиент, не указанные в формуле изобретения, закрывая формулу изобретения от включения материалов, отличных от перечисленных, за исключением примесей, обычно связанных с ними. Когда фраза «состоит из» появляется в отличительной части пункта формулы изобретения, а не сразу после ограничительной части, она ограничивает только элемент, указанный в этом пункте; другие элементы не исключаются из формулы изобретения в целом.

Переходная фраза «по существу состоящий из» ограничивает объем пункта формулы изобретения указанными материалами или стадиями, а также теми, которые не оказывают существенного влияния на основную и новую характеристику (характеристики) заявленного изобретения. Пункт формулы изобретения с указанием «по существу состоящий из» занимает промежуточное положение между закрытым пунктом формулы изобретения, составленным в формате «состоящий из», и полностью открытым пунктом формулы изобретения, составленным в формате «включающий». Возможные добавки, как определено в данном документе, на уровне, подходящем для таких добавок, и незначительные примеси не исключаются из композиции термином «по существу состоящий из».

Кроме того, если прямо не указано иное, союзы «или» и «и/или» относятся к инклюзивному, а не исключительному понятию. Например, условие А или В, или А и/или В удовлетворяется любым из следующих условий: А истинно (или присутствует) и В ложно (или не присутствует), А ложно (или не присутствует), В истинно (или присутствует), и оба А и В истинны (или присутствуют).

Использование единственного числа для описания различных элементов и компонентов в данном документе предназначено только для удобства и для того, чтобы дать общее представление об изобретении. Это описание следует читать как включающее одно или по меньшей мере одно, и единственное число также включает множественное, если только не очевидно, что имеется в виду иное.

Определения

Под «редкоземельными элементами» подразумевается набор из семнадцати металлических элементов. К ним относятся: (i) пятнадцать элементов группы лантаноидов от атомов No 57 до 71 в Периодической таблице элементов, а именно: лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний

(Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb) и лютеций (Lu), и (ii) скандий (атомный номер 21) и иттрий (атомный номер 39).

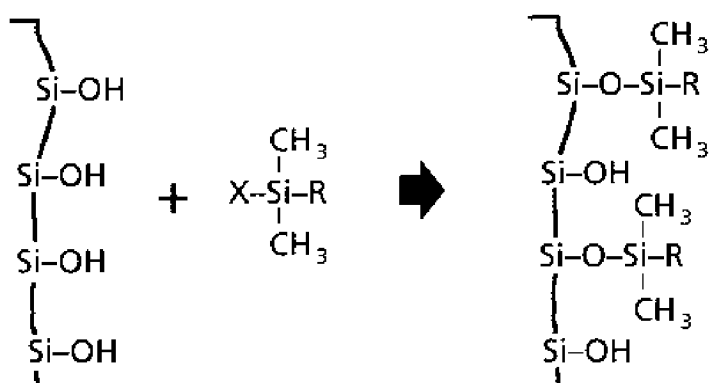
Под «металлами платиновой группы» подразумеваются шесть благородных драгоценных металлических элементов, а именно: платина, палладий, родий, рутений, иридий и осмий.

Под «размером пор» подразумевается медианный или средний размер пор материала носителя, который используют для приготовления неподвижной фазы.

Под термином «диоксид кремния с обращенной фазой» подразумевается неподвижная фаза, используемая в жидкостной хроматографии, которая содержит длинные углеродные цепи, связанные с частицами диоксида кремния, которые не имеют доминирующего полярного характера.

Под «плотностью экстрагента» подразумевается количество экстрагента, удерживаемое одним граммом твердого носителя, в данном случае частицей диоксида кремния с обращенной фазой.

Частицы диоксида кремния с обращенной фазой коммерчески доступны из различных источников и обычно используются в качестве неподвижной фазы в хроматографии, их получают путем модификации частиц диоксида кремния, имеющих полярную поверхность, путем связывания алкильных групп с их поверхностью следующим образом:



где R обычно представляет собой алкильную цепь с 4, 8 или 18 атомами C.

Такие модифицированные частицы диоксида кремния обычно используют для хроматографического разделения соединений, имеющих разное сродство к модифицированной неполярной поверхности частиц. Модифицированные частицы диоксида кремния могут быть также использованы для иммобилизации лигандов, имеющих неполярные концы, на этих модифицированных частицах посредством ван-дер-ваальсовых связей.

В соответствии с данным изобретением, производительность экстракционной колонки, то есть количество материала, очищенного за один хроматографический цикл, увеличивают путем увеличения количества экстрагента в экстракционной колонке. Последнее можно описать как плотность экстрагента, то есть количество экстрагента, удерживаемого граммом твердого носителя, в данном случае частицами диоксида кремния с обращенной фазой.

Ввиду своей гидрофильной или лиофобной природы нативные частицы диоксида кремния не удерживают экстрагенты, которые, как правило, являются гидрофобными. Полярную поверхность нативного материала диоксида кремния модифицируют и делают гидрофобной путем связывания углеводов (R) с ее поверхностью, как показано выше, где R обычно представляет собой алкильную цепь, состоящую из 4, 8 или 18 атомов C. Этот материал называют диоксидом кремния с обращенной фазой (ОФ) ввиду его неполярной поверхности, в отличие от природного диоксида кремния, который также известен как диоксид кремния с нормальной фазой (НФ).

В одном воплощении изобретение относится к разделению и очистке РЗЭ и/или МПГ с использованием экстракционной хроматографии. Хроматографические колонки подготавливают путем загрузки неподвижной фазой, представляющей собой диоксид кремния с обращенной фазой. ОФ-диоксид кремния согласно изобретению содержит экстрагенты, импрегнированные и иммобилизованные на его пористой поверхности. Пропитку выполняют под действием двух движущих сил: высокой температуры и обработки ультразвуком. В результате концентрация экстрагента в ОФ-диоксиде кремния значительно выше, что напрямую коррелирует с эффективностью разделения РЗЭ и/или МПГ. Первичный источник и вторичный источник РЗЭ и/или МПГ могут быть обработаны с помощью колонки и способа согласно изобретению.

В зависимости от конкретных применений, в настоящее время предпочтительными экстрагентами являются диалкилфосфорная кислота, такая как ди-(2-этилгексил)фосфонозная кислота (DHEHP); ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфонозная кислота (H[TMPeP]); и 2-этилгексил-2-этилгексилфосфонозная кислота (H[(EH)EHP]); аликват-336 $[N(CH_3)_4]$; диоктилсульфид $[S(CH_2)_2]$; и моно-2-этилгексильный эфир моно-2-этилгексилфосфонозной кислоты.

В одном воплощении экстрагенты включают один или более из ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в разбавленной $H_2SO_4/HCl/HNO_3$, 2-этилгексил-2-этилгексилфосфонозной кислоты, трибутилфосфата, ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (DЕНРА), 2-этилгексил-2-этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата, версатовой кислоты и/или версатовой кислоты 10.

В одном воплощении экстрагентами являются один или более из бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты, бис(2-этилгексил)фосфиновой кислоты, бис(2-этилгексил)фосфоновой кислоты, фенилфосфоновой кислоты, 2-этилгексилфосфоновой кислоты, моно-2-этилгексилового эфира и/или их солей.

В другом воплощении экстрагентами являются один или более из 2-этилгексилфосфоновой кислоты моно-2-этилгексилового эфира триалкилметиламмония или ди-2-этилгексилфосфорной кислоты триалкилметиламмония, 2-этилгексилфосфоновой кислоты моно-2-этилгексилового эфира триалкилметиламмония ([A336][P507]), ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, триалкилметиламмония ([A336][P204]) и/или катионов и анионов в четвертичном аммониевом ионном жидком экстрагенте, то есть моно-2-этилгексилфосфоновая кислота моно-2-этилгексильный эфир триалкилметиламмония и ди-2-этилгексилфосфорная кислота триалкилметиламмоний.

В одном воплощении экстрагентами являются один или более из ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (HDEHP), моно(2-этилгексил)2-этилгексилфосфоната (HEH/ENP), бис(2,4,4-триметилпентил)моногидрофосфиновой кислоты, октилфенилфосфата (OPAP), моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC88A) и возможно толуола, трибутилфосфата, ди-изоамилметилфосфоната, 7-(4-этил-1-метилоктил)-8-гидроксихинолина, ди-(2-этилгексил)фосфиновой кислоты, бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты, 8-гидроксихинолина, (2-этилгексил)фосфоновой кислоты и/или их смесей.

Такие экстрагирующие растворители описаны в US 9752212 и US 2015/0104361, которые полностью включены в данный документ посредством ссылки.

Частицы диоксида кремния с обращенной фазой (ОФ) коммерчески доступны из различных источников и обычно используются фармацевтической промышленностью в качестве неподвижной фазы в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии.

Для данного изобретения частицы диоксида кремния в обращенной фазе, которые могут быть использованы, имеют средний размер пор в диапазоне от примерно 50 Å до примерно 2000 Å. В одном воплощении средний размер пор представляет собой любое число, выбранное из следующих чисел, или число в диапазоне, определенном любыми двумя приведенными ниже числами, включая конечные точки такого диапазона, измеренные в Å: 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900 и 2000.

Для данного изобретения частицы диоксида кремния с обращенной фазой, которые могут быть использованы, имеют площадь поверхности в диапазоне от примерно 20 м²/г до

примерно 600 м²/г. В одном воплощении площадь поверхности представляет собой любое число, выбранное из следующих чисел, или число в диапазоне, определенном любыми двумя приведенными ниже числами, включая конечные точки такого диапазона, измеренные в м²/г:

20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 и 600.

В предпочтительном воплощении площадь поверхности находится в диапазоне от примерно 170 м²/г до примерно 560 м²/г.

Для данного изобретения пропитку экстрагентом диоксида кремния с обращенной фазой проводят при ультразвуковой обработке. В одном воплощении ультразвуковую обработку сочетают с повышенной температурой при пропитке. Ультразвуковая обработка может быть непрерывной или периодической. Она также может быть цикличной или выполняемой в случайном порядке. Выходная мощность ультразвука находится в диапазоне 0-100%. Иными словами, выходная мощность представляет собой любое число из приведенного ниже списка, включая число, которое находится в диапазоне, определяемом любыми двумя приведенными ниже числами, включая конечные точки такого диапазона, измеряемые в %:

0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100.

В предпочтительном воплощении выходная мощность находится в диапазоне 40-50%.

В одном воплощении температура пропитки находится в диапазоне от окружающей среды до 80°C. В другом воплощении температура представляет собой любое число из приведенных ниже, включая число, которое находится в диапазоне, определенном любыми двумя приведенными ниже числами, включая конечные точки такого диапазона, измеренные в °C:

20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 и 80.

В предпочтительном воплощении диапазон температур составляет от примерно 50°C до примерно 60°C

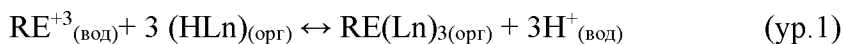
В одном воплощении для пропитки экстрагентом используют ультразвуковую обработку.

В другом воплощении используемый ультразвуковой диапазон частот находится в диапазоне от 20 кГц до примерно 100 кГц, и лучше всего работает диапазон частот от 40 кГц до 60 кГц.

В одном воплощении ультразвуковая частота находится в диапазоне от 20 кГц до 100 кГц. Иными словами, ультразвуковая частота — это любое число из приведенного ниже списка, включая число, которое находится в диапазоне, определяемом любыми двумя приведенными ниже числами, включая конечные точки такого диапазона, измеряемые в кГц:

20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 и 100.

При экстракционной хроматографии (ЭХ) органические соединения с комплексообразующими свойствами (экстрагенты) иммобилизируют на инертном твердом носителе и используют в качестве неподвижной фазы. Уравнение 1 (ур.1) показывает общую формулу, отвечающую за разделение РЗЭ посредством ЭХ, с использованием экстрагента (обозначенного как HLn) в качестве неподвижной фазы и неорганической кислоты в качестве элюента.



Экстрагент рассматривается как моно-ионизируемая молекула, и три молекулы связываются с одним катионом РЗЭ путем разрыва водородных связей и через атомы кислорода, ранее связанные обменивающимися протонами.

Константа (K) равновесия уравнения ур.1, которая также известна как постоянная стабильности комплекса металл-экстрагент, описывается уравнением 2 (ур.2).

$$K = [\text{RE}(\text{Ln})_{3(\text{орг})}] * [\text{H}^{+}]^3_{\text{вод}} / [\text{RE}^{3+}]_{\text{вод}} * [\text{HLn}]^3_{\text{орг}} \quad (\text{ур.2})$$

Отношение (D) распределения, которое является мерой распределения растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях, может быть рассчитан путем деления общей концентрации экстрагированного иона металла в органической фазе на общую концентрацию в водной фазе. В колоночной экстракционной хроматографии это то же самое, что отношение молярной концентрации иона металла в неподвижной фазе (то есть в экстрагенте, пропитывающем носитель) к молярной концентрации иона металла в подвижной фазе (кислотном элюенте).

$$D = [\text{RE}(\text{Ln})_{3(\text{орг})}] / [\text{RE}^{3+}]_{\text{вод}} \quad (\text{ур.3})$$

Деление уравнения 3 на уравнение 2 и перестановка дают уравнение 4

$$D = K * [\text{HLn}]_{3(\text{орг})} / [\text{H}^{+}]^3_{\text{вод}} \quad (\text{ур.4})$$

Отношение (D) распределения также может быть математически связано с определенными параметрами колонки, такими как объем удерживания (V_r) и объем неподвижной фазы (V_s), как показано в уравнении 5.

$$D = V_r / V_s \quad (\text{ур.5})$$

Предполагая, что объем удерживания (V_r) равен времени удерживания (t_R), и объединяя ур.5 с ур.4, получаем уравнение ур.6

$$tR/V_s = K * [HLn]_{орг}^3 / [H^+]_{вод}^3 \quad (ур.6)$$

Если взять логарифмическое значение уравнений, то после перегруппировки оно принимает вид

$$\log tR = 3 \log [HLn] - 3 \log [H^+] + \log V_s + K \quad (ур.7)$$

Уравнение 7 показывает, что время удерживания (tR), которое также известно как коэффициент емкости, имеет прямую зависимость третьего порядка от молярной концентрации экстрагента и прямую зависимость первого порядка от объема неподвижной фазы (V_s). Это ясно показывает, что чем больше количество экстрагента на колонке, тем больше емкость колонки с точки зрения пропускной способности или загрузки пробы, другими словами, больше производственная мощность.

Ранее были исследованы свойства при пропитке ОФ-диоксида кремния и предварительно заполненных колонок ВЭЖХ на основе методов периодической и проточной пропитки с использованием ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (HDEHP) и диоктилсульфида (DOS), которые обычно используют при разделении РЗЭ и экстракции МПП, соответственно, в качестве модельных экстрагентов.

Из предварительных экспериментов ранее было известно, что производительность экстракционной колонки (то есть плотность экстрагента на носителе из ОФ-диоксида кремния) в основном зависит от диффузии экстрагента в порах частиц пористого ОФ-диоксида кремния и природы материала ОФ-диоксида кремния, в частности, от размера пор и площади его поверхности.

Данное изобретение основано на дальнейших экспериментах, изучающих влияние размера пор (площади поверхности) частиц ОФ-диоксида кремния и движущих сил для усиления диффузии экстрагентов, таких как температура и ультразвук, на емкость неподвижной фазы (то есть плотность экстрагента).

Экспериментальный раздел

Экстрагенты и сыпучие материалы из диоксида кремния

Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (HDEHP) чистотой 99% была приобретена у Alfa Aesar® (Карлсруэ, Германия), а диоктилсульфид (DOS) чистотой 99% - у Sigma Aldrich (Германия). Suprapur 65% HNO₃ была приобретена у Merck® (Дармштадт, Германия). Одноэлементный стандартный раствор La в матрице HNO₃ получен от компании Teknolab A/S (Колботн, Норвегия). Везде использовали деионизированную воду, полученную из системы Millipore® Milli-Q. Сыпучие материалы из диоксида кремния с обращенной фазой Luna 15 µm, C18-100; и Юпитер 15 мкм, C18-300 (в дальнейшем называемые узкопористым и широкопористым соответственно) были поставлены компанией Phenomenex® (Торранс,

Калифорния, США). Характеристики частиц и связующей фазы сыпучих материалов из ОФ-диоксида кремния приведены в таблице 1.

Таблица 1: Характеристики частиц ОФ-диоксида кремния и чистого диоксида кремния, использованных в эксперименте

ОФ-диоксид кремния	Размер частиц	Размер пор	Площадь поверхности	Общий углерод	Покрытие поверхности
	(мкм)	(Å)	(м ² /г)	(%)	(мкмоль/г)
Узкопористый	12,6 ± 1,5	100 ± 10	400 ± 30	13,5 ± 0,7	5,0 ± 0,6
Широкопористый	12,3 ± 0,7	320 ± 40	170 ± 30	13,0 ± 0,7	5,1 ± 0,5

Оборудование

Система ВЭЖХ представляла собой Agilent® 1200 (США), состоящую из автоматического пробоотборника, системы с четвертичным насосом для подачи растворителя и вспомогательного изократического насоса. Микроволновый плазменный атомно-эмиссионный спектрометр (MP-AES) от Agilent®, США подключали к системе ВЭЖХ и использовали в качестве детектора. Для проведения ультразвуковых реакций использовали Fisher® Sonic Dismembrator Model 300 (Artek Systems Corporation, Farmingdale, NY, США).

Программное обеспечение и обработка данных

Для управления приборами, сбора данных и составления отчетов использовали программное обеспечение Chemstation (Agilent® Technologies, США). Для построения плана эксперимента и проведения статистического анализа использовали статистическое программное обеспечение MINITAB® версии 19 (MINITAB® Inc, США, 2019).

Экспериментальные переменные и параметры отклика

Производительность экстракционной колонки (то есть количество материала, очищаемого за один прогон) прямо связана с количеством экстрагента на неподвижной фазе, используемой для подготовки экстракционной колонки. Количество экстрагента на неподвижной фазе, в свою очередь, в основном зависит от диффузии экстрагента в поры частиц ОФ-диоксида кремния, используемого в качестве носителя. Таким образом, улучшая диффузию экстрагента в поры ОФ-диоксида кремния, можно повысить плотность экстрагента, тем самым максимизируя емкость экстракционной колонки. Таким образом, в данном изобретении в качестве экспериментальных переменных рассматривались размер

пор частиц ОФ-диоксида кремния и движущие силы диффузии, а именно высокая температура и ультразвук. Также было высказано предположение, что производительность экстракционной колонки может быть измерена через плотность экстрагента (то есть количество экстрагента, удерживаемого одним граммом носителя ОФ-диоксида кремния), рассматриваемую как параметр отклика, который может быть связан с экспериментальными переменными.

Планирование эксперимента

Из-за большого количества рассматриваемых экспериментальных переменных для оценки влияния экспериментальных переменных на параметр отклика (то есть плотность экстрагента) был использован многомерный подход с использованием двухуровневого факторного планирования (FD). Использование многомерного подхода, в отличие от одномерного, позволило получить комбинацию переменных, которая обеспечивала наилучший отклик при меньшем количестве экспериментов, а также могла обнаруживать и оценивать любое взаимодействие между экспериментальными факторами. Факторный план был построен с использованием статистического программного обеспечения Minitab-19, в котором экспериментальные переменные были испытаны на двух уровнях (верхнем и нижнем уровнях). Верхний и нижний пределы были установлены на основании результатов предварительных экспериментов и ограничений, установленных поставщиком материала ОФ-диоксида кремния, используемого в качестве носителя. Была выполнена комбинация из 8 экспериментов с дублированием, то есть всего 16 прогонов.

Методика проведения экспериментов

Исследование проводили в соответствии с указанным выше экспериментальным планом и описанной ниже методикой с использованием HDEHP в качестве модельного экстрагента. Ровно 2,2 грамма узкопористых или широкопористых частиц ОФ-диоксида кремния взвешивали и переносили в соответствующие круглодонные колбы объемом 100 мл каждая, содержащие 50 мл экстрагента HDEHP и магнитную мешалку. Следует отметить, что каждый набор реакций представлял собой комбинацию из 8 различных прогонов, и каждую реакцию проводили с дублированием, таким образом, всего 16 реакций.

Реакционная установка состояла из нагревательной пластины, на которой была установлена ультразвуковая водяная баня. Нагревательная пластина при необходимости подавала регулируемое тепло, а водяная баня поддерживала температуру и служила средой для ультразвука в течение времени реакции.

В качестве изучаемых движущих сил использовали температуру и ультразвук. Нижний предел температуры составлял комнатную температуру (примерно 20°C), а верхний предел был установлен на уровне 60°C. Последняя была на 10°C ниже максимальной рабочей температуры (то есть 70°C), которая можно использовать с материалом из ОФ-диоксида кремния в соответствии со спецификацией поставщика. Нижний предел для ультразвука составлял 0% (то есть без ультразвуковой обработки), а верхний предел был установлен на уровне 50% относительной выходной мощности. Более высокая частота ультразвука, более 50% относительной выходной мощности, была исключена, чтобы не повредить обращенную фазу материала из диоксида кремния. Колба была прикреплена к водяному холодильнику для охлаждения реакционных паров. Содержимое реакционной колбы перемешивали на самой низкой скорости, чтобы сохранить перемешивание и предотвратить повреждение поверхности диоксида кремния. Время реакции во всех случаях составляло 2 часа. Каждую из двух реакций с дублированием выполняли параллельно. По истечении времени реакции, где это применимо, прекращали нагревание, ультразвуковую обработку и/или перемешивание, и реакционному материалу давали отстояться и остыть до комнатной температуры.

Указанные выше препараты неподвижной фазы, то есть содержащие ровно 2,2 г, каждый из которых находился примерно в 50 мл рассматриваемого экстрагента, упаковывали в шестнадцать пустых стаканов из нержавеющей стали размером 15 см x 4,6 см с использованием традиционных методов для суспензии при высоком давлении. Рассматриваемый экстрагент, HDEHP или DOS, который использовали в качестве растворителя для реакции, также использовали в качестве растворителя для заполнения. После того, как заполнение было завершено, колонку промывали водой с расходом 5 мл/мин в течение не менее 2 часов для вытеснения из колонок любого слабосвязанного экстрагента.

Контрольная колонка также была заполнена в пустом стакане из нержавеющей стали размером 15 см x 4,6 см (того же размера, что и испытательные колонки) с использованием суспензии, содержащей ровно 2,2 грамма ОФ-диоксида кремния в 50 мл изопропанола с использованием обычного высокого давления. После заполнения колонку промывали обильным количеством воды с расходом 5 мл/мин с использованием установки ВЭЖХ для вымывания растворителя - изопропанола. Контрольная колонка была необходима для определения объема пустот и сравнения удерживающих свойств РЗЭ в немодифицированной ОФ колонке и колонке, заполненной неподвижными фазами, приготовленными в соответствии с изобретением.

Результаты и обсуждение

Расчет (определение емкости)

Емкость экстракционных колонок, заполненных неподвижными фазами, приготовленными по описанной выше методике, оценивали по сорбции La^{3+} (то есть наименее удерживаемого иона РЗЭ с НДЕНП) методом фронтальной хроматографии в режиме on-line с использованием установки ВЭЖХ. Перед определением емкости испытательные колонки предварительно кондиционировали 0,01 М HNO_3 в количестве четырех объемов колонок. Раствор 5 мМ La в 0,01 М HNO_3 прокачивали через предварительно подготовленные испытательные колонки с постоянным расходом 1 мл/мин до проскока металла. Сигнал от стоков колонки непрерывно контролировали, а кривые проскока регистрировали с помощью детектора многоточечной оптической эмиссионной спектроскопии (MP-OES) на длине волны эмиссионной линии 399,575 нм.

Объемы проскока (V_b) испытательных экстракционных колонок определяют с использованием соответствующего времени проскока (в мин) путем умножения на расход в (мл/мин), как показано в уравнении 8.

$$V_b \text{ (мл)} = T_b \text{ (мин)} \times u \text{ (мл/мин)} \quad (\text{ур. 8})$$

Объем пустот (V_0) экстракционных колонок оценивали за время выхода неудерживаемого компонента t_0 (мин), полученное при элюировании La через контрольную колонку с 3 М HNO_3 в качестве подвижной фазы при расходе 1 мл/мин с использованием уравнения 9. Концентрация подвижной фазы (то есть 3 М раствора HNO_3) была достаточно сильной, чтобы обеспечить любое удерживание ионов La в контрольной колонке, которая была заполнена немодифицированным ОФ-диоксидом кремния. Мертвый объем был определен равным 1 мл и был использован для всех испытательных колонок.

$$V_0 \text{ (мл)} = T_0 \text{ (мин)} \times u \text{ (мл/мин)} \quad (\text{ур.9})$$

Емкости испытательных экстракционных колонок (в мг-экв. La^{3+}) рассчитывали с использованием соответствующих объемов проскока и объема пустот и концентрации La в исследуемом растворе, как описано в уравнении 10.

$$\text{Емкость экстракционной колонки (мг-экв)} = [V_b - V_0] \times C_0 \times n \quad (\text{ур.10})$$

где: V_b – объем проскока в мл; V_0 – объем пустот в мл; C_0 – концентрация La^{3+} в ммоль/мл и n — заряд La^{+3} .

Статистическая оценка

Модельная матрица факторного плана, состоящая из набора экспериментальных условий в двух параллельных анализах, представлена в таблице 2. Модель была подобрана с учетом плотностей экстрагентов, полученных с использованием уравнений 1-3, в качестве

соответствующих значений отклика. Подобранную модель использовали для создания диапазонов статистических откликов для оценки влияния экспериментальных переменных (то есть размера пор ОФ-диоксида кремния, высокой температуры и ультразвука) на отклик (то есть плотность экстрагента, используемую в качестве меры емкости неподвижных фаз). Была построена диаграмма Парето для оценки значимости влияния экспериментальных переменных на отклик (фиг. 1). С помощью модели также были получены поверхности отклика, которые использовали для определения условий максимальной плотности экстрагента в исследуемой области (фиг. 2).

Таблица 2. Матрица модели факторного плана и соответствующие значения отклика

Опыт	Размер пор		Температура		Ультразвук		Плотность экстрагента
	Узкий	300 Å	Низкая	20°C	Нет	0%	
1	Узкий	100 Å	Низкая	20°C	Нет	0%	12 ммоль/г
2	Широкий	300 Å	Низкая	20°C	Нет	0%	22 ммоль/г
3	Узкий	100 Å	Высокая	60°C	Нет	0%	52 ммоль/г
4	Широкий	300 Å	Высокая	60°C	Нет	0%	28 ммоль/г
5	Узкий	100 Å	Низкая	20°C	Да	50%	58 ммоль/г
6	Широкий	300 Å	Низкая	20°C	Да	50%	30 ммоль/г
7	Узкий	100 Å	Высокая	60°C	Да	50%	92 ммоль/г
8	Широкий	300 Å	Высокая	60°C	Да	50%	49 ммоль/г
9	Узкий	100 Å	Низкая	20°C	Нет	0%	11 ммоль/г
10	Широкий	300 Å	Низкая	20°C	Нет	0%	21 ммоль/г
11	Узкий	100 Å	Высокая	60°C	Нет	0%	51 ммоль/г
12	Широкий	300 Å	Высокая	60°C	Нет	0%	29 ммоль/г
13	Узкий	100 Å	Низкая	20°C	Да	50%	56 ммоль/г
14	Широкий	300 Å	Низкая	20°C	Да	50%	30 ммоль/г
15	Узкий	100 Å	Высокая	60°C	Да	50%	90 ммоль/г
16	Широкий	300 Å	Высокая	60°C	Да	50%	50 ммоль/г

Как видно на диаграмме Парето (фиг. 1), все исследованные экспериментальные параметры (то есть размер пор, температура и ультразвук) показали значительное влияние на плотность экстрагента в неподвижной фазе. Однако, как видно из длины соответствующих столбцов на графике, некоторые параметры более важны, чем другие, как описано ниже.

Изобретение также относится к способу пропитки экстрагента с использованием температуры и ультразвука. Как видно из значений отклика (то есть плотностей экстрагента) в таблице 2 и из поверхностных графиков на фиг. 2, наибольшая плотность экстрагента (48,5 ммоль/г) была достигнута при использовании узкопористого ОФ-диоксида кремния и при применении ультразвука и высокой температуры в качестве движущих сил пропитки. Напротив, самая низкая плотность экстрагента (5 ммоль/г) была зарегистрирована при использовании узкопористого ОФ-диоксида кремния и без приложения каких-либо движущих сил. Наблюдаемая разница в плотности экстрагента при использовании точно такого же носителя (узкопористого ОФ-диоксида кремния), за исключением движущих сил пропитки, то есть высокой температуры и ультразвука, огромна, то есть составляет около 750%. По-видимому, и вне связи с теорией, применение движущих сил усиливает диффузию экстрагента в узкие поры ОФ-диоксида кремния и доступ ко всем или большинству возможных участков связывания, что, в свою очередь, приводит к более высокой плотности экстрагента.

Иными словами, изобретение относится к узкопористому диоксиду кремния с обращенной фазой или широкопористому диоксиду кремния с обращенной фазой, смеси узкопористого и широкопористого диоксида кремния с обращенной фазой; распределению диоксида кремния с обращенной фазой, например, мономодальному, бимодальному или тримодальному распределению по размеру пор диоксида кремния с обращенной фазой, где пропитку экстрагентом проводят при температуре от температуры окружающей среды до температуры выше окружающей среды и при ультразвуковой обработке, описанной в других местах данного описания как ультразвук. В частности, неподвижная фаза, полученная в соответствии с описанием в данном документе, демонстрирует удивительное и многократное улучшение плотности экстрагента и, соответственно, очистки и/или разделения РЗЭ и/или МПГ с использованием экстракционной хроматографии по сравнению с уровнем техники, что может быть использовано для разделения и очистки в лабораторных и промышленных масштабах. В частности, даже в диапазоне узких пор, где пропитка экстрагентом была проблемой, данное изобретение решает эту проблему и демонстрирует значительное улучшение пропитки и плотности экстрагентов.

За исключением размера пор, при приложении обеих или одной из движущих сил плотность экстрагента показала прямую корреляцию с площадью поверхности рассматриваемого ОФ-диоксида кремния. При использовании точно таких же условий, в которых в качестве движущих сил использовали как высокую температуру и ультразвук, так и только высокую температуру или только ультразвук, было обнаружено, что плотность экстрагента для узкопористого ОФ-диоксида кремния примерно в два раза выше, чем для

широкопористого ОФ-диоксида кремния (таблица 2). Как показано в таблице 1, площадь поверхности узкопористого ОФ-диоксида кремния чуть более чем в два раза превышает площадь поверхности широкопористого ОФ-диоксида кремния.

С другой стороны, при отсутствии движущих сил в процессе пропитки было обнаружено, что плотность экстрагента для широкопористого ОФ-диоксида кремния (22 ммоль/г) намного выше по сравнению с узкопористым ОФ-диоксидом кремния (всего 12 ммоль/г), несмотря на то, что площадь поверхности составляет менее половины. Наблюдаемое явление может быть связано с относительно лучшей диффузией экстрагента в более крупные поры широкопористого ОФ-диоксида кремния, в отличие от гораздо меньших пор узкопористого ОФ-диоксида кремния в отсутствие движущих сил.

Обе исследованные движущие силы, то есть ультразвук и высокая температура, по отдельности и в сочетании, по-видимому, играют ключевую роль в усилении диффузии экстрагента в порах ОФ-диоксида кремния и значительном увеличении в нем плотности экстрагента, что, в свою очередь, улучшает производительность экстракционных колонок. Эффект особенно велик для узкопористого ОФ-диоксида кремния, который имеет площадь поверхности более чем в два раза больше по сравнению с широкопористым ОФ-диоксидом кремния. Независимо от размера пор ОФ-диоксида кремния, когда используют только одну из движущих сил, ультразвук дает несколько лучший результат по сравнению с высокой температурой. Условия пропитки показали наибольшую плотность экстрагента в следующем порядке.

Узкопористый ОФ-диоксид кремния, высокая температура, ультразвук >>> узкопористый ОФ-диоксид кремния, ультразвук >> узкопористый ОФ-диоксид кремния, высокая температура >> широкопористый ОФ-диоксид кремния, ультразвук, высокая температура > широкопористый ОФ-диоксид кремния, ультразвук > широкопористый ОФ-диоксид кремния, высокая температура > широкопористый ОФ-диоксид кремния, без движущей силы > узкопористый ОФ-диоксид кремния, без движущей силы.

Иными словами, данное изобретение предоставляет ряд вариантов выбора для достижения требуемой плотности экстрагента.

В одном воплощении экстракционная колонка содержит по меньшей мере один материал из следующих:

(1) узкопористый ОФ-диоксид кремния, обработанный высокой температурой и ультразвуком;

(2) узкопористый ОФ-диоксид кремния, обработанный ультразвуком;

(3) узкопористый ОФ-диоксид кремния, обработанный высокой температурой;

(4) широкопористый ОФ-диоксид кремния, обработанный ультразвуком и высокой температурой;

(5) широкопористый ОФ-диоксид кремния, обработанный ультразвуком;

(6) широкопористый ОФ-диоксид кремния, обработанный высокой температурой; и возможно,

(7) сочетание из двух или более вышеперечисленных вариантов.

В другом воплощении изобретение, описанное выше, дополнительно включает (а) широкопористый ОФ-диоксид кремния, без обработки движущей силой пропитки, и/или (b) узкопористый ОФ-диоксид кремния, без обработки движущей силой пропитки.

В настоящее время в уровне техники в процессе пропитки не прилагают никакой движущей силы. Как видно из таблицы 2 и как обсуждалось выше, при отсутствии движущих сил в процессе пропитки широкопористый ОФ-диоксид кремния обеспечивает лучшую плотность экстрагента (примерно на 100% выше) по сравнению с узкопористым ОФ-диоксидом кремния, несмотря на то, что он имеет только половину площади поверхности. Использование высокой температуры и ультразвука в качестве движущих сил пропитки согласно изобретению привело к существенному улучшению плотности экстрагента как для широкопористого, так и для узкопористого ОФ-диоксида кремния, которое составляет примерно 227% и 750%, соответственно. Улучшение согласно изобретению по сравнению с максимальной плотностью экстрагента, достигнутой с помощью существующего способа пропитки, составляет примерно 410%. Улучшение плотности экстрагента, и таким образом, производительности экстракционной колонки, достигнутое в соответствии с изобретением, является значительным и может полностью изменить ситуацию, позволяя методам экстракционной хроматографии и твердофазной экстракции конкурировать или улучшать экстракцию растворителем, используемую в настоящее время в промышленности для разделения и очистки РЗЭ и МПГ. Насколько известно изобретателю, это никогда раньше не было опробовано и не сообщалось.

Основные выводы

Присущие экстракционной хроматографии ограничения, заключающиеся в низкой емкости неподвижных фаз и очень высокой стоимости, связанной с подготовкой экстракционных колонок, ограничивают ее применение для разделения и очистки ионов металлов в промышленных масштабах, несмотря на многие привлекательные особенности, включая простоту, скорость и экологичность.

Данное изобретение существенно улучшает емкость неподвижных фаз, используемых в экстракционной хроматографии, и упрощает методику подготовки

экстракционных колонок, тем самым устраняя присущие способу ограничения для крупномасштабного производства ионов металлов, в частности ионов РЗЭ и МПГ.

Емкость неподвижной фазы измеряется количеством материала, которое может быть загружено и очищено за один хроматографический прогон. Количество материала, которое может быть загружено в неподвижную фазу, находится в прямой зависимости от количества экстрагента в неподвижной фазе, и чем больше количество экстрагента, тем больше емкость [15]. Следовательно, емкость неподвижной фазы может быть количественно определена по количеству экстрагента, присутствующего на грамм неподвижной фазы, или плотности экстрагента.

Было исследовано влияние различных параметров ОФ-диоксида кремния, используемого в качестве твердого носителя неподвижной фазы, и различных условий процесса пропитки, используемого для иммобилизации экстрагента на твердом носителе, на плотность экстрагента, что привело к данному изобретению.

В одном воплощении изобретения результат, достигнутый в соответствии с изобретением, привел к увеличению плотности экстрагента (то есть емкости неподвижных фаз) на 400-700% в зависимости от типа используемого ОФ-диоксида кремния. Улучшение емкости неподвижной фазы, достигнутое в соответствии с изобретением, является значительным и эффективно устраняет присущие экстракционной хроматографии ограничения и чрезвычайно высокие затраты, связанные с подготовкой экстракционных колонок. Результатом также может стать переломный момент в крупномасштабном производстве РЗЭ и МПГ благодаря внедрению экстракционной хроматографии в качестве экологичного и экономически эффективного метода, альтернативного технически неэффективным и/или экологически неблагоприятным современным методам жидкостной экстракции и ионообменной хроматографии.

Подробное описание второго аспекта изобретения

В соответствии с данным изобретением, РЗЭ и/или МПГ разделяют с помощью экстракционной хроматографии, где экстракционные колонки содержат органические соединения со свойствами комплексообразования (то есть экстрагенты), физически пропитывающие твердый носитель, который может удерживать РЗЭ и/или МПГ путем образования комплексов с разными константами стабильности с ионами РЗЭ или ионами МПГ. РЗЭ и/или МПГ, удерживаемые экстракционной колонкой, после этого элюируют с помощью неорганической кислоты в виде элюента с возрастающей концентрацией кислоты и/или расходом в подвижной фазе.

В соответствии с одним из воплощений изобретения, экстракционную колонку подготавливают уникальным способом путем физического пропитывания соответствующим экстрагентом частиц ОФ-диоксида кремния с узкими порами или большой площадью поверхности. На фиг. 1 показана принципиальная схема, иллюстрирующая механизм физической пропитки с использованием ОФ-диоксида кремния в качестве твердого носителя и НДЕНР в качестве модельного экстрагента.

Экстракционные колонки заполняют порционно суспензией заполняющего состава, который состоит из ОФ-диоксида кремния, на котором иммобилизован экстрагент, и соответствующего органического растворителя, предпочтительно самого экстрагента в качестве заполняющего растворителя. На фиг. 4 показан процесс заполнения экстракционной колонки.

Водный раствор смешанных солей РЗЭ, кроме Се, или водный раствор смешанных солей МПГ, загружают в соответствующие экстракционные колонки.

Ионы РЗЭ или комплексы МПГ элюируют из загруженной колонки с использованием водного раствора неорганических кислот в изократическом режиме, режимах линейного градиента и/или ступенчатого градиентного элюирования и/или в режиме градиента расхода элюента.

Элюированные фракции затем концентрируют с помощью методов дистилляции, ионного обмена и/или фильтрующей мембранной фильтрации для получения более концентрированных фракций отдельных РЗЭ или МПГ и/или их групп, а также для извлечения и повторного использования элюента. Другие методы разделения, такие как азеотропная дистилляция, центрифугирование, выпаривание, жидкостно-жидкостная экстракция и т.д., также могут быть использованы для извлечения и повторного использования элюента.

В ходе работы над изобретением было установлено, что один из РЗЭ, а именно церий (Се), по-разному реагирует с исследуемыми комплексообразующими агентами. Согласно полученным данным, Се, по-видимому, окисляется до более высокой степени окисления +4 в присутствии фосфорорганических экстрагентов и образует очень устойчивые комплексы, которые не могут быть элюированы из рассматриваемой экстракционной колонки неорганическими кислотами максимальных концентраций. Следовательно, предпочтительно удалять Се гидрometаллургическими методами из поступающих смесей РЗЭ до хроматографической стадии и использовать в качестве исходного материала смеси РЗЭ без Се.

Несмотря на то, что все РЗЭ или все МПГ можно разделить за одну хроматографическую стадию, для промышленного процесса разделения предпочтительно

сначала разделять поступающую смесь РЗЭ или МПГ на несколько подгрупп, а затем выполнять второе хроматографическое разделение, при котором группы РЗЭ или МПГ далее разделяют на отдельные РЗЭ или МПГ.

На фиг. 5 показана типичная схема процесса согласно изобретению, в котором концентраты РЗЭ или МПГ, содержащие материалы, полученные из коммерческих источников, вводят в виде водного исходного раствора после минерализации в соответствующей кислоте. Выбор кислоты для минерализации зависит от химического состава РЗЭ или МПГ, а также от соображений безопасности и стоимости. В настоящее время предполагается, что предпочтительными кислотами для РЗЭ являются такие неорганические кислоты, как соляная кислота, серная кислота, азотная кислота или фосфорная кислота. Таким образом, соли РЗЭ предпочтительно представляют собой хлориды, сульфаты, нитраты или фосфаты. Также предполагается, что предпочтительными кислотами для МПГ являются соляная кислота или царская водка (то есть смесь HCl/HNO_3 3:1 об./об.). Следовательно, МПГ предпочтительно находятся в форме их анионных хлор-комплексов.

Специалисту, однако, понятно из содержания данного описания, что можно использовать даже и другие кислоты/соли. Специалисту также известно, как при необходимости превращать одну соль РЗЭ в другую.

Для РЗЭ материал, подлежащий отделению, представлен в виде концентрата РЗЭ, в основном состоящего из солей или оксидов РЗЭ. Соли или оксиды РЗЭ сначала растворяют в выбранной неорганической кислоте. После этого выполняют дальнейшую стадию подготовки сырья, на которой из смеси РЗЭ удаляют проблемный церий (Ce), как описано выше. Для упрощения описания изобретение будет описано с использованием нитратной соли РЗЭ и азотной кислоты. Специалисту понятно, что процесс с использованием других кислот является таким же, как и при использовании азотной кислоты/нитратов.

Обедненную Ce нитратную соль РЗЭ вводят в систему исходного раствора, содержащую один или более резервуаров для смешивания и резервуар 10 для исходного раствора. Нитраты РЗЭ растворяют в растворе водной азотной кислоты (HNO_3) с концентрацией примерно от 1- до 1,5-молярной с получением концентрации РЗЭ от примерно 1 до 100 мг/л, например, примерно 50 мг/л, и вводят в резервуар 10 подачи жидкости.

Для МПГ материал, подлежащий разделению, представлен в виде МПГ-содержащего минерала и отходов вторичных материалов, в том числе устаревших электронных отходов, отработанных автомобильных каталитических нейтрализаторов, отработанных аккумуляторов, использованных электрических ламп, жаропрочных сплавов,

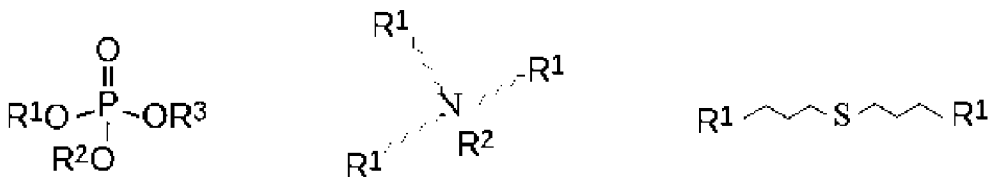
лома ювелирных изделий и промышленных отходов, таких как гальванические растворы и шлам. Материалы, содержащие МПГ, сначала растворяют в выбранной среде, как описано ниже.

Из-за их благородной природы МПГ часто растворяют и стабилизируют в растворе путем комплексообразования с соответствующими лигандами. Известно, что МПГ образуют ряд комплексов с множеством различных лигандов. С технической и коммерческой точки зрения, хлоридная система является наиболее экономически эффективной и широко используемой средой, в которой все МПГ могут быть переведены в раствор и сконцентрированы. Соответственно, в данном описании изобретение будет описано с использованием хлорокомплексов МПГ и царской водки (то есть смеси HCl/HNO_3 3:1 об./об.) в качестве комплексообразующей среды. Специалисту понятно, что процесс с использованием других комплексообразующих лигандов является таким же, как и при использовании царской водки.

Смешанный раствор хлорного комплекса МПГ с концентрацией МПГ от примерно 1 до 100 мг/л, например, примерно 50 мг/л, вводят в один или более резервуаров 10' для исходного раствора.

Водный раствор РЗЭ-нитрата в резервуаре 10 для исходного раствора затем вводят в установку 11 группового разделения через загрузочную линию 12. Аналогичным образом, раствор хлорного комплекса МПГ в резервуаре 10' для исходного раствора затем подают в установку 11' группового разделения через загрузочную линию 12'.

Установка группового разделения содержит одну или более установок жидкостной хроматографии, содержащих экстракционные колонки высокого давления большого объема для РЗЭ и МПГ, соответственно, где экстракционные колонки содержат соответствующие экстрагенты, химически связанные с необработанными частицами диоксида кремния. Экстрагенты с комплексообразующими свойствами с ионами РЗЭ предпочтительно представляют собой фосфорорганические соединения, а экстрагенты МПГ представляют собой органические соединения с аминными или серными функциональными группами общих формул, приведенных ниже:



где R^3 является H или C1-C4 алкилом, а R^1 и R^2 независимо друг от друга являются липофильными углеводородными группами или модифицированными углеводородами, такими как алкильные, арильные, или сложноэфирными группами, например, имеющими

от 6 до 20 атомов углерода. В настоящее время предпочтительными комплексообразователями являются ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (HDEHP), ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (H[TMPeP]) и 2-этилгексил,2-этилгексилфосфоновая кислота (H[(EH)ENP]), аликват-336 $[N(CH_3)_4]$, диоктилсульфид $[S(CH_2)_2]$. Список других экстрагентов приведен в других частях данного описания.

Твердый носитель, на котором иммобилизован выбранный экстрагент, предпочтительно представляет собой частицу пористого ОФ-диоксида кремния и может представлять собой любой удобный твердый материал, пригодный для жидкостной хроматографии. В настоящее время предпочтительным твердым носителем является пористый ОФ-диоксид кремния с узкими порами или большой площадью поверхности, имеющий размер частиц от 5 до 45 мкм и размер пор от 60 до 100 Å.

Вышеуказанный ОФ-диоксид кремния может быть модифицирован путем физической иммобилизации желаемого типа экстрагента, описанного здесь со ссылкой на HDEHP, (H[TMPeP]), (H[(EH)ENP]), аликват-336 $[N(CH_3)_4]$, диоктилсульфид $[S(CH_2)_2]$. Предполагается, что экстрагент физически связан (например, с помощью некоторой формы физико-химической связи или, например, ван-дер-ваальсового взаимодействия) с пористым ОФ-диоксидом кремния путем связывания между группами С на R^1 и R^2 экстрагента и алкильными группами ОФ-диоксида кремния. Типы и различное количество экстрагентов в экстракционной колонке обеспечивают различную удерживающую способность, тем самым различную загрузочную способность для различных ионов РЗЭ и/или МПГ. Специалист легко определит, какой тип экстрагента и какое его количество подходит для предполагаемого разделения и очистки РЗЭ или МПГ.

Экстракционные колонки для разделения РЗЭ и/или МПГ обычно имеют внутренний диаметр 600-1200 см и длину слоя 25-50 см. Указанные границы, однако, могут быть превышены, не выходя за пределы объема охраны данного изобретения.

Установка разделения групп РЗЭ или установка разделения групп МПГ предпочтительно содержит более одной экстракционных хроматографических колонок, как описано выше. Колонки предпочтительно расположены параллельно, и каждая из них работает в периодическом режиме. Параллельно расположенные колонки могут работать последовательно, чтобы обеспечить полунепрерывный процесс.

Заданный объем/концентрацию исходного раствора, содержащего обедненные Се смешанные РЗЭ из резервуара 10, загружают в экстракционную колонку 11. Аналогичным образом, смешанный раствор хлорного комплекса МПГ из резервуара 10' загружают в экстракционную колонку 11'. Концентрацию кислоты в подаваемых растворах РЗЭ или МПГ поддерживают на том же уровне, что и начальная концентрация кислоты в элюенте, а

заданный объем/концентрацию исходных растворов рассчитывают так, чтобы она была значительно ниже теоретической емкости соответствующих колонок (то есть количества экстрагента в колонке) для обеспечения количественного удерживания.

После загрузки РЗЭ или МПГ элюируют из соответствующей экстракционной колонки соответствующей элюирующей кислотой и с соответствующей концентрацией элюирующей кислоты из системы 20 смешивания элюентов для РЗЭ или системы смешивания элюентов для МПГ. Система смешивания элюентов РЗЭ и система смешивания элюентов МПГ способны смешивать поступающие потоки воды, концентрированной кислоты и рециркулируемой кислоты различных концентраций для получения требуемой концентрации элюента, как описано ниже.

Разделение подгрупп РЗЭ или подгрупп МПГ обычно осуществляют с помощью режимов элюирования с линейным и/или ступенчатым градиентом концентрации и/или режима элюирования с градиентом потока элюента.

Рабочее давление в экстракционной колонке зависит, в частности, от расчетного давления в трубе колонки, размера частиц материала инертного твердого носителя, плотности заполнения и длины слоя экстракционной колонки. В данном изобретении рабочее давление в экстракционной колонке во время элюирования РЗЭ обычно составляет от 50 до 100 бар (от 5 до 10 МПа).

Экстракционные колонки обычно работают при температуре окружающей среды, но могут также работать при более высоких температурах, таких как от 20 до 60°C. Предпочтительная температура экстракционной колонки в соответствии с изобретением составляет 60°C.

Величины времени удерживания отдельных РЗЭ или МПГ очень стабильны и воспроизводимы от одного хроматографического прогона к другому, при условии, что концентрация элюирующей кислоты, градиент элюирования и расход элюента остаются постоянными. Таким образом, отдельные фракции РЗЭ или МПГ могут быть собраны на основе времени удерживания. Тем не менее, времена удерживания предпочтительно проверять на регулярной основе с помощью металл-специфичных детекторов, таких как микроволновая плазменно-эмиссионная спектрометрия (MP-AES). Отведенную тонкую струю элюата, выходящего из экстракционной колонки, подают в детектор MP-AES, который способен качественно идентифицировать отдельные ионы РЗЭ или МПГ.

Отделенные подгруппы РЗЭ или подгруппы МПГ собирают в специальные резервуары, соответственно, для дальнейшей переработки.

Затем подготавливают (предварительно кондиционируют) соответствующие экстракционные колонки для следующего цикла путем промывки соответствующим

раствором элюирующей кислоты, имеющим примерно ту же концентрацию кислоты, что и исходный раствор, содержащий смесь РЗЭ или МПГ.

Элюированные подгруппы РЗЭ или подгруппы МПГ из экстракционной колонки, соответственно, существенно разбавлены по сравнению с подгруппами исходных растворов, загруженных в соответствующие экстракционные колонки. Таким образом, элюированные подгруппы РЗЭ или подгруппы МПГ предпочтительно концентрируют в установке для концентрирования и извлечения элюента, соответственно, как для извлечения и рециркуляции кислоты, так и для получения более концентрированной фракции для дальнейшей обработки.

Повышение концентрации подгрупп РЗЭ или подгрупп фракций МПГ можно осуществлять различными способами, в том числе путем дистилляции, ионообменного улавливания или с использованием фильтрующей мембраны, или их сочетания. Специалисту понятно, что каждую из отделенных фракций РЗЭ или фракций МПГ концентрируют отдельно, и что фракции могут быть концентрированы различными методами.

Независимо от метода, используемого для повышения концентрации, концентрированные подгруппы фракций РЗЭ или подгруппы фракций МПГ собирают в резервуарах для фракций 41, 42 и 43 или 41', 42' и 43', соответственно. Концентрированные фракции РЗЭ или фракции МПГ могут подвергаться дальнейшей обработке на тех же установках, или одна или более фракций могут быть превращены в другие соли, такие как карбонаты, или соответствующие металлы для отстаивания, сушки и, наконец, продажи в качестве конечного продукта.

Предпочтительно концентрация РЗЭ подгрупп фракций РЗЭ или концентрация МПГ подгрупп фракций МПГ после повышения концентрации составляет от 50 до 100 г РЗЭ/л азотной кислоты или от 50 до 100 г МПГ/л соляной кислоты, независимо от используемого метода повышения концентрации.

Групповые разделенные и дополнительно концентрированные фракции РЗЭ в резервуарах 41, 42, 43 или групповые разделенные и дополнительно концентрированные фракции МПГ в резервуарах 41', 42', 43' затем вводят в однокомпонентную сепарационную установку 50 или однокомпонентную сепарационную установку 50', соответственно. Однокомпонентная сепарационная установка 50 для РЗЭ или однокомпонентная сепарирующая установка 50' для МПГ содержит одну или более параллельных или последовательно расположенных экстракционных колонок для каждой из фракций из резервуаров 41, 42, 43 или резервуаров 41', 42', 43', соответственно. Индивидуальное разделение РЗЭ или МПГ может быть выполнено с использованием одних и тех же

экстракционных колонок, соответственно, а также с использованием того же диапазона эксплуатационных параметров, описанных со ссылкой на установку 11 или установку 11' группового разделения, соответственно.

Загрузка экстракционных колонок в однокомпонентной сепарационной установке 50 РЗЭ или в однокомпонентной сепарационной установке 50' МПГ соответствует загрузке экстракционных колонок в установке 11 или установке 11', соответственно. Элюирующую кислоту для элюирования отдельных РЗЭ из экстракционной колонки 50 смешивают в смесительной установке 20 для элюента и вводят через линию 51 элюента. Аналогичным образом, элюирующую кислоту для элюирования отдельных МПГ из экстракционной колонки 50' смешивают в смесительной установке 20' для элюента и вводят через линию 51' элюента.

Элюирование отдельных РЗЭ или МПГ из загруженных соответствующих экстракционных колонок проводят путем изменения концентрации соответствующей элюирующей кислоты с использованием ступенчатых или линейных режимов градиента концентрации, или режима градиента потока, или их сочетания. Времена удерживания для заданных концентраций кислот воспроизводимы. Детектирование с помощью МР-AES или соответствующие измерения тонкого потока элюата используют для различения пиков отдельных РЗЭ или МПГ, соответственно.

Смеси компонентов РЗЭ или МПГ, предназначенные для складирования и последующего разделения, собирают в отдельных резервуарах 62 или 62' для элюата, соответственно. Несмотря на то, что на фиг. 5 проиллюстрированы лишь некоторые из резервуаров элюата, специалисту понятно, что для каждого отдельного РЗЭ или МПГ, представляющего интерес, будет один резервуар.

Специалисту также понятно, что уровень чистоты любой из отдельных фракций РЗЭ или отдельных фракций МПГ можно контролировать, регулируя степень перекрытия пиков, чтобы получить фракции с чистотой в соответствии со спецификацией конкретного заказчика. Сбор фракций узких пиков приведет к чрезвычайно высокой чистоте отдельных РЗЭ или отдельных МПГ, например, чистоте 99% или выше. В случае как РЗЭ, так и МПГ, для областей применения с более низкими требованиями к чистоте, можно получить более широкую фракцию, допускающую некоторое перекрытие со смежными фракциями.

Фракции РЗЭ в резервуарах 62 для элюата или фракции МПГ в резервуаре 62' для элюата существенно разбавлены по сравнению с растворами, загруженными в соответствующие экстракционные колонки. Как правило, элюат имеет общую концентрацию РЗЭ или МПГ от 1 до 3 г/л, соответственно. Таким образом, отдельные фракции РЗЭ или фракции МПГ вводят в установку 70' или установку 70', соответственно,

для повышения концентрации и извлечения элюента, где концентрируют однокомпонентные фракции РЗЭ или однокомпонентные фракции МПГ, как описано в связи с установкой 40' или 40' для извлечения элюента, соответственно.

Извлеченную элюирующую кислоту из фракций РЗЭ, например, HNO_3 , как описано выше, собирают в резервуарах 25, 26, 27 с помощью линий 25*, 26*, 27*, соответственно, в соответствии с концентрацией кислоты в них. Аналогичным образом, извлеченную элюирующую кислоту из фракций МПГ, например, HCl , как описано выше, собирают в резервуарах 25', 26', 27' с помощью линий 25**, 26**, 27**, соответственно, в соответствии с концентрацией кислоты в них.

Концентрированные элюаты из установки 70 для извлечения элюента РЗЭ или установки 70' для извлечения элюента МПГ собирают, соответственно, в резервуарах 72 или 72' для концентратов.

Перекрывающиеся фракции пиков РЗЭ в резервуаре 61 могут быть сконцентрированы в установке 70 для регенерации элюента и введены в резервуар 90 для рециркуляции РЗЭ, а также могут быть рециркулированы в установку 11 для разделения группы РЗЭ через линию 91 или в установку 50 для отделения одного компонента РЗЭ. Аналогичным образом, перекрывающиеся фракции пиков МПГ в резервуаре 61' могут быть сконцентрированы в установке 70' для регенерации элюента и введены в резервуар 90' для рециркуляции МПГ, а также могут быть рециркулированы в установку 11' для разделения группы МПГ через линию 91' или в установку 50' отделения одного компонента МПГ.

Предпочтительно, концентраты РЗЭ в резервуарах 72 окончательно превращают в карбонаты в установке 80 конверсии путем нейтрализации аммиаком и добавления угольной кислоты или CO_2 . Карбонатные фракции высушивают и собирают в резервуарах 82 для карбонатов или их могут прокалить с получением оксидов. Отделенные индивидуальные карбонаты или оксиды РЗЭ, а также карбонаты из резервуаров 62 для хранения, содержащих перекрывающиеся пики двух РЗЭ, или соответствующие их оксиды, могут быть проданы как таковые их потребителям для дальнейшей переработки в зависимости от их конечного использования.

Предпочтительно, концентраты МПГ в резервуарах 72' окончательно превращают в металлические МПГ в установке 80' конверсии путем восстановления газообразным водородом или другими восстановителями. Металлические МПГ отфильтровывают и собирают в резервуаре 82' для хранения. Отделенные индивидуальные металлические МПГ из резервуаров 62' для хранения, содержащих перекрывающиеся пики МПГ, могут быть проданы как таковые их потребителям для дальнейшей переработки в зависимости от их конечного использования.

Специалисту понятно, что для всех жидкостных хроматографических установок, указанных выше, две или более экстракционных колонок могут быть расположены параллельно, последовательно или в штативе, что позволяет оператору и/или системе управления изменять конфигурацию колонок, например, изменяя порядок колонок в последовательности, отсоединяя одну или более колонок для элюирования колонки и/или для замены экстракционных колонок без нарушения работы.

Примеры

Пример 1 – Использование разных неорганических кислот в качестве элюента для РЗЭ

Испытательные прогоны проводили с использованием лабораторных экстракционных колонок, содержащих ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (HDEHP) в качестве экстрагента и ОФ-диоксид кремния в качестве инертного твердого носителя для сравнения разных кислот на предмет элюирования. Испытывали кислоты HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 . На фиг. 6 представлены профили элюирования, полученные при элюировании с использованием разных неорганических кислот, а на фиг. 7 и фиг. 8 показана разница во времени удерживания и разделении более легких РЗЭ и SEG-РЗЭ с использованием колонки с HDEHP и в одинаковых хроматографических условиях. РЗЭ показывает незначительную разницу во времени удерживания для всех кислот, кроме H_3PO_4 , неспособной элюировать самые тяжелые РЗЭ. Остальные три кислоты показывают хорошее разделение между исследуемыми РЗЭ, но HNO_3 и HCl , по-видимому, дают лучшее разделение, чем H_2SO_4 .

Вывод, который можно сделать из этих опытов, заключается в том, что HNO_3 , HCl и H_2SO_4 являются хорошим выбором для использования в качестве элюентов с небольшим предпочтением HNO_3 и HCl , в то время как H_3PO_4 не может элюировать все РЗЭ.

Пример 2 – Разделение РЗЭ с использованием различных типов экстрагентов

Испытательные прогоны проводили с использованием экстракционных колонок лабораторного масштаба, содержащих аналогичное количество, но разные типы экстрагента и в аналогичных хроматографических условиях. На фиг. 9 показаны профили элюирования более легких РЗЭ и SEG-РЗЭ, полученные в ходе испытания. Из трех испытанных лигандов HDEHP обеспечивает более высокую удерживающую способность для всех исследованных РЗЭ, за которыми следуют ($\text{H}[\text{TMPeP}]$) и ($\text{H}[(\text{EH})\text{EHP}]$) в указанном порядке.

Вывод, который можно сделать из этих испытаний, заключается в том, что HDEHP подходит для группового разделения всех РЗЭ и индивидуального разделения более легких РЗЭ и SEG-РЗЭ, в то время как $(\text{H}[\text{TMPeP}])$ может быть использован для индивидуального разделения ранних тяжелых РЗЭ (то есть Tb - Er) + Y. $(\text{H}[(\text{EH})\text{EHP}])$ может быть использован для индивидуального разделения более поздних тяжелых РЗЭ (Tm, Yb и Lu) + Sc, которые, в частности, образуют очень устойчивые комплексы с HDEHP и в меньшей степени с $(\text{H}[\text{TMPeP}])$.

Пример 3 – Разделение РЗЭ в зависимости от количества экстрагента

Испытательные прогоны проводили с использованием экстракционных колонок лабораторного масштаба, с разным количеством HDEHP в качестве экстрагента (то есть разной плотностью экстрагента). На фиг. 10 показаны профили удерживания РЗЭ, полученные в результате разделения всех РЗЭ в одинаковых хроматографических условиях, за исключением того, что количество экстрагента различается. Из хроматограмм видно, что удерживающая способность экстракционной колонки и степень разделения между соседними пиками РЗЭ лучше при большем количестве экстрагента.

Вывод, который можно сделать из этих испытаний, заключается в том, что HDEHP подходит для группового разделения РЗЭ и индивидуального разделения большинства РЗЭ (например, La – Er + Y), в то время как $\text{H}[(\text{HTMeP})]$ можно использовать для индивидуального разделения более тяжелых РЗЭ, помимо Er (то есть Tm, Yb, Lu) и Sc, которые образуют очень стабильные комплексы с HDEHP и трудно элюируются неорганическими кислотами в качестве элюента. $\text{H}[(\text{EH})\text{EHP}]$ можно использовать для индивидуального и/или группового разделения РЗЭ с H_3PO_4 в качестве элюента, который показал меньшую элюирующую способность, как описано выше.

Пример 4 – Разделение РЗЭ в зависимости от расхода элюента (u)

Влияние расхода элюента (u) на хроматографическое разделение РЗЭ было проверено с использованием лабораторных экстракционных колонок, содержащих HDEHP в качестве экстрагента и диоксид кремния с обращенной фазой в качестве инертного твердого носителя. Исходный раствор, содержащий смесь нескольких РЗЭ, загружали в экстракционную колонку и затем элюировали HNO_3 соответствующей концентрации путем изменения расхода элюента (u) от 0,5 мл/мин до 2 мл/мин при сохранении других хроматографических условий постоянными. На фиг. 11 и 12 представлены ширина (w) пика индивидуальных РЗЭ и разделение (R_s) между соседними пиками РЗЭ, соответственно, полученные в результате испытания.

Вывод из этого испытания заключается в том, что расход элюента (u) 1,5 мл/мин, по-видимому, дает наилучшие результаты, то есть узкую ширину пиков для индивидуальных РЗЭ и более высокое разделение между соседними пиками РЗЭ. Таким образом, расход 1,5 мл/мин (то есть соответствующая расходу 4,3 м³/час для колонки диаметром 120 см) представляется оптимальной.

Пример 5 – Разделение РЗЭ в зависимости от температуры (Т)

Влияние температуры колонки (Т) на хроматографическое разделение РЗЭ было проверено с использованием лабораторных экстракционных колонок, содержащих НДЕНР в качестве экстрагента и диоксид кремния с обращенной фазой в качестве инертного твердого носителя. Исходный раствор, содержащий смесь нескольких РЗЭ, загружали в экстракционную колонку и затем элюировали HNO₃ с соответствующей концентрацией при оптимальном расходе 1,5 мл/мин путем изменения температуры колонки (Т) в диапазоне от 20°C до 60°C при сохранении постоянными других хроматографических условий. На фиг. 13 и 14 представлены ширина (w) пика отдельных РЗЭ и разделение (R_s) между соседними пиками РЗЭ, соответственно, полученные в ходе испытания.

Вывод из этого испытания заключается в том, что более высокая температура колонки дает лучшие результаты с точки зрения как ширины (w) отдельных пиков РЗЭ, так и разделения между соседними пиками РЗЭ. Учитывая максимально допустимую температуру при использовании диоксида кремния с обращенной фазой, которая составляет $\leq 70^\circ\text{C}$, в качестве компромиссного оптимума выбрана температура колонки 60°C.

Пример 6 – Испытания на загрузку в колонку для РЗЭ

Испытания на загрузку в колонку проводили с использованием полупрепаративной экстракционной колонки [1 см (внутренний диаметр) x 25 см (длина), 10 мкм (диаметр частиц), 1000 Å (размер пор)], заполненной диоксидом кремния с обращенной фазой и содержащей 31 ммоль НДЕНР. В испытании использовали питающий раствор, содержащий смесь нескольких РЗЭ с общей концентрацией 46 мг/мл РЗЭ. Серия испытаний на избыточную загрузку была проведена путем введения 1 мл, 2,5 мл и 5 мл исходного раствора в вышеупомянутую экстракционную колонку для испытаний с низкой, средней и высокой загрузкой, соответственно. После этого элюирование проводили с использованием соответствующей концентрации HNO₃ в качестве элюента при расходе 4 мл/мин и температуре колонки 60°C, которые считают оптимальными параметрами в соответствии с данным изобретением.

На фиг. 15 показаны профили элюирования РЗЭ при низкой, средней и высокой загрузке в колонку. Как видно на чертеже, формы пиков и время удерживания отдельных РЗЭ, а также разделение между соседними пиками РЗЭ изменяются с изменением количества загружаемого в колонку раствора (то есть степени загрузки). Однако приемлемое разделение между отдельными РЗЭ и/или группой РЗЭ сохраняется даже при очень высоких загрузках.

Пример 7 – Испытание на групповое отделение МПГ

На фиг. 16 показано отделение МПГ как группы от других основных металлов с помощью экстракционной колонки DOS.

Пример 8 – Испытание на отделение индивидуальных МПГ

На фиг. 17 показано индивидуальное отделение Pd от других МПГ с помощью экстракционной колонки DOS.

Пример 9 – Испытание на отделение индивидуальных МПГ

На фиг. 18 показано индивидуальное отделение Rh от других МПГ с помощью экстракционной колонки DETA.

Пример 10 – Испытания на отделение в опытном масштабе

Групповое разделение РЗЭ: Испытательные прогоны с разделением групп РЗЭ на три подгруппы: легкие РЗЭ (La, Pr и Nd), SEG-РЗЭ (Sm, Eu и Gd) и тяжелые РЗЭ (Tb - Er + Y) проводили с использованием экстракционной колонки в опытном масштабе. Колонка имеет размеры 20 см (внутренний диаметр), 35 см (длина) и заполнена узкопористым ОФ-диоксидом кремния [15 мкм (диаметр частиц) и 100 Å (размер пор)] и имеет плотность экстрагента 48 ммоль HDEHP/г. Поступающую обедненную Се смесь РЗЭ, содержащую 400 мг TREO (общее количество оксидов РЗЭ), загружали в вышеупомянутую экстракционную колонку и элюировали HNO₃ с использованием сочетания режимов элюирования с градиентом концентрации и потока с использованием температуры колонки 60°C. Сначала проводили элюирование с линейным градиентом от 1,25 М до 3 М HNO₃ в течение 9 минут с расходом элюента 800 мл/мин для элюирования легких РЗЭ. Затем следовало изократическое элюирование 7 М HNO₃ в течение еще 9 мин при расходе элюента 1600 мл/мин для элюирования SEG и тяжелых РЗЭ. Наконец, колонку предварительно кондиционируют 1,25 М HNO₃ при расходе элюента 1600 мл/мин в течение 2 мин (после всего 20-минутного цикла), и она готова к следующему циклу группового разделения. На

фиг. 19 показана репрезентативная хроматограмма и профили элюирования, полученные в этом испытании.

Индивидуальное отделение более легких РЗЭ, за исключением Се: Испытательные прогоны с индивидуальным разделением более легких РЗЭ на отдельные компоненты (то есть La, Pr и Nd) проводили с использованием экстракционной колонки в опытном масштабе. Экстракционная колонка имеет размеры 20 см (внутренний диаметр), 35 см (длина) и заполнена узкопористым ОФ-диоксидом кремния [15 мкм (диаметр частиц) и 100 Å (размер пор) с плотностью экстрагента 48 ммоль HDEHP/г. Легкую фракцию РЗЭ, полученную на стадии группового разделения, после концентрирования до требуемого уровня концентрации в дистилляционной/ионообменной установке загружали в вышеупомянутую экстракционную колонку и разделяли в режиме изократического элюирования с 1,25 М раствором HNO_3 при расходе 1,6 л/мин и температуре колонки 60°C. На фиг. 20 показана репрезентативная хроматограмма из этого испытания, на которой три легких РЗЭ (La, Pr, Nd) отделены по базовой линии и количественно элюированы из колонки в течение 10 минут.

Индивидуальное отделение SEG РЗЭ: Испытательные прогоны с индивидуальным разделением SEG-РЗЭ на индивидуальные компоненты проводили с использованием экстракционной колонки в опытном масштабе. Колонка имеет размеры 20 см (внутренний диаметр), 35 см (длина) и заполнена узкопористым ОФ-диоксидом кремния [10 мкм (диаметр частиц) и 100 Å (размер пор) с плотностью экстрагента 48 ммоль HDEHP/г. Фракцию SEG-РЗЭ со стадии группового разделения, после повышения концентрации до желаемого уровня концентрации в дистилляционной установке, загружали в вышеупомянутую экстракционную колонку и разделяли с использованием режима элюирования с линейным градиентом от начальной 1,25 М HNO_3 до конечной 7 М HNO_3 в течение 8 минут при расходе 1,6 л/мин и температуре колонки 60°C. В конце колонку предварительно кондиционируют 1,25 М HNO_3 (той же концентрации, что и начальная концентрация градиента) в течение 2 минут (всего 10 минут цикла) при том же расходе и температуре колонки, которые указаны выше, и она становится готовой к следующему циклу разделения. На фиг. 21 показана репрезентативная хроматограмма из этого испытания. Как видно на чертеже, три SEG-РЗЭ (Sm, Eu, Gd) отделены по базовой линии и количественно элюированы из колонки.

Индивидуальное разделение тяжелых ранних РЗЭ + Y: Испытательные прогоны с индивидуальным разделением ранних тяжелых РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er) и Y проводили с использованием экстракционной колонки в опытном масштабе. Колонка имеет размеры 20 см (внутренний диаметр), 35 см (длина) и заполнена узкопористым ОФ-диоксидом

кремния [15 мкм (диаметр частиц) и 100 Å (размер пор) с плотностью экстрагента 48 ммоль Н([НТМеР])/г. Фракцию, содержащую ранние тяжелые РЗЭ (Тb, Dy) + Y, полученную на стадии группового разделения, после повышения концентрации до желаемого уровня концентрации в дистилляционной установке, загружали в указанную экстракционную колонку и разделяли в режиме изократического элюирования с 1,5 М раствором HNO₃ при расходе 1,6 л/мин и температуре колонки 60°C. На фиг. 22 показана репрезентативная хроматограмма из этого испытания. Как видно на фиг. 19, ранние тяжелые РЗЭ (Тb, Dy) и Y отделены по базовой линии и количественно элюированы из колонки в течение 10 минут.

Индивидуальное разделение поздних тяжелых РЗЭ: Испытательные прогоны с индивидуальным разделением поздних тяжелых РЗЭ (Тm, Yb, Lu) проводили с использованием экстракционной колонки в опытном масштабе. Колонка имеет размеры 20 см (внутренний диаметр), 35 см (длина) и заполнена ОФ-диоксидом кремния [15 мкм (диаметр частиц) и 100 Å (размер пор) с плотностью экстрагента 48 ммоль Н([ЕНЕНР])/г. Фракцию, содержащую поздние тяжелые РЗЭ (Тm, Yb, Lu), полученную на стадии группового разделения, после повышения концентрации до требуемого уровня концентрации в дистилляционной установке загружали в указанную хроматографическую колонку и разделяли в режиме изократического элюирования с 1,25 М раствором HNO₃ при расходе 1,6 л/мин и температуре колонки 60°C. На фиг. 23 показана репрезентативная хроматограмма из этого испытания. Как видно на чертеже, три рассматриваемых тяжелых РЗЭ (Тm, Yb и Lu) отделены по базовой линии и количественно элюированы из колонки в течение 10 минут.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Неподвижная фаза для хроматографического разделения и/или очистки редкоземельных элементов (РЗЭ) и/или металлов платиновой группы (МПП), причем указанная неподвижная фаза содержит экстрагент, иммобилизованный на носителе, в которой:

носитель содержит частицы диоксида кремния с обращенной фазой, характеризующиеся средним размером пор менее 2000 Å,

экстрагент содержит органическое соединение с комплексообразующими свойствами, способное удерживать и разделять РЗЭ и/или МПП путем образования комплексов с разными константами стабильности с разными ионами РЗЭ и/или МПП,

при этом носитель пропитан экстрагентом по меньшей мере при одном из двух условий, а именно, при условии температуры в диапазоне от 35°C до 80°C и при условии выполнения стадии ультразвуковой обработки.

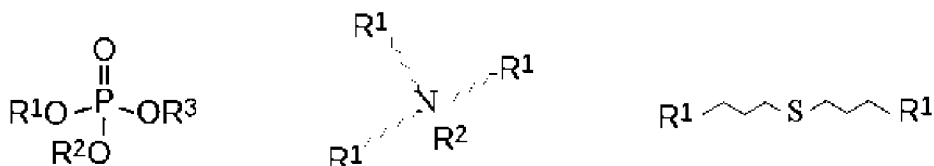
2. Неподвижная фаза по п.1, в которой частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор менее 300 Å и площадью поверхности более 170 м²/г.

3. Неподвижная фаза по п.1, в которой частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор в диапазоне от 50 Å до 150 Å и площадью поверхности в диапазоне от 200 до 600 м²/г.

3.1. Неподвижная фаза по пп.1-3, в которой температура находится в диапазоне от 50°C до 60°C.

4. Неподвижная фаза по пп.1-3.1, в которой экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или одно или более их сочетаний.

5. Неподвижная фаза по пп.1-4, в которой экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или одно или более их сочетание, с общими формулами:



при этом: R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой липофильные углеводороды или модифицированные углеводороды, выбранные из группы, содержащей С6-20 алкил, С6-20 арил, и R^3 представляет собой H, С1-С6 алкил и С1-С6 арил.

6. Неподвижная фаза по п.5, в которой экстрагент содержит ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (DHEHP), ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (H[TMPP]) и 2-этилгексил-2-этилгексилфосфоновую кислоту (H[(EH)EHP]), аликуат-336 (aliquat-336) $[N(CH_3)_4]$, диоктилсульфид $[S(CH_2)_2]$ или одно или более их сочетаний.

7. Экстракционная колонка для хроматографического разделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ, содержащая неподвижную фазу по пп.1-6.

8. Способ получения неподвижной фазы для хроматографического разделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ, включающий:

(i) обеспечение носителя, содержащего частицы диоксида кремния с обращенной фазой, характеризующиеся средним размером пор менее 2000 Å;

(ii) пропитывание по меньшей мере одним экстрагентом частиц диоксида кремния с обращенной фазой стадии 1, при этом по меньшей мере один экстрагент представляет собой органическое соединение с комплексообразующими свойствами, способное удерживать и разделять РЗЭ и/или МПГ путем образования комплексов с разными константами стабильности с разными ионами РЗЭ и/или МПГ,

при этом экстрагентом пропитывают носитель по меньшей мере при одном из двух условий, а именно, при условии температуры в диапазоне от 35°C до 80°C и при условии выполнения стадии ультразвуковой обработки.

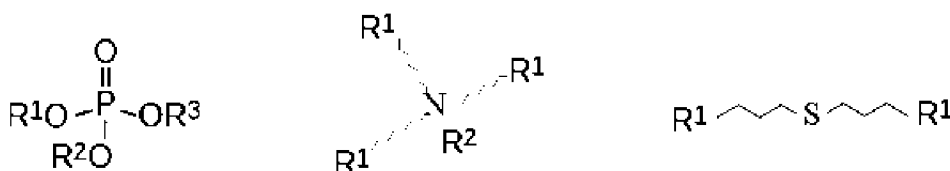
9. Способ по п.8, в котором частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор менее 300 Å и площадью поверхности более 170 м²/г.

10. Способ по пп.8-9, в котором частицы диоксида кремния с обращенной фазой характеризуются средним размером пор в диапазоне от 50 Å до 150 Å и площадью поверхности в диапазоне от 200 до 600 м²/г.

10.1. Способ по пп.8-10, в котором температура находится в диапазоне от 50°C до 60°C.

11. Способ по пп.8-10.1, в котором экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или одно или более их сочетаний.

12. Способ по п.11, в котором экстрагент содержит фосфорорганическое соединение, амин, четвертичную аммониевую соль, серосодержащее органическое соединение или одно или более их сочетаний, с общими формулами:



при этом: R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой липофильные углеводороды или модифицированные углеводороды, выбранные из группы, содержащей C6-20 алкил, C6-20 арил, и R³ представляет собой H, C1-C6 алкил и C1-C6 арил.

13. Способ по п.12, в котором экстрагент содержит ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (ДНЕНР), ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Н[ТМРерР]) и 2-этилгексил-2-этилгексилфосфоновую кислоту (Н[(ЕН)ЕНР]), аликуват-336 [N(CH₃)₄], диоктилсульфид [S(CH₂)₂] или их сочетание.

14. Способ выделения и/или очистки РЗЭ и/или МПГ из водного раствора, содержащего РЗМ и/или МПГ, включающий следующие стадии:

- (a) обеспечение экстракционной колонки по п.7;
- (b) загрузку водного раствора, содержащего РЗЭ и/или МПГ, в экстракционную колонку;
- (c) использование элюентного режима для разделения РЗЭ и/или МПГ и
- (d) элюирование разделенных РЗЭ и/или МПГ из экстракционной колонки.

15. Способ по п.14, в котором элюентный режим представляет собой режим концентрации элюента и/или режим градиента расхода элюента, и, возможно, стадию элюирования осуществляют путем:

(i) изократической концентрации элюента - неорганической кислоты в указанном водном растворе,

(ii) концентрации с линейным градиентом указанного элюента - неорганической кислоты в указанном водном растворе, или

(iii) ступенчатого градиента концентрации указанного элюента - неорганической кислоты в указанном водном растворе.

16. Способ по пп.14-15, дополнительно включающий по меньшей мере одну из следующих стадий:

(e) сбор части элюата, содержащего РЗЭ и/или МПГ;

(f) повышение концентрации элюированной фракции РЗЭ и/или МПГ и

(g) извлечение элюента - неорганической кислоты и воды.

17. Способ по п.14, в котором элюирование и сбор фракций на стадиях d и e контролируют таким образом, чтобы собирать РЗЭ и/или МПГ, обладающие аналогичной удерживающей способностью на данной экстракционной колонке, из одной или более чем одной экстракционной колонки.

18. Способ по п.14, в котором раствор РЗЭ и/или МПГ, загруженный в колонку, имеет кислотную основу, позволяющую количественно удерживать РЗЭ и/или МПГ с помощью данной колонки.

19. Способ по п.18, в котором количественно удерживаемые РЗЭ и/или МПГ являются РЗЭ и элюируются элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, чтобы сначала элюировать группу легких РЗЭ, затем группу SEG-РЗЭ (Sm, Eu и Gd), а затем группу тяжелых РЗЭ + Y.

20. Способ по п.19, в котором:

(i) группа легких РЗЭ полностью отсутствует или содержит по меньшей мере один из La, Pr и Nd,

(ii) группа SEG-РЗЭ полностью отсутствует или содержит по меньшей мере один из Sm, Eu и Gd, и

(iii) группа тяжелых РЗЭ+У полностью отсутствует или содержит по меньшей мере один из Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y;

и при этом присутствует по меньшей мере одна из трех групп из пунктов (i), (ii) и (iii).

21. Способ по п.18, в котором РЗЭ и/или МПГ содержит МПГ, где указанные МПГ количественно удерживают и элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, в котором:

(i) первичную группу МПГ, содержащую по меньшей мере один из Pd и Pt, элюируют первой, и

(ii) вторичную группу МПГ, содержащую по меньшей мере один из Rh, Ru и Ir, элюируют второй.

22. Способ по п.16, в котором элюирование и сбор фракций на стадии d и/или e регулируют для сбора по существу чистых фракций отдельных металлов из РЗЭ и/или МПГ.

23. Способ по любому из предшествующих пп.14-22, в котором фракции, содержащие группу РЗЭ, отдельные РЗЭ, группу МПГ или МПГ, собирают и концентрируют для извлечения элюента путем дистилляции, ионообмена, мембранной фильтрации, центрифугирования, экстракции растворителем, выпаривания, азеотропной дистилляции, жидкостно-жидкостной экстракции или их сочетание.

24. Способ по любому из предшествующих пп. 14-23, в котором одну или более концентрированных фракций превращают в нерастворимые соли, оксиды металлов, которые индивидуально собирают и сушат.

25. Способ по любому из предшествующих пп. 14-24, в котором элюирование осуществляют под давлением от 50 до 100 бар (от 5 до 10 МПа).

26. Способ по пп.14-25, в котором водный раствор является кислым.

27. Способ по п.14, в котором количественно удерживаемые РЗЭ элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, чтобы сначала элюировать легкую группу РЗЭ, в основном содержащую La, Pr и Nd, а затем

группу SEG-РЗЭ, содержащую Sm, Eu и Gd, и группу тяжелых РЗЭ + Y, в основном содержащую Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y.

28. Способ по п.14, в котором количественно удерживаемые МПГ элюируют элюентом, имеющим возрастающую концентрацию кислоты и/или расход элюента, для того, чтобы сначала элюировать первичную группу МПГ, содержащую Pd и Pt, и затем вторичную группу МПГ, содержащую Rh, Ru и Ir.

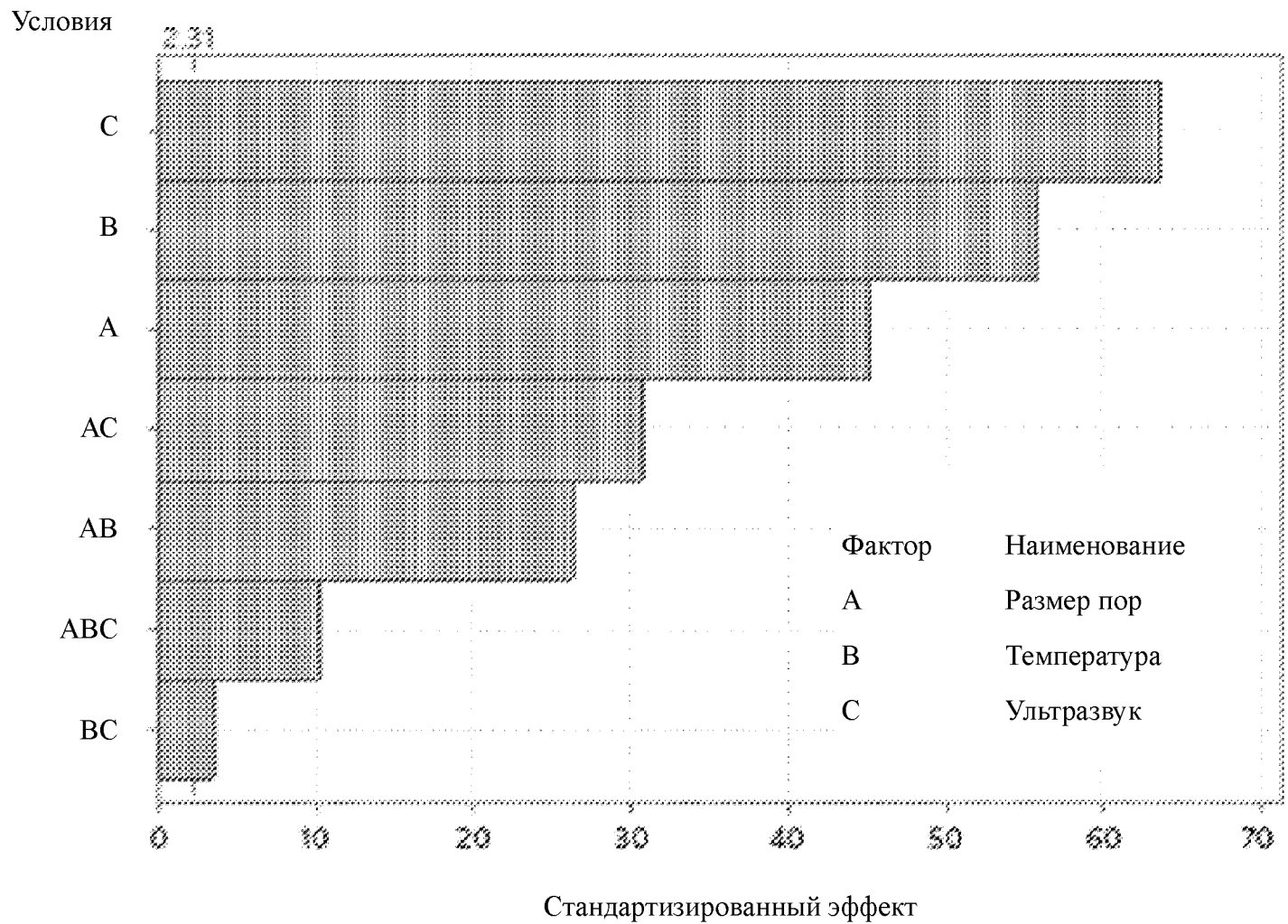
29. Способ по п.14, в котором элюирование и сбор фракций регулируют с целью сбора по существу чистых фракций отдельных РЗЭ или МПГ.

30. Способ промышленного разделения и очистки отдельных РЗЭ и/или МПГ из водного смешанного раствора РЗЭ и/или МПГ, в котором из входящего раствора, содержащего смешанные РЗЭ и/или МПГ:

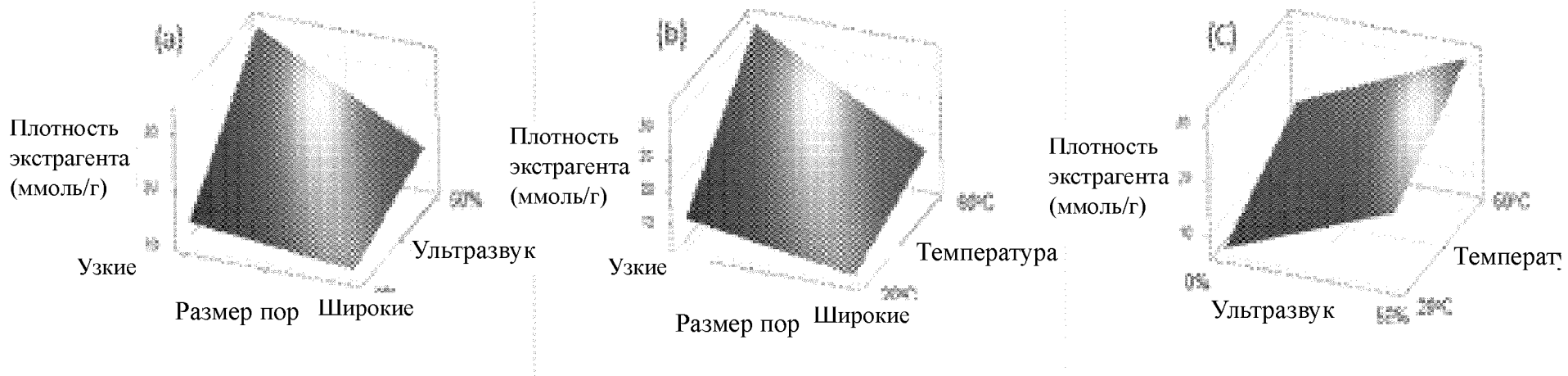
(i) РЗЭ и/или МПГ сначала разделяют на подгруппы РЗЭ и МПГ способом по любому из пп.15-21, и

(ii) одну или более подгрупп РЗЭ и/или МПГ затем отделяют способом по п.22.

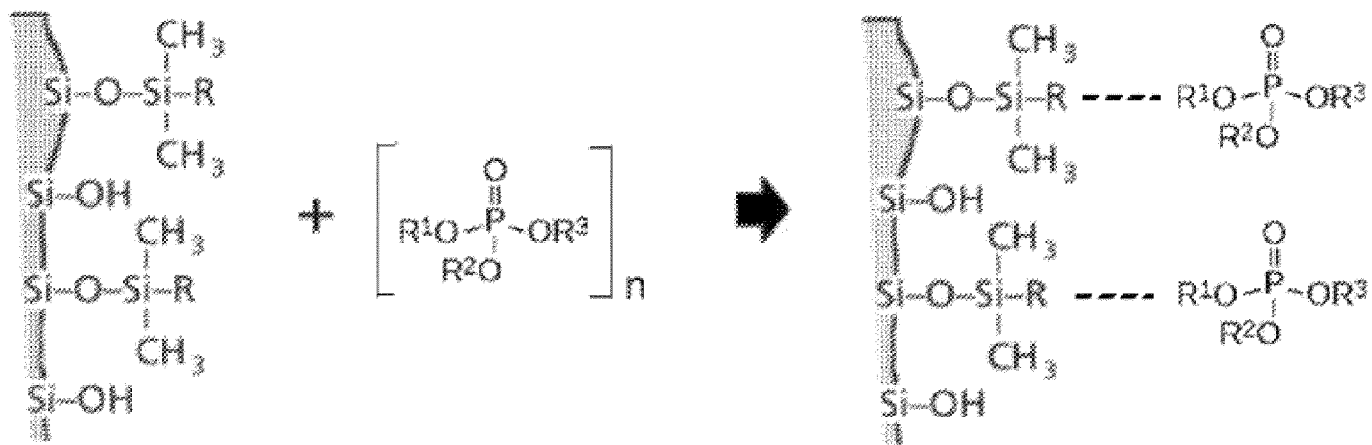
(отклик –плотность экстрагента, $\alpha = 0,05$)



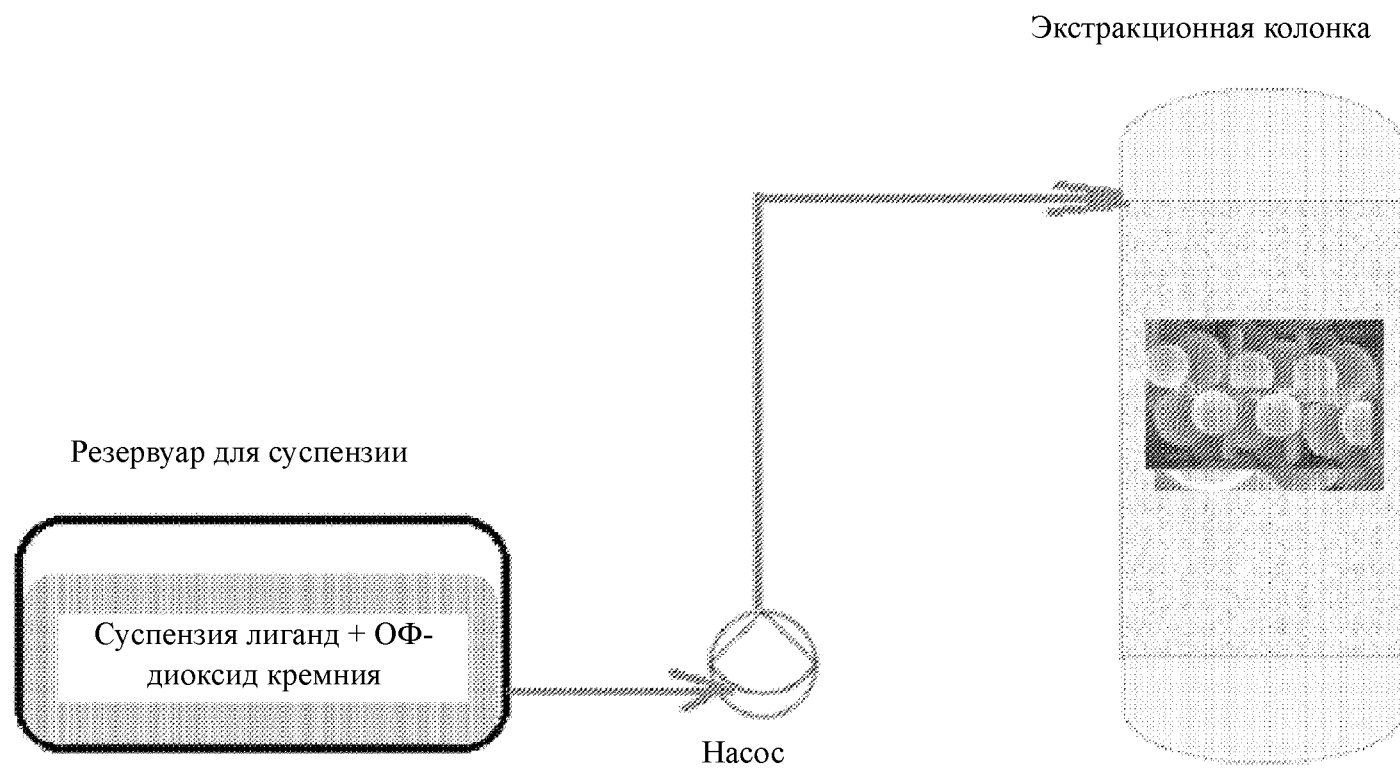
Фиг. 1



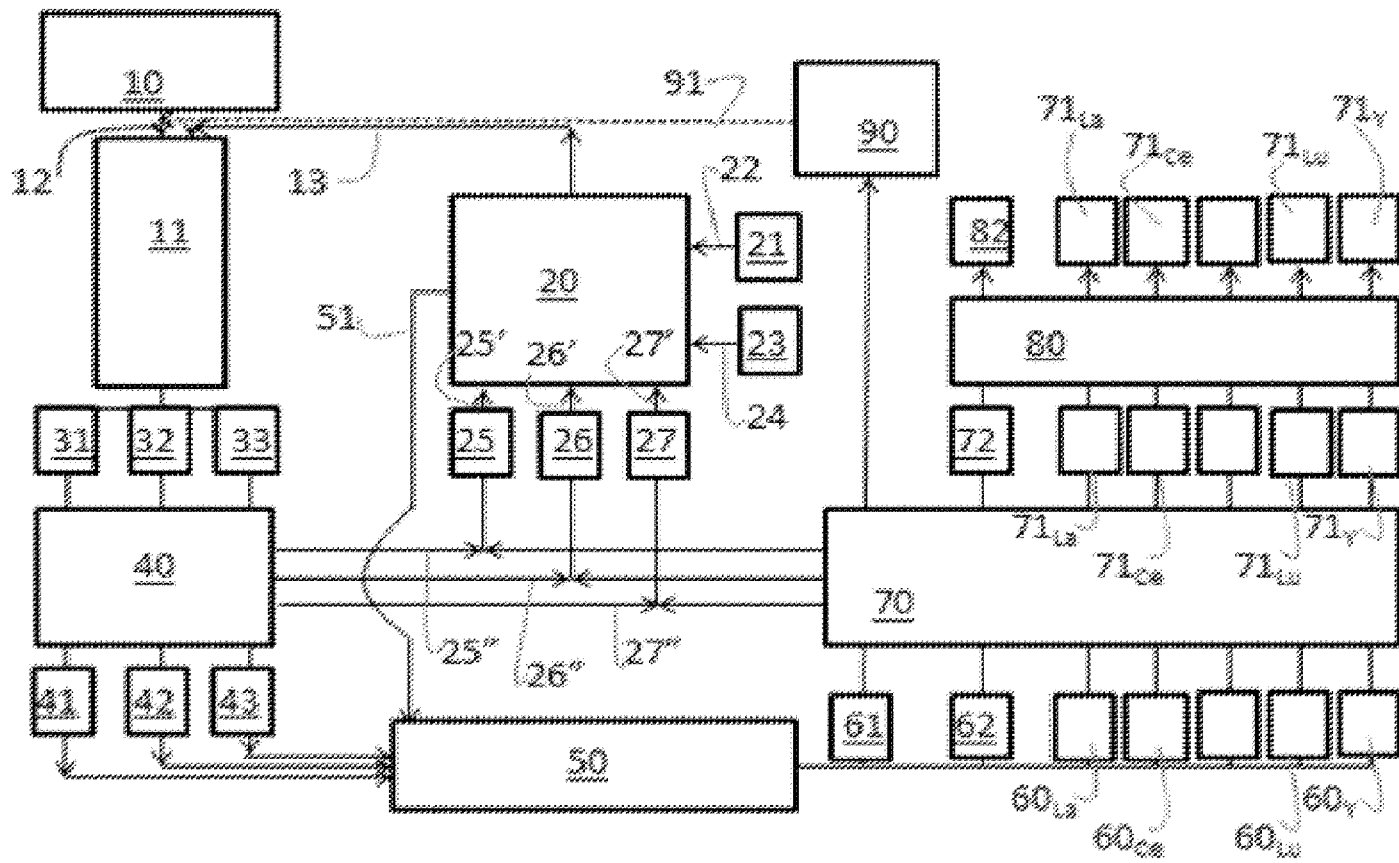
Фиг. 2



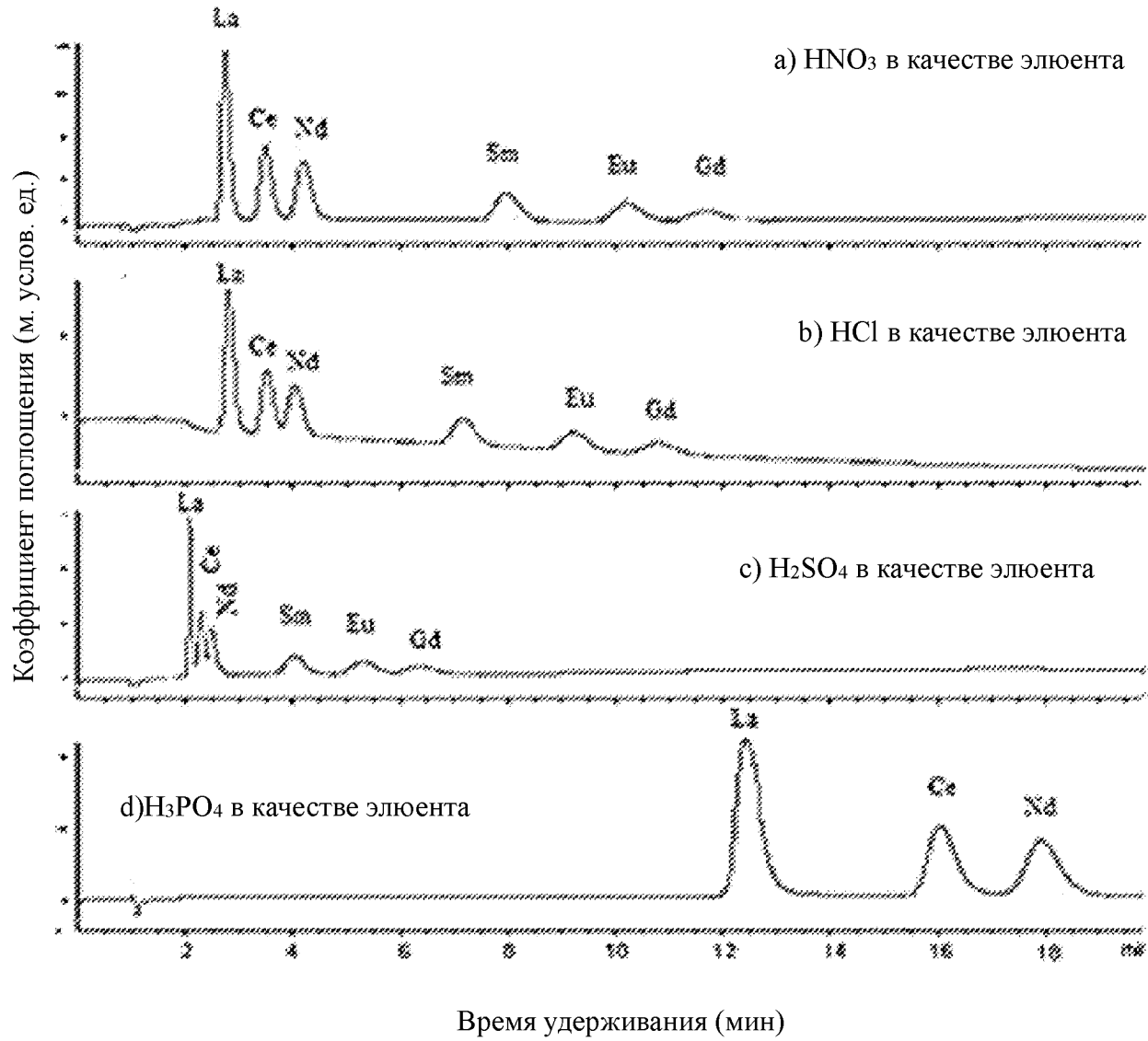
Фиг. 3



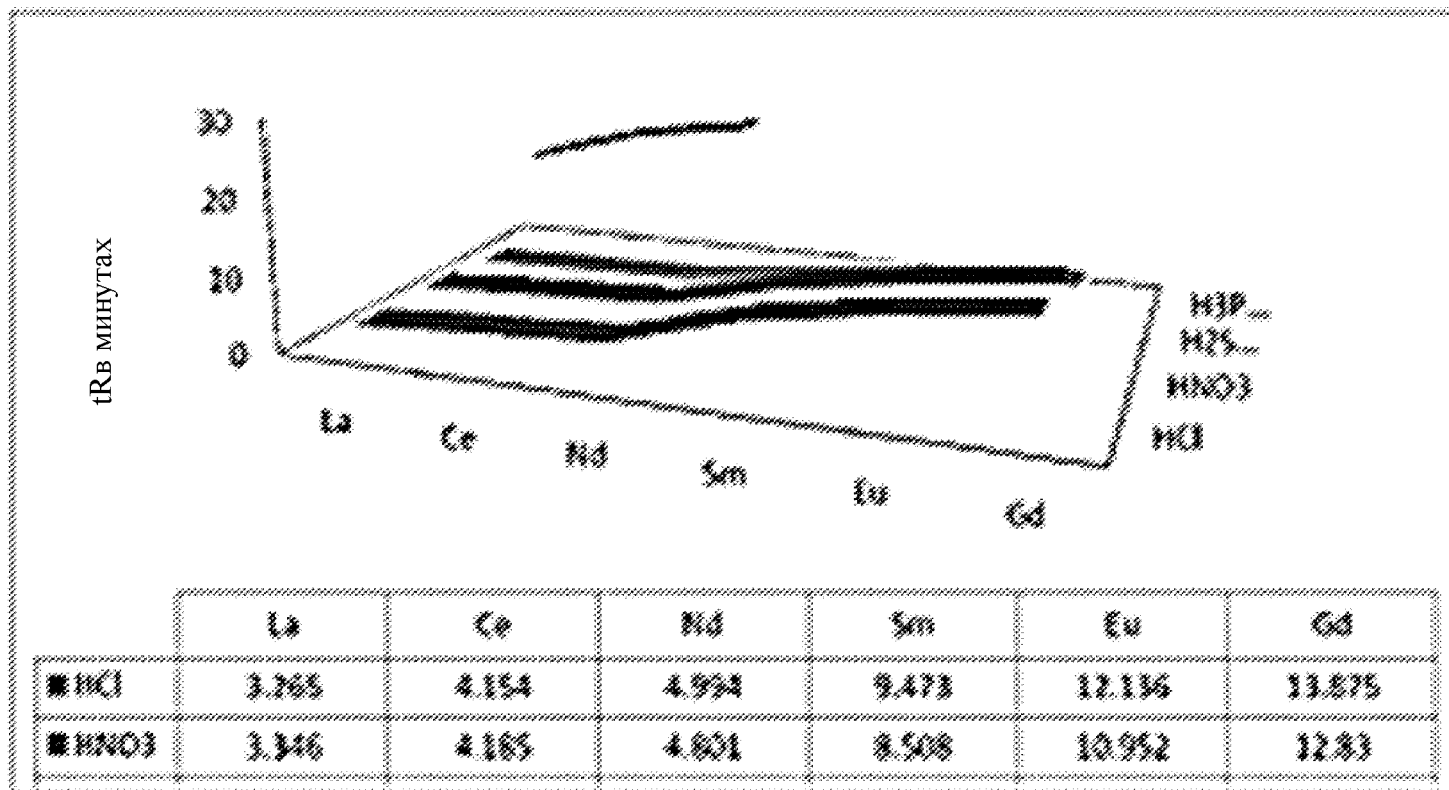
Фиг. 4



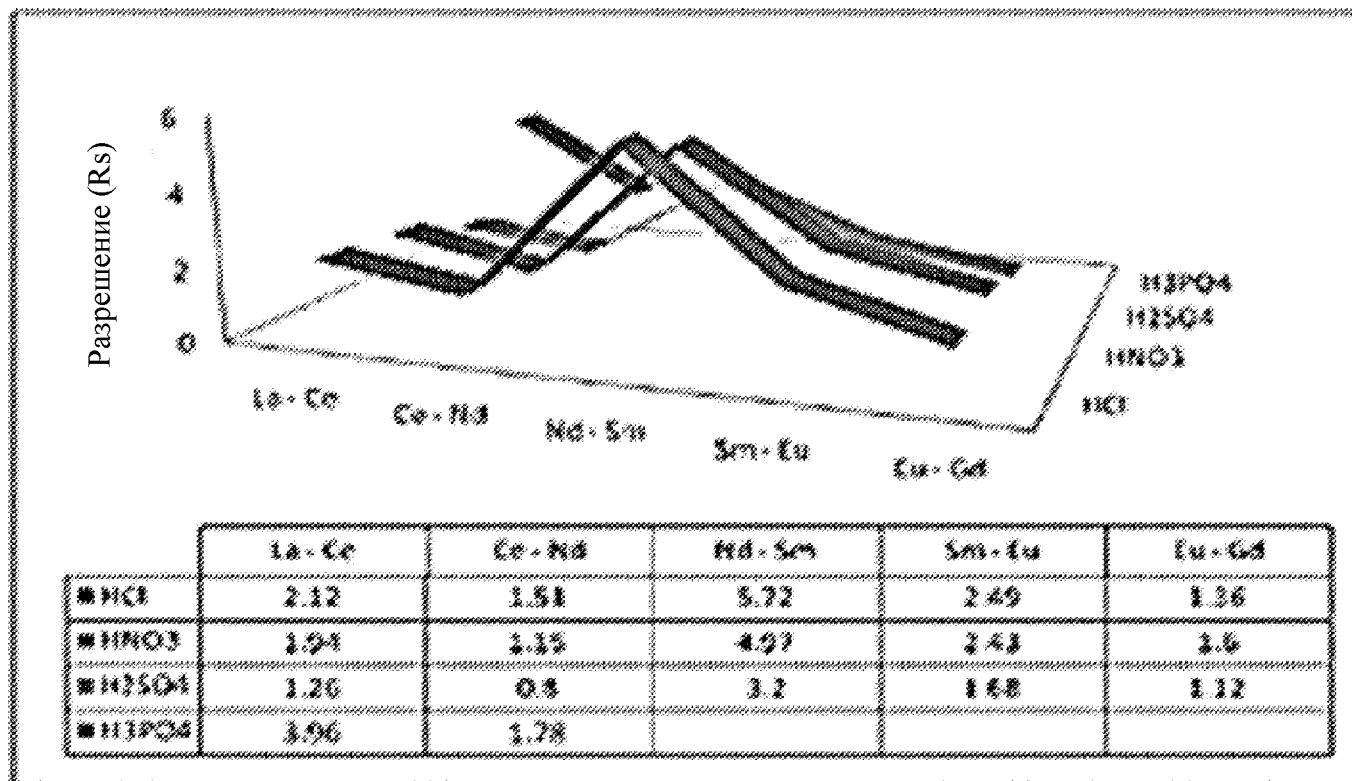
Фиг. 5



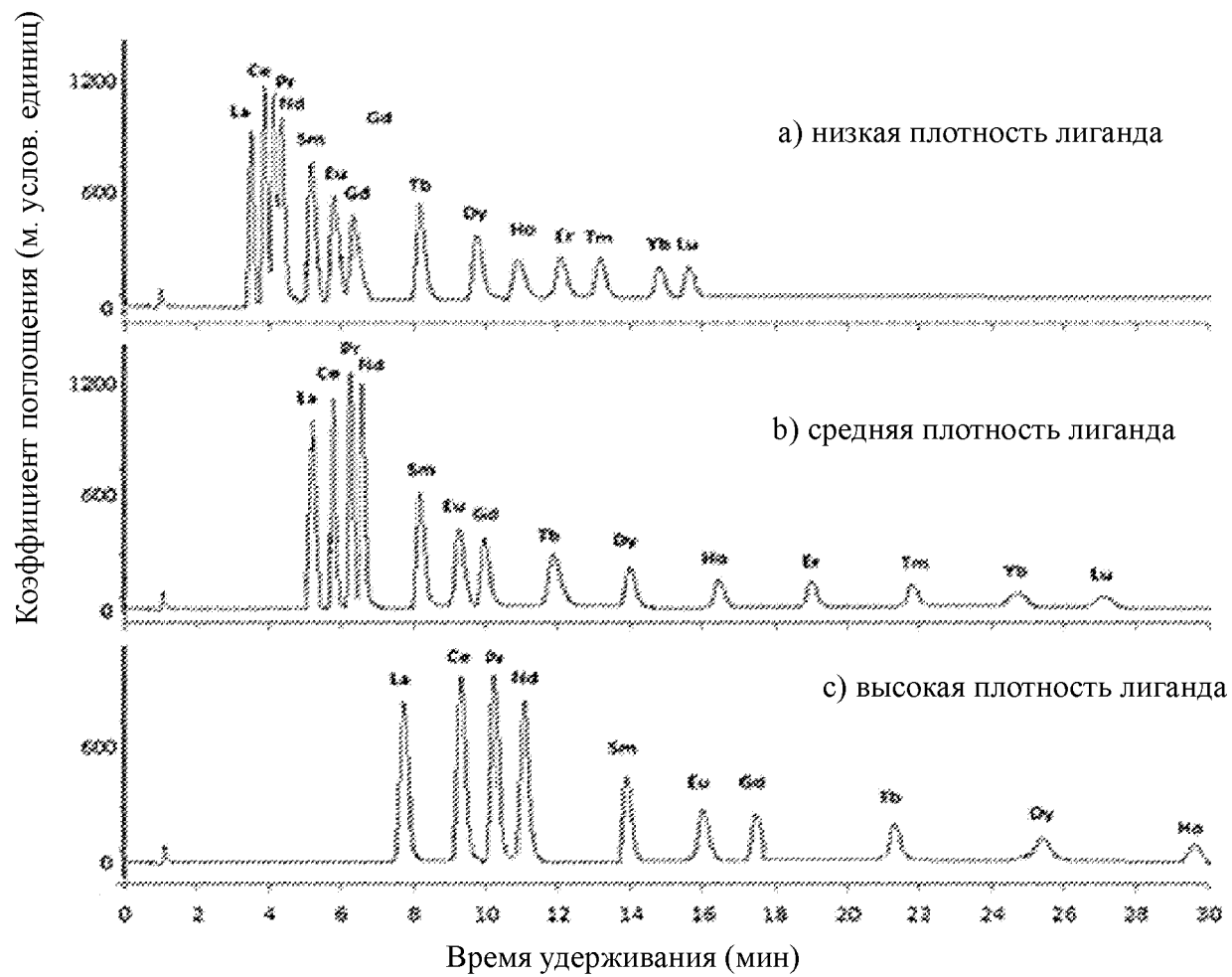
Фиг. 6



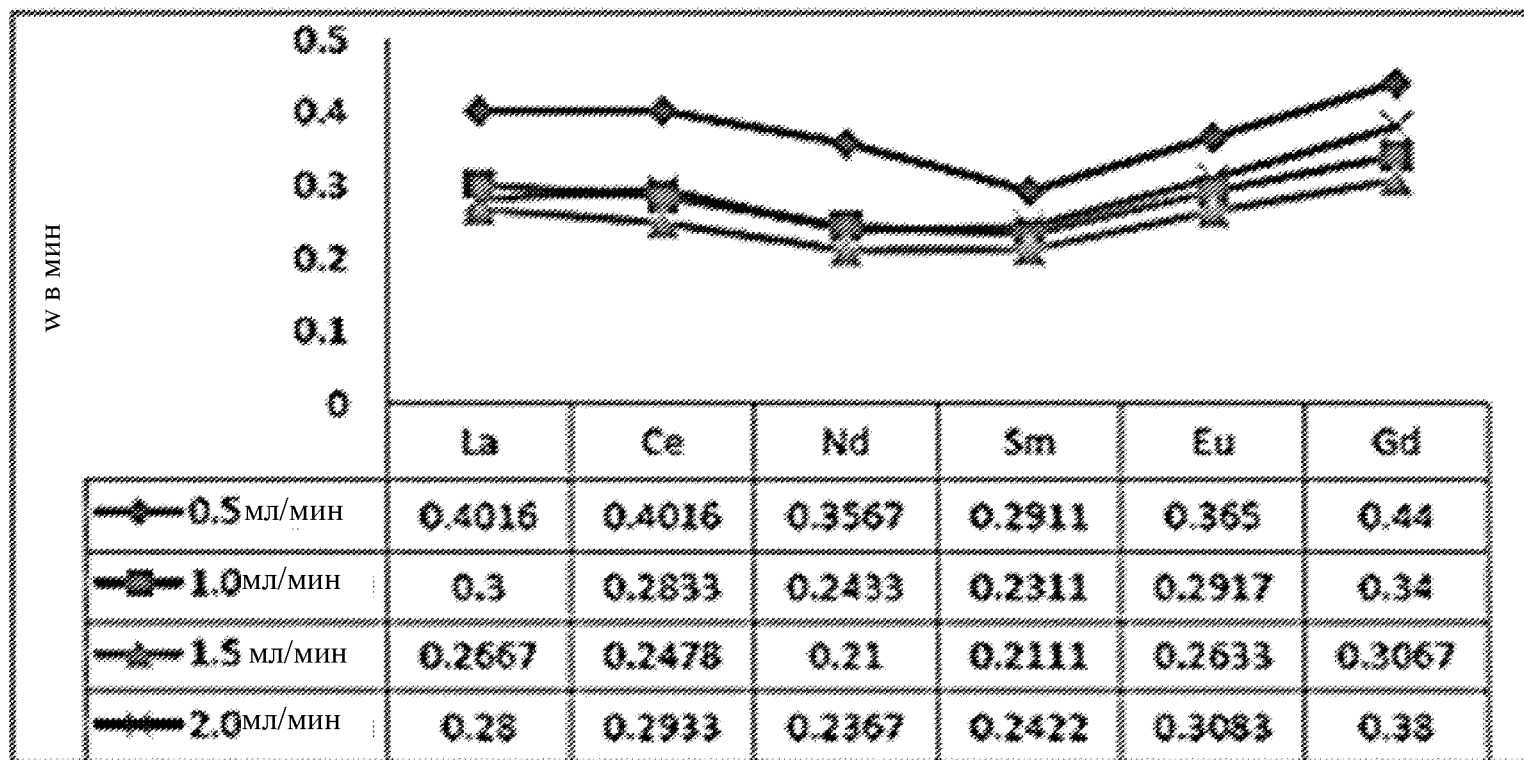
Фиг. 7



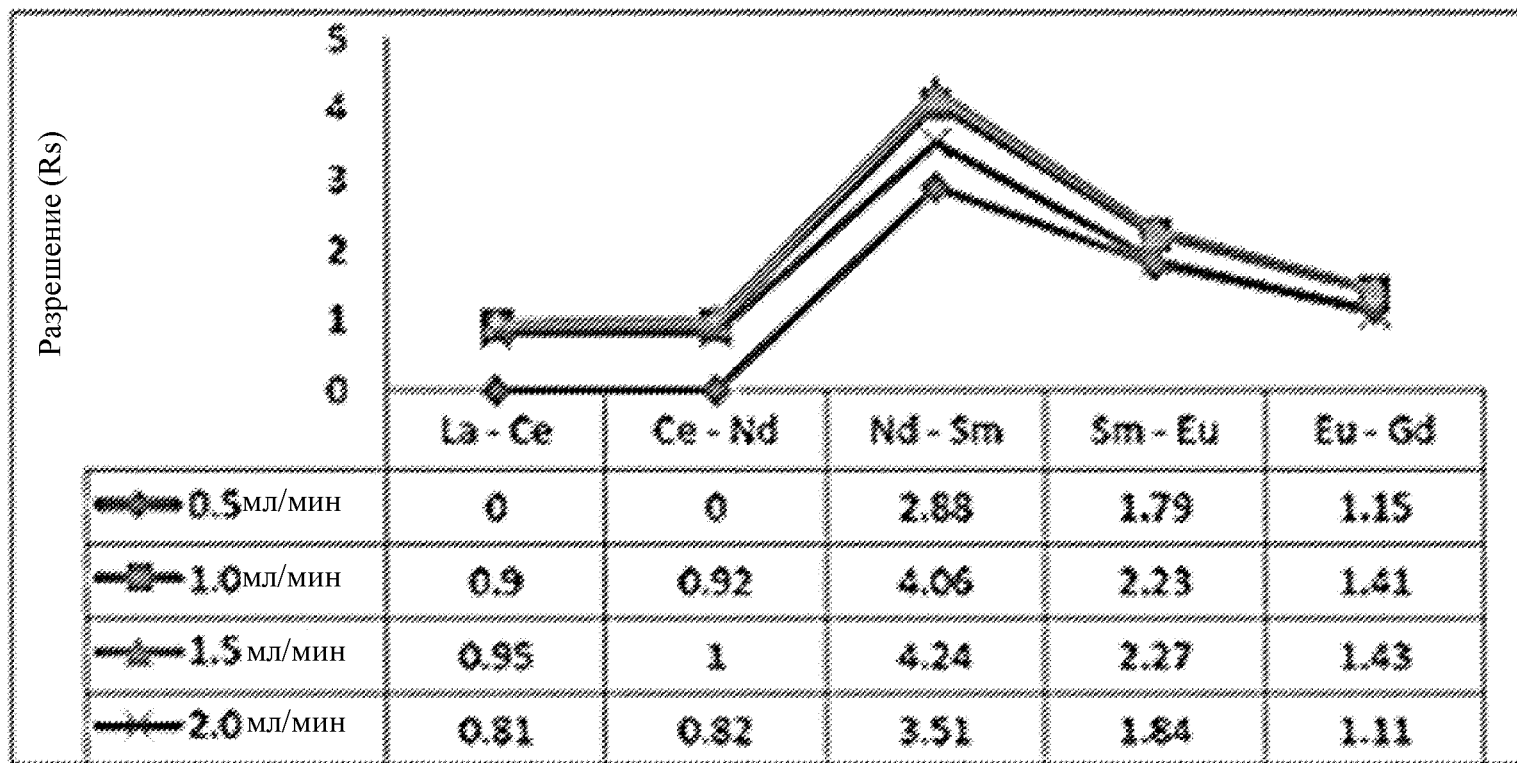
Фиг. 8



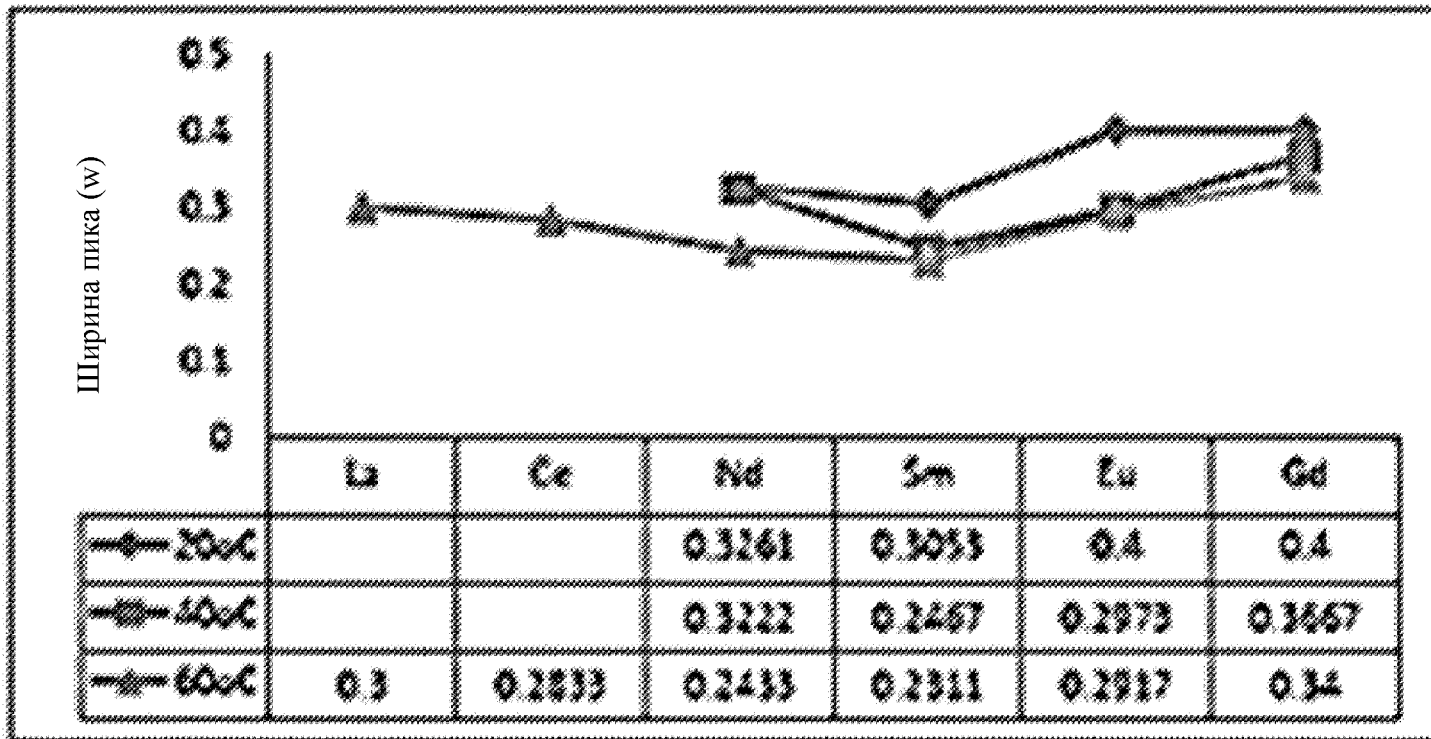
Фиг. 9



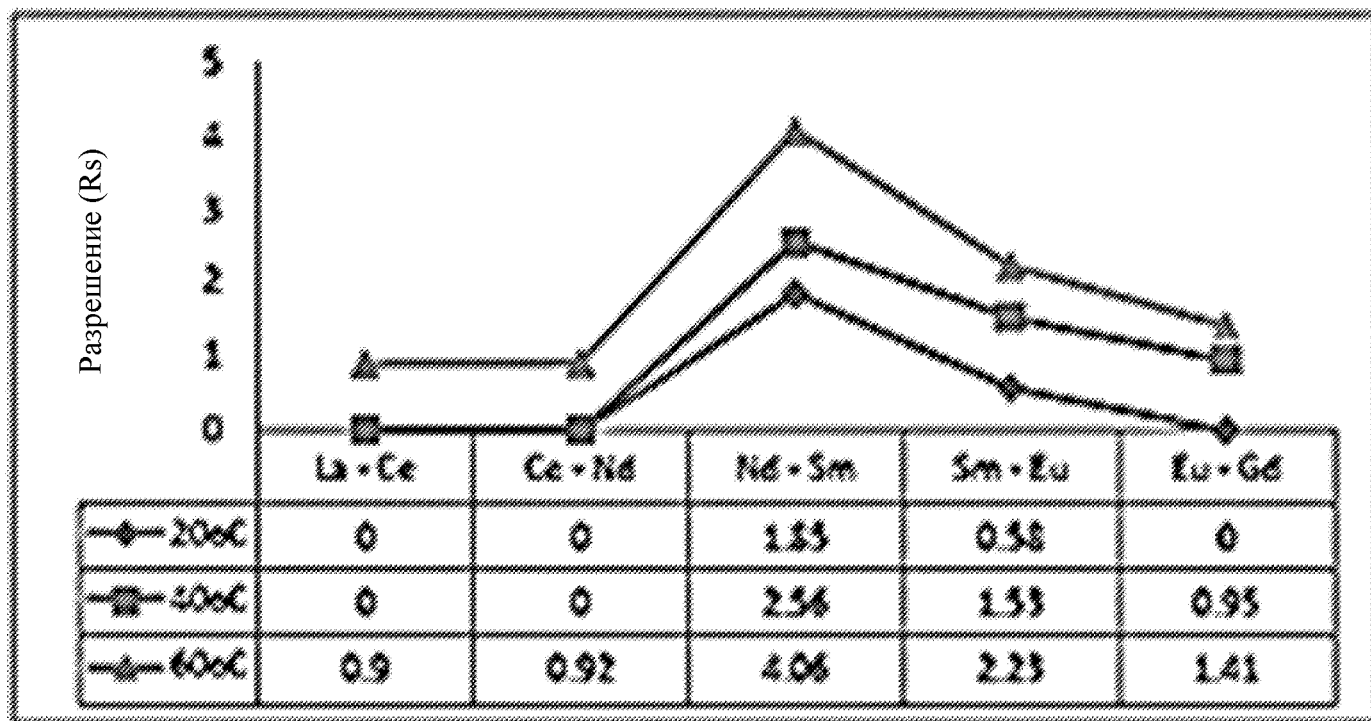
Фиг. 10



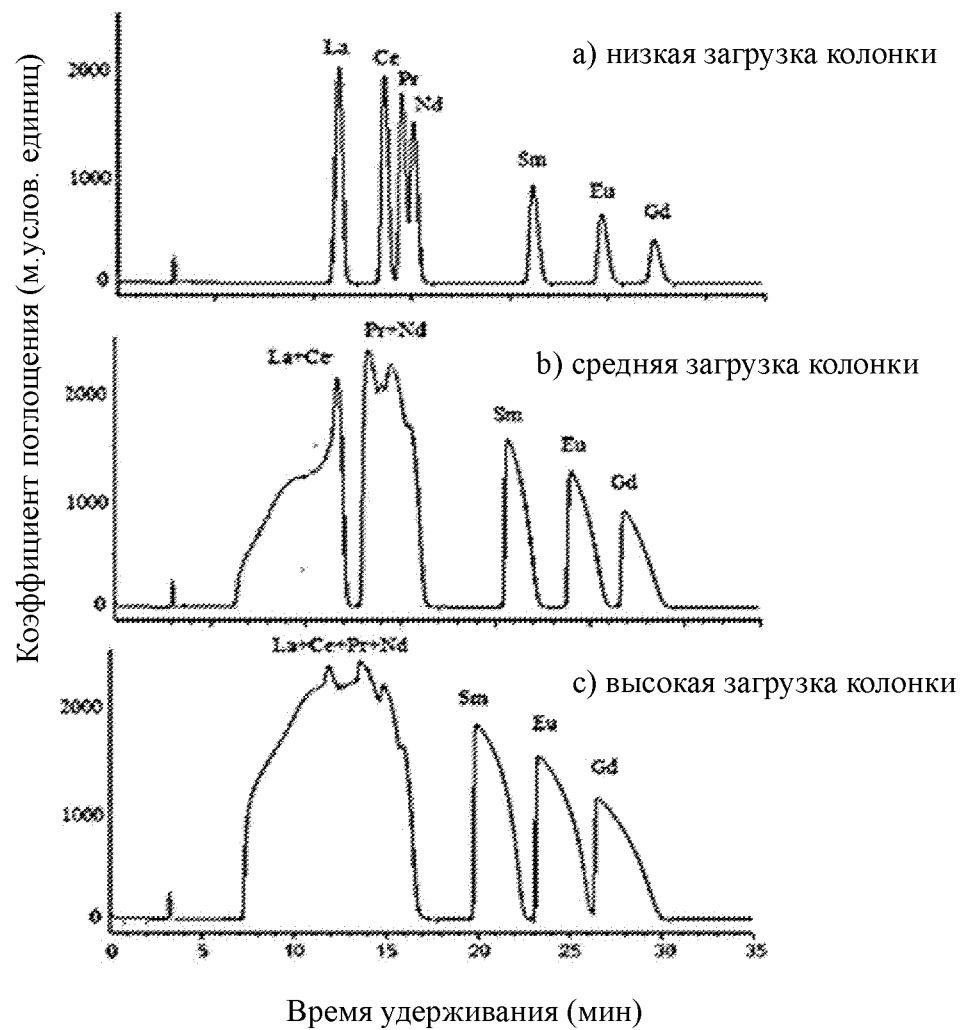
Фиг. 11



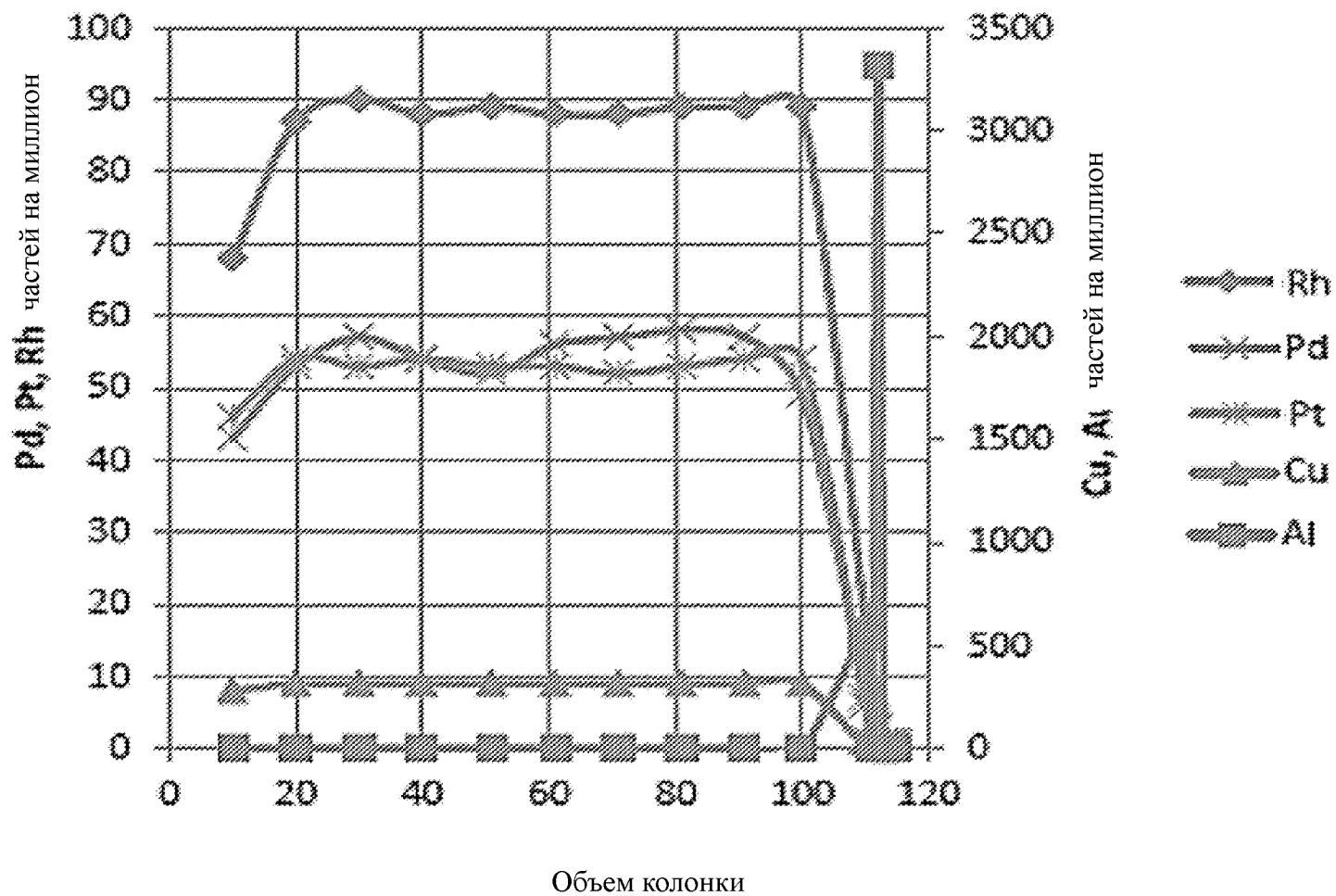
Фиг. 12



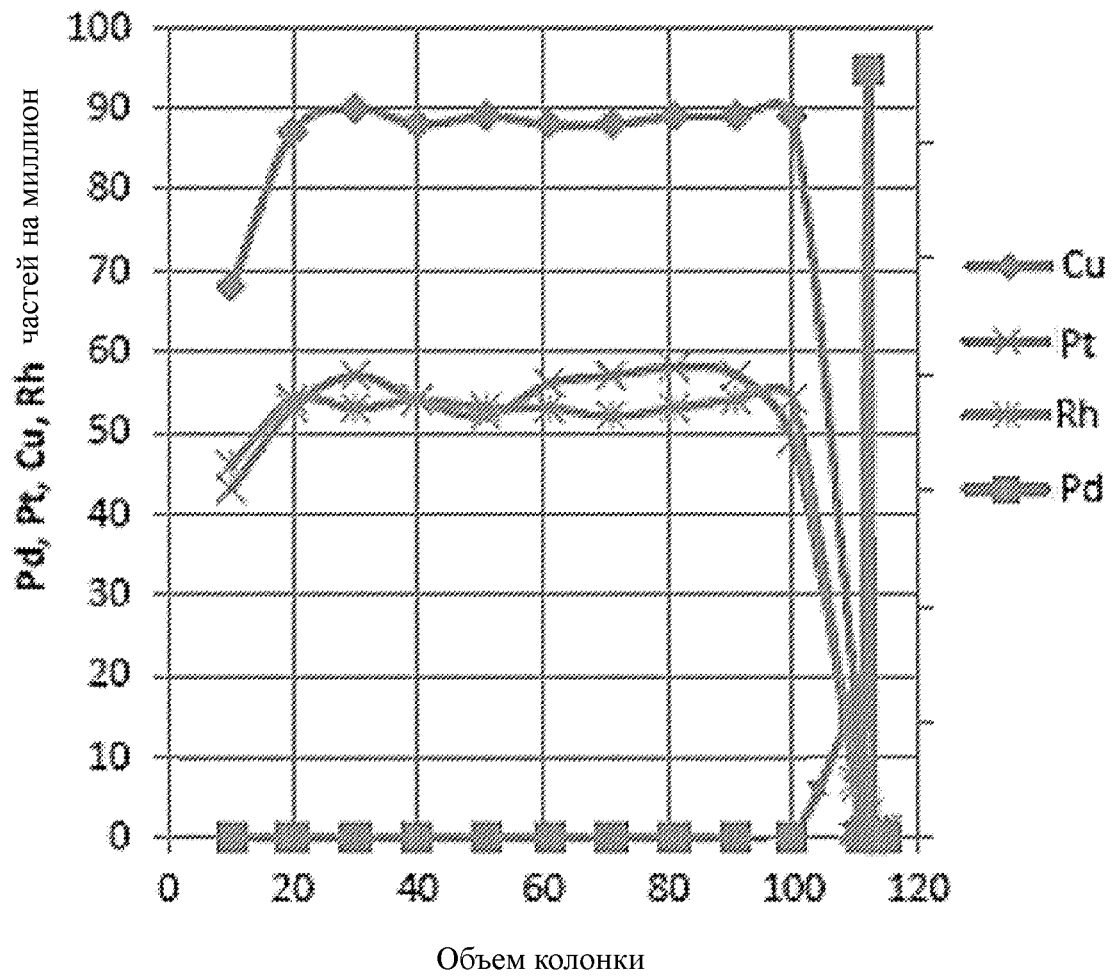
Фиг. 13



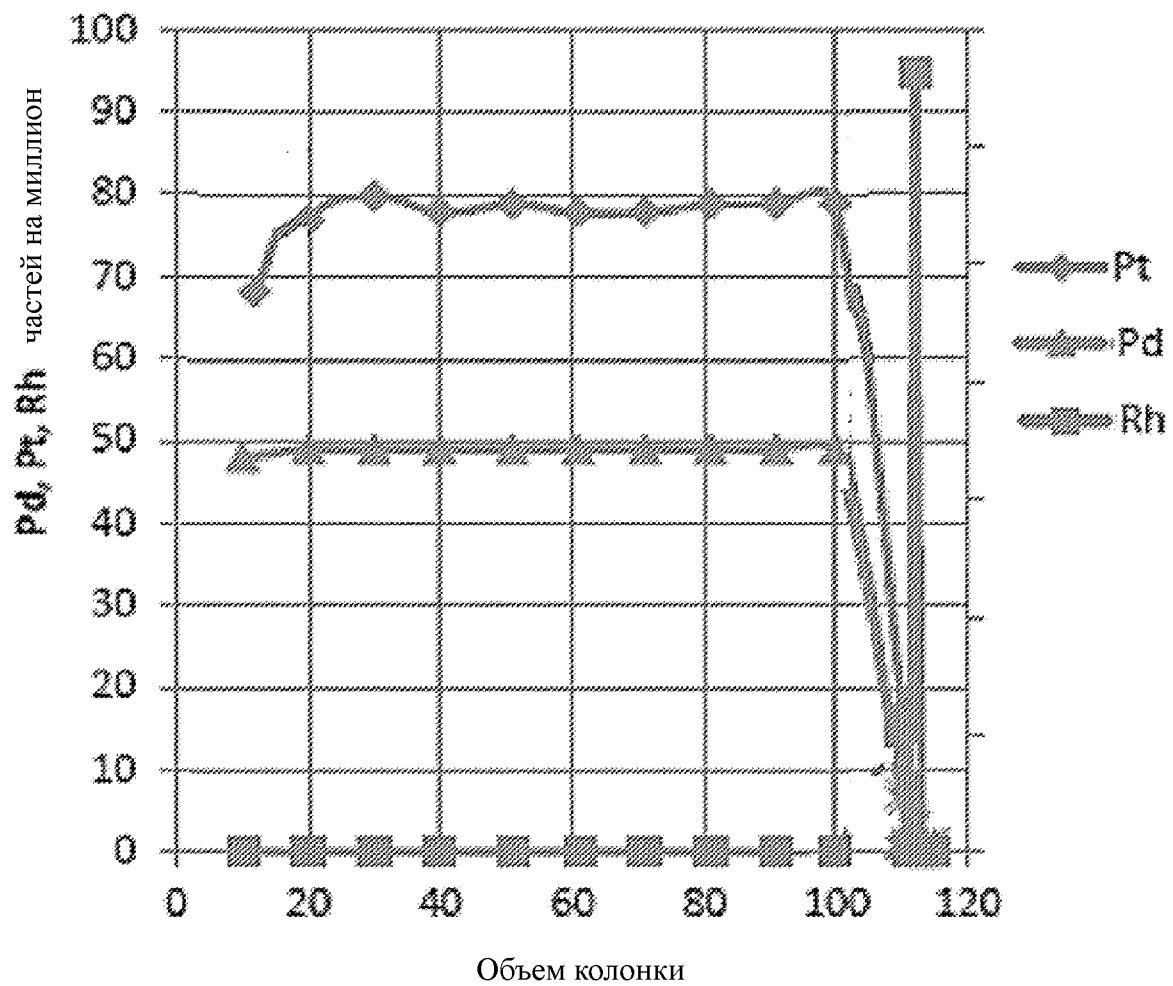
Фиг. 14



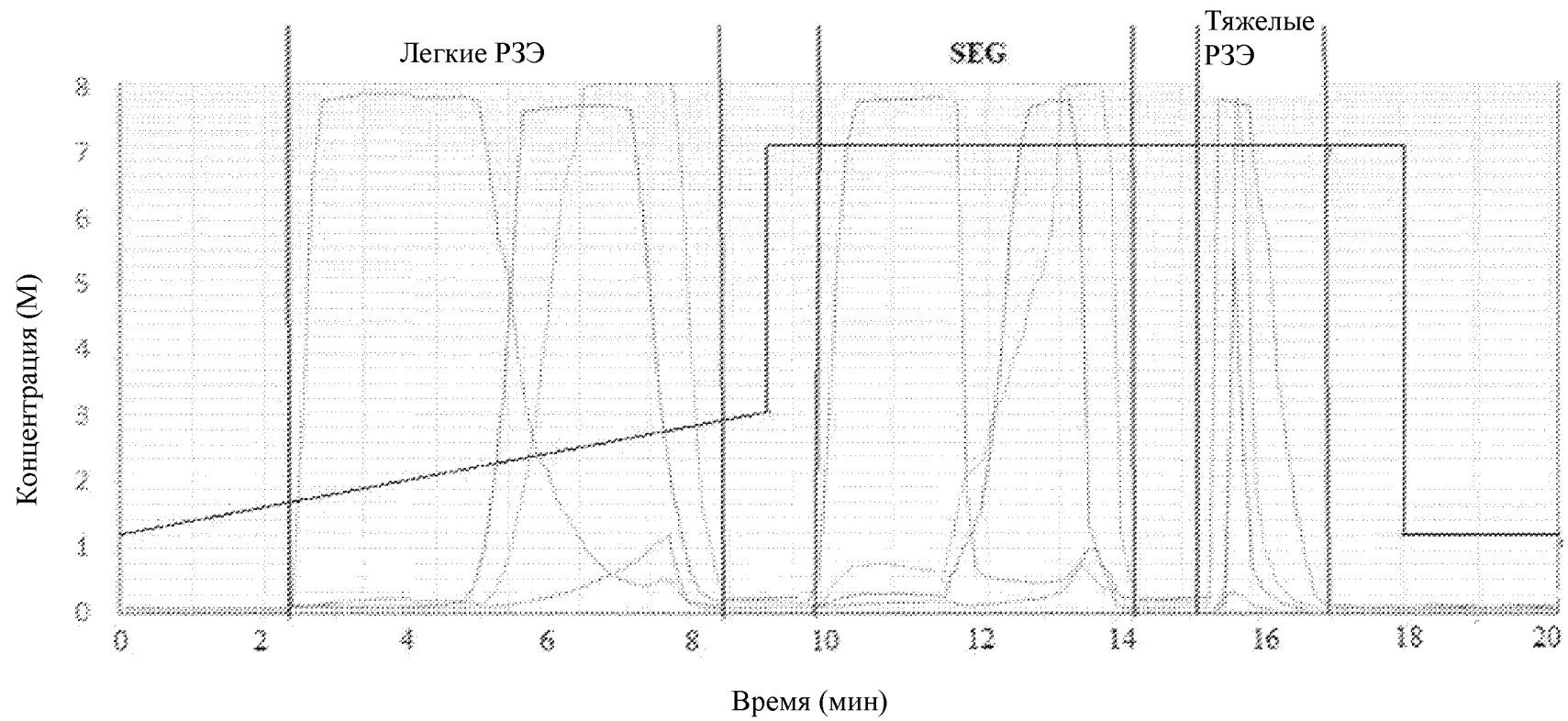
Фиг. 15



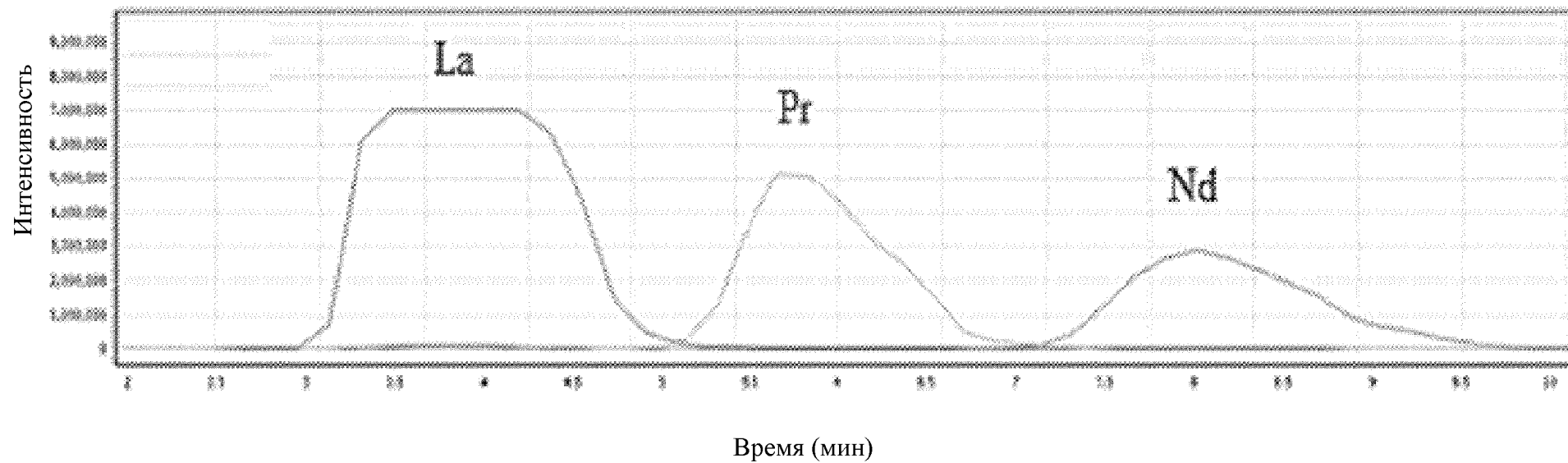
Фиг. 16



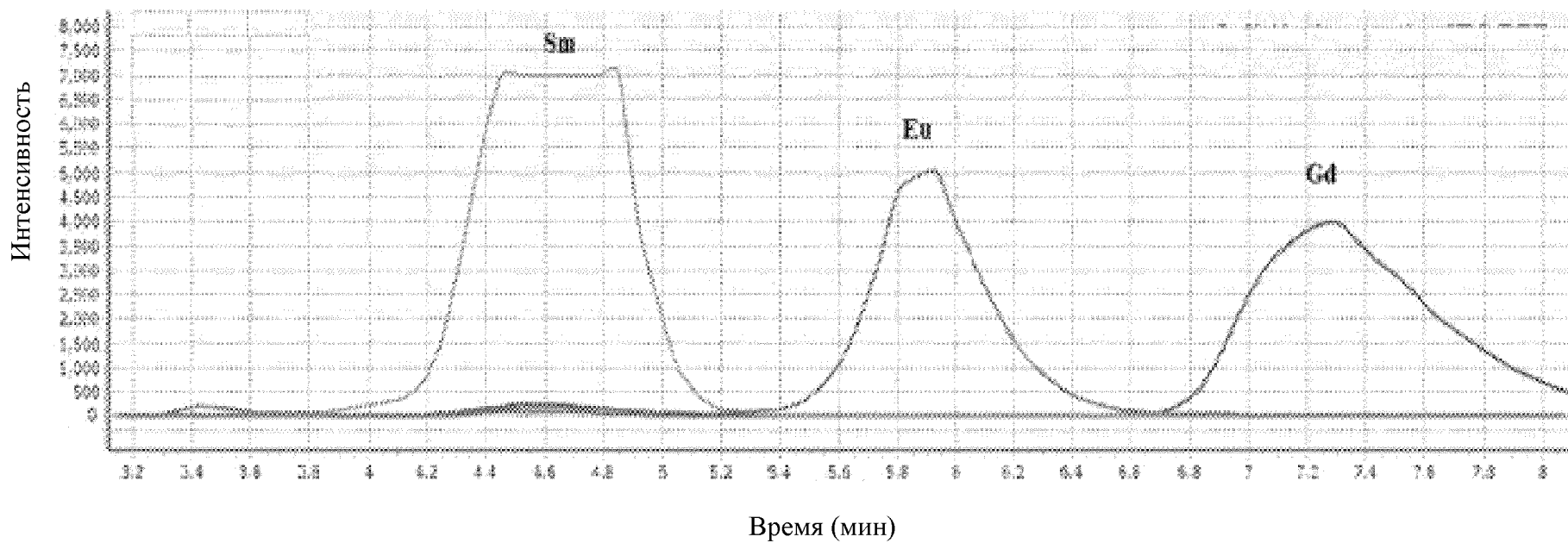
Фиг. 17



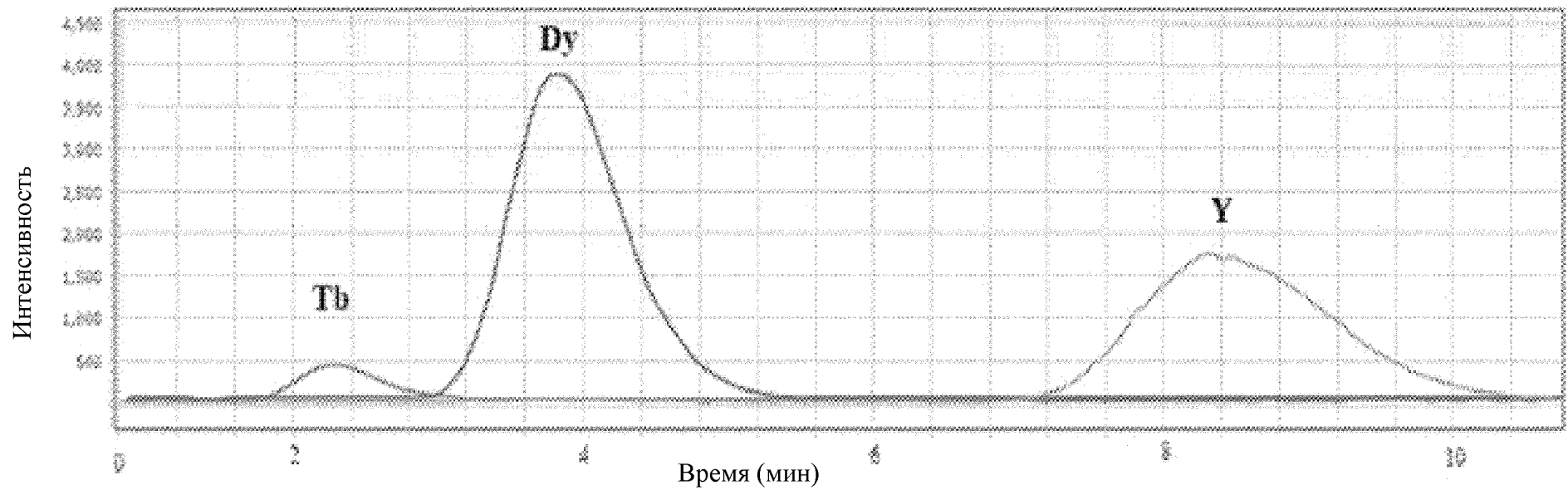
Фиг. 18



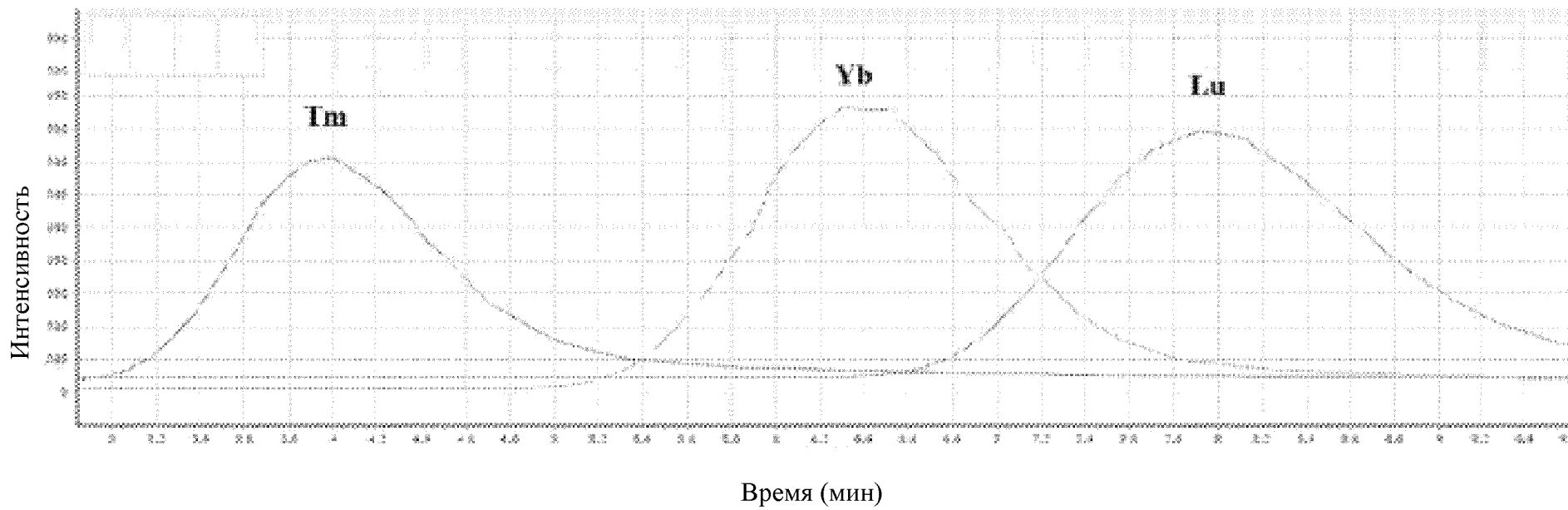
Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22