



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

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

(11)



1-0034422

(51)⁷ C22B 3/26; C22B 59/00; C07C 211/63

(13) B

(21) 1-2019-03731

(22) 14/12/2017

(86) PCT/GB2017/053754 14/12/2017

(87) WO2018/109483 21/06/2018

(30) 1621523.8 16/12/2016 GB

(45) 26/12/2022 417

(43) 25/11/2019 380A

(73) THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST (GB)

University Road, Belfast Antrim BT7 1NN Great Britain

(72) NOCKEMANN, Peter (DE); RITESH, Ruhela (IN).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP CHIẾT KIM LOẠI ĐẤT HIẾM, CHẤT LÔNG ION, PHƯƠNG
PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT LÔNG ION VÀ CHẾ PHẨM CHỨA CHẤT LÔNG ION

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chiết kim loại đất hiếm ra khỏi hỗn hợp gồm một hoặc nhiều kim loại đất hiếm, phương pháp này bao gồm bước cho dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm tiếp xúc với chế phẩm chứa chất lông ion để tạo ra pha chứa nước và pha không chứa nước trong đó kim loại đất hiếm đã được chiết theo cách chọn lọc. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến chất lông ion, phương pháp điều chế chất lông ion và chế phẩm chứa chất lông ion.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc chiết và tách các kim loại đất hiếm. Cụ thể, sáng chế đề cập đến việc chiết và tách kim loại đất hiếm bằng cách sử dụng các chất lỏng ion được điều chế đặc biệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kim loại đất hiếm, bao gồm lantanit (La đến Lu), Y, và Sc, có các tính chất lý hóa độc nhất khiến cho chúng là các thành phần chủ yếu của nhiều sản phẩm công nghệ cao và công nghệ môi trường như tuabin gió, màn hình LCD/LED, phospho, ổ từ (ổ cứng), và các bộ phận khác. Các ứng dụng này yêu cầu nguồn cung liên tục kim loại đất hiếm có độ tinh khiết cao cho công nghiệp mà hiện được đáp ứng bằng cách khai thác và xử lý quặng tự nhiên chứa các kim loại này. Tuy nhiên, có lo ngại rằng nhu cầu gia tăng theo hàm mũ đối với các kim loại này sẽ vượt trội nguồn cung trong những năm sắp tới và do đó việc khai thác các nguồn thứ cấp của các kim loại có giá trị này đã được quan tâm. Một nguồn như vậy là sự thu hồi các kim loại đất hiếm từ các vật liệu hết hạn sử dụng và vật liệu thải từ quá trình sản xuất (thường được gọi là “khai thác đô thị”), mà, mặc dù khá khó khăn, có thể tạo ra nguồn cấp liên tục các kim loại đất hiếm. Một trong số các yêu cầu quan trọng nhất của việc khai thác đô thị là sự phát triển các công nghệ/quy trình tách hiệu quả về mặt chi phí và bền vững mà cho phép tách chọn lọc và hiệu quả các kim loại đất hiếm ra khỏi nhau (tách trong nhóm) để tạo ra kim loại đất hiếm có độ tinh khiết cao.

Trong năm thập kỷ gần đây các quy trình khác nhau như chiết lỏng-lỏng (ví dụ quy trình Rhône-Poulenc), trao đổi ion, và kết tủa đã được phát triển. Trong số các công nghệ có sẵn khác nhau, chiết lỏng-lỏng đã được thấy là quy

trình thương mại thích hợp nhất do khả năng mở rộng, khả năng thích ứng và khả năng tuần hoàn lại của nó. Ngoài ra, quy trình chiết lỏng-lỏng sử dụng cho đến nay dùng các dung môi chiết phospho hữu cơ thương mại mà không có độ chọn lọc riêng đối với từng kim loại đất hiếm, do đó dẫn đến nhiều công đoạn để tách các kim loại đất hiếm ra khỏi nhau (xem Bảng 1). Hơn nữa, các bước xử lý bổ sung thường được yêu cầu để thu hồi kim loại đất hiếm với độ tinh khiết cao. Các yếu tố này dẫn đến sự gia tăng nhiều chi phí xử lý do đó gây khó khăn cho việc ước tính chi phí tổng thể của sản phẩm tiêu dùng. Ngoài ra, phần lớn các phương pháp sử dụng để tách kim loại đất hiếm cần sử dụng các dung môi hữu cơ, mà do tính độc, tính bay hơi và tính dễ cháy nên các dung môi này không được xem là thân thiện môi trường.

Một số quy trình chiết lỏng-lỏng sử dụng trong công nghiệp hiện nay có thể dùng để tách kim loại đất hiếm trong nhóm (ví dụ tách dysprosi ra khỏi neodim) được so sánh trên Bảng 1.

Hệ số tách cho từng cặp kim loại đất hiếm được biểu thị dưới dạng tỷ lệ của các hệ số phân bố (D_M) của các kim loại đất hiếm, trong đó hệ số phân bố của từng kim loại đất hiếm được xác định dưới dạng tỷ lệ nồng độ của nó trong pha không chứa nước với tỷ lệ nồng độ của nó trong pha chứa nước tức là $D_M = [M]_{N-Aq}/[M]_{Aq}$. Ví dụ, hệ số tách của dysprosi so với neodim = D_{Dy}/D_{Nd} .

Bảng 1: So sánh các hệ số tách của các dung môi chiết REM thường được sử dụng.

Chiết lỏng-lỏng	Thành phần chính	Hệ số tách	Tài liệu tham khảo
Quy trình HDEHP	Axit bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric	41,5 (Dy/Nd)	C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC, New York, 2005, trang 1-484.
Quy trình cyanex 272	Axit bis-(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic	1,36 (Dy/Nd)	B. Swain, E.O. Otu, Separation and Purification Technology, 83, (2011), 82-90

Quy trình cyanex 302	Axit bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-monothiophosphinic	239,3 (Dy/Nd)	M. Yuan, A. Luo, D. Li, <i>Acta Metall. Sin.</i> 1995, 8, 10-14.
Quy trình hiệp trợ	Este mono-(2-ethylhexyl) của axit 2-ethylhexylphosphonic; axit <i>sec</i> -nonylphenoxy axetic	1,17 (Dy/Nd)	N. Song, S. Tong, W. Liu, Q.Jia, W.Zhoua và W.Liaob, <i>J. Chem. Technol. Biotechnol.</i> , 2009, 84, 1798-1802.

Một dung môi chiết khác trong số các dung môi chiết phospho hữu cơ sử dụng phổ biến nhất, P507 (este mono(2-ethylhexyl) của axit 2-ethylhexyl phosphoric), cũng tạo ra các hệ số tách thấp, có độ chọn lọc đối với các kim loại đất hiếm nặng thường thấp hơn so với độ chọn lọc đối với các kim loại đất hiếm nhẹ (ví dụ Tm/Er (3,34), Yb/Tm (3,56), và Lu/Yb (1,78)). Sự thiếu hụt đáng kể khác về các dung môi chiết đất hiếm thông dụng như P507 đó là khó tách hoàn toàn các kim loại đất hiếm nặng, đặc biệt là đối với Tm(III), Yb(III), và Lu(III), cho dù ở độ axit cao. Độ chọn lọc thấp đối với các kim loại đất hiếm dẫn đến nhiều công đoạn cần thiết để tách hiệu quả, độ chiết thấp của các kim loại đất hiếm yêu cầu sử dụng nồng độ dung môi chiết cao hơn. Việc sản xuất dung môi chiết phospho hữu cơ cũng yêu cầu các phương pháp tổng hợp phức tạp bắt đầu từ các vật liệu ban đầu nguy hại và độ ổn định và khả năng tuần hoàn lại của các dung môi chiết này bị giới hạn. Sự nhũ hóa và ngâm chiết của dung môi chiết đã được nhận thấy dưới dạng vấn đề chung khác.

Dung môi chiết diamit chelat hóa gắn với nền mang silic oxit được báo cáo bởi Fryxell và các đồng tác giả đối với việc tách lantanit (*Inorganic Chemistry Communications*, 2011, 14, 971-974). Tuy nhiên, hệ thống này không thể sử dụng để chiết các kim loại đất hiếm trong điều kiện có tính axit (độ pH < 5) và chủ yếu thể hiện các hệ số hấp thụ và tách rất thấp giữa các kim loại đất hiếm.

Chất lỏng ion cũng đã được sử dụng làm dung môi chiết tiềm năng đối với các kim loại đất hiếm. Binnemans và các đồng tác giả báo cáo việc chiết Nd và Dy hoặc Y và Eu từ các hỗn hợp gồm các hợp chất kim loại chuyển tiếp bằng

chất lỏng ion betaini bis(triflometyl-sulfonyl)imit (*Green Chemistry*, 2015, 17, 2150-2163; *Green Chemistry*, 2015, 17, 856-868). Tuy nhiên, hệ thống này không thể sử dụng để thực hiện việc tách trong nhóm theo cách chọn lọc giữa các kim loại đất hiếm.

Chai và các đồng tác giả báo cáo việc sử dụng chất lỏng ion dựa trên este mono(2-ethylhexyl) của axit 2-ethylhexyl phosphonic (P507) bằng cation trioctylmetylamoni để tách kim loại đất hiếm (*Hydrometallurgy*, 2015, 157(C), 256-260). Trong trường hợp này chỉ các hệ số phân bố và hệ số tách thấp được thấy, cho thấy sự thiếu khả năng chiết và độ chọn lọc. Ngoài ra, trong quá trình thu hồi kim loại đất hiếm từ chất lỏng ion, axit bổ sung sẽ phân hủy chất lỏng ion cặp axit-bazơ, mà tiếp đó phải được hoàn nguyên bằng phản ứng trao đổi.

Sự tách Nd và Dy được báo cáo bởi Schelter và các đồng tác giả, nhờ đó đạt được việc tách bằng cách kết tủa sử dụng phối tử nitroxit ba chân để tạo ra các phức chất Nd và Dy có độ tan khác nhau trong benzen. Tuy nhiên, sự kết tủa không được xem là quy trình khả thi thương mại và, ngoài ra, quy trình này yêu cầu sử dụng các tiền chất kim loại đất hiếm đặc trưng và môi trường tro không chứa hơi ẩm, điều này rất không thực tế cho việc thiết kế quy mô lớn thương mại. Phương pháp này cũng dựa vào việc sử dụng benzen để đạt được mức tách cao, tuy nhiên đây là dung môi rất độc.

Yinghui Liu và các đồng tác giả, “Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation”, *Separation Science and Technology*, quyển 47, số 2, 15 tháng 1 năm 2012 (2012-01-15), các trang 223-232, XP055448149 đề cập đến các ứng dụng gần đây của chất lỏng ion dùng làm dung môi mới và dung môi chiết trong việc chiết và tách các kim loại đất hiếm.

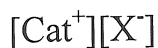
Do đó, cần phát triển các quy trình hiệu quả mà tăng cường độ chọn lọc tách và khả năng chiết, trong khi giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường.

Bằng cách sử dụng chất lỏng ion có cation bao gồm các dấu hiệu cụ thể, đã thấy rằng các kim loại đất hiếm có thể được chiết và được tách ra khỏi nhau với

độ chọn lọc và khả năng chiết tách so với các phương pháp đã biết sử dụng các dung môi chiết khác nhau. Vì phương pháp này sử dụng chất lỏng ion, nên dung môi chiết cũng có thể tạo ra độ bay hơi và tính dễ cháy giảm, có thể dẫn đến sự chiết kim loại đất hiếm an toàn hơn và thân thiện môi trường hơn.

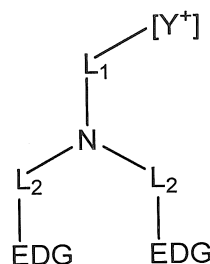
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Bởi vậy, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất phương pháp chiết kim loại đất hiếm ra khỏi hỗn hợp gồm một hoặc nhiều kim loại đất hiếm, phương pháp này bao gồm bước cho dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm tiếp xúc với chế phẩm chứa chất lỏng ion để tạo ra pha chứa nước và pha không chứa nước trong đó kim loại đất hiếm đã được chiết theo cách chọn lọc, trong đó chất lỏng ion có công thức:



trong đó:

$[\text{Cat}^+]$ là các loại cation có cấu trúc:



trong đó: $[\text{Y}^+]$ là nhóm được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni;

mỗi EDG là một nhóm cho điện tử; và

L_1 là nhóm liên kết được chọn từ nhóm C_{1-10} alkandiyl, C_{2-10} alkendiyl, C_{1-10} dialkanylete và C_{1-10} dialkanylketon;

mỗi L_2 là một nhóm liên kết độc lập được chọn từ nhóm C_{1-2} alkandiyl, C_2 alkendiyl, C_{1-2} dialkanylete và C_{1-2} dialkanylketon; và

$[X^-]$ là loại anion.

Thuật ngữ “chất lỏng ion” như được sử dụng ở đây đề cập đến chất lỏng mà có thể được tạo ra bằng cách làm nóng chảy muối, và khi được tạo ra như vậy chỉ gồm các ion. Chất lỏng ion có thể được tạo ra từ chất đồng nhất bao gồm một loại cation và một loại anion, hoặc có thể bao gồm nhiều hơn một loại cation và/hoặc nhiều hơn một loại anion. Bởi vậy, chất lỏng ion có thể bao gồm nhiều hơn một loại cation và một loại anion. Chất lỏng ion có thể còn bao gồm một loại cation, và một hoặc nhiều loại anion. Vẫn thêm nữa, chất lỏng ion có thể bao gồm nhiều hơn một loại cation và nhiều hơn một loại anion.

Thuật ngữ “chất lỏng ion” bao gồm các hợp chất có điểm nóng chảy cao và hợp chất có điểm nóng chảy thấp, ví dụ ở hoặc thấp hơn nhiệt độ trong phòng. Bởi vậy, nhiều chất lỏng ion có điểm nóng chảy thấp hơn 200°C , cụ thể là thấp hơn 100°C , quanh nhiệt độ trong phòng (15 đến 30°C), hoặc thậm chí thấp hơn 0°C . Chất lỏng ion có điểm nóng chảy thấp hơn khoảng 30°C thường được gọi là “chất lỏng ion ở nhiệt độ trong phòng” và thường thu được từ các muối hữu cơ có các cation dị vòng chứa nitơ. Trong chất lỏng ion ở nhiệt độ trong phòng, cấu trúc của cation và anion ngăn ngừa sự tạo thành cấu trúc tinh thể theo thứ tự và do đó muối là chất lỏng ở nhiệt độ trong phòng.

Chất lỏng ion được biết đến rộng rãi nhất dưới dạng dung môi. Nhiều chất lỏng ion đã được thể hiện có áp suất hơi không đáng kể, độ ổn định nhiệt độ, tính dễ cháy thấp và khả năng tuần hoàn lại. Do có sẵn số lượng lớn các hỗn hợp anion/cation nên có thể tinh chỉnh các tính chất vật lý của chất lỏng ion (ví dụ

điểm nóng chảy, khối lượng riêng, độ nhớt, và độ trộn lẫn với nước hoặc các dung môi hữu cơ) để thích hợp với các yêu cầu của ứng dụng cụ thể.

Thông thường, khi các kim loại đất hiếm được chiết từ các nguồn như quặng hoặc vật liệu thải, sản phẩm thu được là hỗn hợp gồm các kim loại đất hiếm hoà tan trong dung dịch nước axit. Trong phương pháp theo sáng chế, các kim loại đất hiếm có thể được chiết theo cách chọn lọc từ nguyên liệu axit chứa nước, không cần áp dụng việc xử lý đáng kể với nguyên liệu trước khi chiết.

Sẽ nhận thấy rằng để tạo ra pha chứa nước và pha không chứa nước khi tiếp xúc với dung dịch axit, chế phẩm chứa chất lỏng ion sẽ có tính kỵ nước đủ sao cho sự tách pha sẽ diễn ra giữa dung dịch nước và chế phẩm.

Bằng cách sử dụng chế phẩm chứa chất lỏng ion như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, bất ngờ là đã thấy rằng có thể đạt được độ chọn lọc và khả năng chiết gia tăng trong việc chiết các kim loại đất hiếm từ dung dịch axit. Sự kết hợp của khả năng chiết (thể hiện bởi hệ số phân bố) và độ chọn lọc (thể hiện bởi hệ số tách) cao là quan trọng cho quy trình tách hiệu quả về mặt thương mại vì số công đoạn tách cần thiết để tạo ra sản phẩm có thể được giảm mà không hy sinh độ tinh khiết. Ví dụ, theo phương pháp của sáng chế, các hỗn hợp gồm dysprosi và neodým có thể được tách với độ chọn lọc (hệ số tách) hơn 1000:1 trong một lần tiếp xúc. Đây là mức tăng đáng kể so với các quy trình đã biết như được nêu trong bảng 1.

Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng sự có mặt của nguyên tử cho nitor ở tâm trong chất lỏng ion cho phép có các độ bền liên kết khác nhau với các kim loại đất hiếm khác nhau do bán kính ion khác nhau do sự co lantanit. Theo cách này, một số kim loại đất hiếm được liên kết ưu tiên bởi dung môi chiết chất lỏng ion kỵ nước, dẫn đến sự tách trong nhóm hiệu quả đối với các kim loại đất hiếm. Tin rằng sự bố trí liên kết nitor thay đổi này dưới dạng một phần của chất lỏng ion tạo ra sự chiết các kim loại đất hiếm đặc biệt hiệu quả được mô tả ở đây. Đương nhiên, sẽ nhận thấy rằng chất lỏng ion bao gồm chất

cho nito, trong khi phân biệt giữa các kim loại đất hiếm khác nhau, phải có nhóm cho điện tử bổ sung được gắn để tạo ra khả năng chiết đủ.

Tốt hơn nếu phương pháp này còn bao gồm bước thu hồi kim loại đất hiếm từ pha không chứa nước. Sự thu hồi này có thể được thực hiện bằng cách sử dụng biện pháp thích hợp bất kỳ, tuy nhiên ưu tiên là kim loại đất hiếm được thu hồi từ pha không chứa nước bằng cách tách bằng dung dịch tách có tính axit.

Sẽ nhận thấy rằng dung dịch tách có tính axit có thể là dung dịch axit bất kỳ mà giải phóng kim loại đất hiếm ra khỏi chất lỏng ion. Trong phần lớn các phương án, dung dịch tách có tính axit sẽ là dung dịch tách có tính axit chứa nước và axit gần như sẽ vẫn ở trong pha chứa nước khi tiếp xúc với chất lỏng ion. Tốt hơn nếu dung dịch tách có tính axit bao gồm dung dịch axit clohydric hoặc dung dịch axit nitric.

Việc tách kim loại đất hiếm có thể được tiến hành theo cách thích hợp bất kỳ. Tốt hơn nếu chất lỏng ion được cho tiếp xúc với dung dịch tách có tính axit trong 2 hoặc nhiều chu trình tách để tách hoàn toàn kim loại đất hiếm, tốt hơn nếu 2 hoặc 3 chu trình tách được sử dụng. Theo một số phương án, một chu trình tách có thể được sử dụng. “Chu trình tách” như đề cập ở đây sẽ thường bao gồm bước cho dung dịch tách có tính axit tiếp xúc với chế phẩm, làm cân bằng trong một khoảng thời gian, ví dụ 15 đến 30 phút, và tách pha chứa nước và pha hữu cơ. Chu trình thứ hai có thể được tiến hành bằng cách cho chế phẩm tiếp xúc với dung dịch tách có tính axit khác gần như không chứa các kim loại đất hiếm.

Một ưu điểm của dung môi chiết chất lỏng ion như được mô tả đối với khía cạnh thứ nhất đó là kim loại đất hiếm có thể được tách ra khỏi chất lỏng ion ở độ pH tương đối cao. Điều này tiết kiệm chi phí liên quan đến lượng và nồng độ axit cần thiết để tách các kim loại đất hiếm ra khỏi chất lỏng ion và thiết bị cần thiết để xử lý các axit mạnh như vậy. Ngoài ra, có thể tách hoàn toàn các kim loại đất hiếm ra khỏi chất lỏng ion ở độ pH tương đối cao, trong khi đối với nhiều dung môi chiết như P507 thì khó tách hoàn toàn các kim loại đất hiếm nặng (ví dụ Tm(III), Yb(III), Lu(III)) cho dù ở độ pH thấp.

Bởi vậy, tốt hơn nếu dung dịch tách có tính axit có độ pH bằng 0 hoặc cao hơn. Theo các phương án ưu tiên, dung dịch tách có tính axit có độ pH bằng 1 hoặc thấp hơn.

Theo các phương án ưu tiên, phương pháp bao gồm bước chiết kim loại đất hiếm ra khỏi hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều kim loại đất hiếm. Tốt hơn nếu dung dịch axit bao gồm kim loại đất hiếm thứ nhất và kim loại đất hiếm thứ hai, và phương pháp này bao gồm bước:

(a) phân tách ưu tiên kim loại đất hiếm thứ nhất thành pha không chứa nước.

Tốt hơn nếu phương pháp này còn bao gồm, trong bước (a), việc tách pha không chứa nước ra khỏi dung dịch axit; và

(b) cho dung dịch axit đã cạn kiệt kim loại đất hiếm thứ nhất tiếp xúc với chế phẩm chứa chất lỏng ion, và tùy ý thu hồi kim loại đất hiếm thứ hai từ đó.

Theo một số phương án ưu tiên, kim loại đất hiếm thứ nhất được thu hồi từ pha không chứa nước trong bước (a), và pha không chứa nước này được tuần hoàn lại và được sử dụng làm chế phẩm trong bước (b).

Sẽ nhận thấy rằng, vì khả năng chiết (hệ số phân bố) đối với kim loại đất hiếm cụ thể thay đổi với độ pH, nên có thể ưu tiên chiết các kim loại đất hiếm khác nhau ở các độ pH khác nhau. Ví dụ, dung dịch axit có thể có độ pH thấp hơn trong bước (a) khi so sánh với độ pH trong bước (b). Tốt hơn nếu dung dịch axit có độ pH nhỏ hơn 3,5 trong bước (a), và dung dịch axit có độ pH lớn hơn 3,5 trong bước (b). Thông thường, 2 hoặc 3 chu trình chiết sẽ được thực hiện ở độ pH cụ thể. Mặc dù phương án nêu trên mô tả việc chiết chỉ trong hai giá trị độ pH khác nhau, nhưng sẽ nhận thấy rằng sự tách kim loại đất hiếm sẽ thường được tiến hành qua một khoảng giá trị độ pH, với sự tăng dần độ pH và nhiều bước chiết. Ví dụ, trong đó ba hoặc nhiều kim loại đất hiếm được tách, một số bước tách có thể được tiến hành qua một khoảng độ pH cụ thể, ví dụ từ độ pH trong khoảng từ 1 đến 4.

Dung dịch axit từ đó kim loại đất hiếm được chiết có thể có độ pH thích hợp bất kỳ. Tốt hơn nếu kim loại đất hiếm được chiết ở độ pH lớn hơn 1, tốt hơn nếu ở độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 4.

Độ pH của dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm có thể được điều chỉnh theo cách thích hợp bất kỳ như được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này biết rõ. Ví dụ, độ pH của dung dịch axit có thể được thay đổi bằng cách bổ sung tác nhân tinh luyện axit như dung dịch kiềm yếu bao gồm natri cacbonat, natri bicacbonat, amoniac, CO_2 , amin hoặc rượu.

Các phương án nêu trên đề cập đến sự tách các kim loại đất hiếm cụ thể ra khỏi nhau trực tiếp từ dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm ở các độ pH thay đổi. Tuy nhiên, sẽ được hiểu rằng trình tự chiết thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng để tách các kim loại đất hiếm. Ví dụ, hai hoặc nhiều kim loại đất hiếm có thể được chiết từ dung dịch axit đến pha không chứa nước đồng thời ở độ pH cao hơn, tiếp theo là chiết ngược pha không chứa nước bằng dung dịch axit có độ pH thấp hơn để tách từng kim loại đất hiếm. Bởi vậy, tất cả hoặc chỉ một số kim loại đất hiếm có trong dung dịch axit có thể được tách ban đầu ra khỏi dung dịch axit bằng cách sử dụng chế phẩm chứa chất lỏng ion.

Sẽ nhận thấy rằng sự tách các cặp nhất định của các kim loại đất hiếm có tầm quan trọng đặc biệt do sự thu hồi đồng thời chúng từ các vật liệu thải có giá trị khác. Ví dụ, Nd và Dy được sử dụng rộng rãi trong các nam châm vĩnh cửu cho nhiều ứng dụng như ổ cứng, máy quét MRI, động cơ điện và máy phát điện. La và Eu cũng là một cặp quan trọng do sự sử dụng thông thường của chúng trong phospho đèn, các phospho khác bao gồm Y và Eu (phospho YOX); La, Ce và Tb (phospho LAP); Gd, Ce và Tb (phospho CBT); và Ce, Tb (phospho CAT).

Bởi vậy, theo các phương án ưu tiên, kim loại đất hiếm thứ nhất là dysprosi, và kim loại đất hiếm thứ hai là neodým. Theo các phương án ưu tiên khác, kim loại đất hiếm thứ nhất là lantan, và kim loại đất hiếm thứ hai là europi. Theo các phương án ưu tiên khác, kim loại đất hiếm thứ nhất là terbi, và kim loại đất hiếm thứ hai là xeri.

Chế phẩm có thể được cho tiếp xúc với dung dịch axit theo cách thích hợp bất kỳ và theo tỷ lệ thích hợp bất kỳ sao cho sự trao đổi các kim loại đất hiếm đạt được giữa pha chứa nước và pha không chứa nước.

Tốt hơn nếu chế phẩm được bổ sung vào dung dịch axit theo tỷ lệ thể tích từ 0,5:1 đến 2:1, tốt hơn nếu từ 0,7:1 đến 1,5:1, tốt hơn nếu từ 0,8:1 đến 1,2:1, ví dụ 1:1. Đương nhiên, sẽ nhận thấy rằng tỷ lệ thể tích sẽ thay đổi phụ thuộc vào cách trong đó dung dịch axit được cho tiếp xúc với chế phẩm chứa chất lỏng ion.

Tốt hơn nếu trước khi cho chế phẩm tiếp xúc với dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm thì chế phẩm được làm cân bằng bằng dung dịch axit có cùng độ pH như dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm. Theo cách này, hỗn hợp gồm chế phẩm và dung dịch axit sẽ thường vẫn ở độ pH mong muốn trong quá trình chiết.

Chế phẩm có thể được cho tiếp xúc với dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm trong các điều kiện bất kỳ thích hợp để chiết kim loại đất hiếm.

Sẽ nhận thấy rằng nhiệt độ sử dụng trong quá trình tiếp xúc của dung dịch axit với chế phẩm chứa chất lỏng ion có thể là nhiệt độ thích hợp bất kỳ và có thể thay đổi theo độ nhớt của chế phẩm chứa chất lỏng ion. Ví dụ, trong đó chế phẩm có độ nhớt cao hơn được sử dụng, nhiệt độ cao hơn có thể là cần thiết để thu được các kết quả tối ưu.

Tốt hơn nếu dung dịch axit được cho tiếp xúc với chế phẩm ở nhiệt độ môi trường, tức là không có sự gia nhiệt hoặc làm nguội bên ngoài. Đương nhiên sẽ nhận thấy rằng sự thay đổi nhiệt độ có thể xuất hiện một cách tự nhiên trong quá trình chiết do chế phẩm tiếp xúc với dung dịch axit.

Chế phẩm có thể được cho tiếp xúc với dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm trong một khoảng thời gian bất kỳ thích hợp để tạo điều kiện thuận lợi cho việc chiết kim loại đất hiếm thành pha không chứa nước. Tốt hơn nếu khoảng thời gian này sẽ là sao cho đạt được sự cân bằng và tỷ lệ của kim loại đất hiếm trong các pha chứa nước và pha không chứa nước là không đổi. Theo các phương án ưu tiên, phương pháp này bao gồm bước cho dung dịch axit chứa kim loại đất

hiếm và chế phẩm tiếp xúc trong thời gian từ 10 đến 40 phút, tốt hơn nếu từ 15 đến 30 phút.

Tốt hơn nếu phương pháp này còn bao gồm bước cho tiếp xúc và trộn vật lý dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm và chế phẩm. Việc trộn như vậy sẽ thường tăng tốc độ chiết kim loại đất hiếm. Thiết bị thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng để đạt được điều này và thiết bị trộn là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, hỗn hợp có thể được trộn bằng cách sử dụng bộ phận khuấy trộn hoặc bộ phận khuấy. Thiết bị trộn có thể bao gồm thiết bị được thiết kế đặc biệt cho việc trộn nhiều pha như các thiết bị có lực cắt cao. Theo cách khác, việc trộn có thể bao gồm việc lắc hỗn hợp, ví dụ, sử dụng bộ phận lắc tác động bằng cổ tay.

Sự tách pha chứa nước và pha không chứa nước có thể được thực hiện bằng phương pháp thích hợp bất kỳ, ví dụ bằng cách sử dụng thiết bị quy mô nhỏ như phễu tách hoặc thiết bị Craig. Sẽ nhận thấy rằng các pha sẽ thường được lắng trước khi tách. Việc lắng có thể là nhờ trọng lực hoặc tốt hơn nếu được gia tốc bằng cách sử dụng thiết bị bổ sung như thiết bị ly tâm. Theo cách khác, pha chứa nước và pha không chứa nước có thể được tách bằng cách sử dụng thiết bị mà đều tiếp xúc và tách các pha, ví dụ thiết bị chiết ly tâm, cột rung, hoặc thiết bị lắng-thiết bị trộn kết hợp.

Sẽ nhận thấy rằng để chiết hoặc tách một số kim loại đất hiếm, nhiều bước chiết và tách có thể được thực hiện. Điều này có thể bao gồm việc đa chiết dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm bằng chế phẩm hoặc đa chiết ngược pha không chứa nước bằng dung dịch nước axit. Theo sáng chế, cần ít bước hơn để tách các kim loại đất hiếm do dung môi chiết chất lỏng ion tạo ra hệ số tách và hệ số phân bố cao hơn mức thường thấy trong các hệ thống đã biết.

Thuật ngữ nhóm cho điện tử (EDG: electron donating group) như được sử dụng ở đây sẽ được hiểu là bao gồm nhóm bất kỳ có một cặp điện tử có sẵn để tạo ra liên kết phối hợp với chất nhận. Cụ thể, sẽ nhận thấy rằng nhóm cho điện tử, như xác định ở đây, đề cập đến các nhóm có một cặp điện tử có sẵn có thể phối hợp với kim loại đất hiếm để tạo ra phức chất kim loại-phối tử. Cũng sẽ

được hiểu rằng EDG thường sẽ có một nguyên tử từ đó các điện tử được cho để tạo ra liên kết. Tuy nhiên, theo cách khác các điện tử có thể được cho từ một hoặc nhiều liên kết giữa các nguyên tử, tức là EDG có thể là phối tử có độ liên hợp bằng 2 hoặc lớn hơn.

Sẽ được hiểu rằng việc bố trí các EDG và các liên kết L_2 sẽ là sao cho các EDG và nguyên tử nitơ ở tâm có thể phối hợp với kim loại đất hiếm một cách đồng thời.

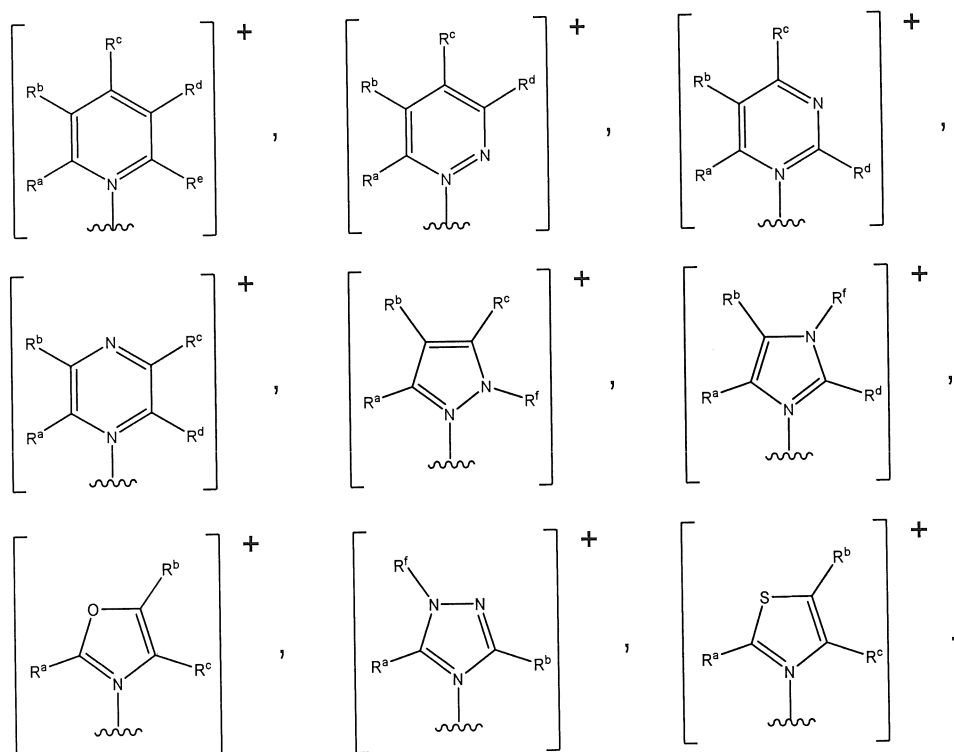
Tốt hơn nếu khi liên kết nitơ L_1 với mỗi L_2 và một trong số EDG đều phối hợp với một kim loại, vòng được tạo ra bởi nitơ, L_2 , EDG và kim loại là vòng có 5 hoặc 6 cạnh, tốt hơn là vòng có 5 cạnh.

Theo các phương án ưu tiên, $[Y^+]$ là cation không vòng được chọn từ:



trong đó: mỗi R^a , R^b và R^c độc lập được chọn từ các nhóm C_{1-30} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl được thể tùy ý.

Theo các phương án ưu tiên khác, $[Y^+]$ là cation vòng được chọn từ:

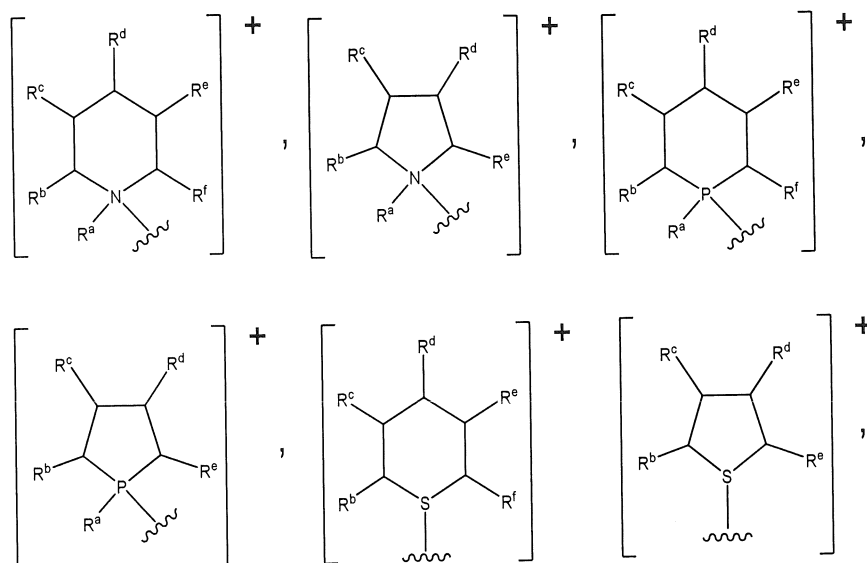


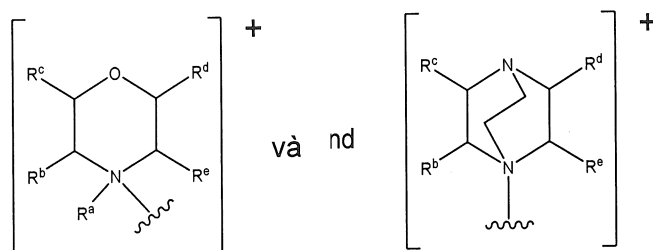
trong đó: mỗi R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f độc lập được chọn từ: hydro và các nhóm C_{1-30} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl được thế tùy ý, hoặc hai nhóm bất kỳ trong số R^a , R^b , R^c , R^d và R^e gắn với các nguyên tử cacbon liền kề tạo ra mạch metylen được thế tùy ý $-(CH_2)_q-$ trong đó q nằm trong khoảng từ 3 đến 6.

Thích hợp là, theo các phương án ưu tiên, ít nhất một trong số R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f là nhóm C_{1-5} được thế bằng $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)OR^x$, $-OS(O)R^x$, $-NR^x C(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(O)OR^y$, $-OC(O)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)OR^y$, $-OC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)SR^y$, $-SC(S)NR^y R^z$, $-NR^x C(S)NR^y R^z$, $-C(O)NR^y R^z$, $-C(S)NR^y R^z$, trong đó R^x , R^y và R^z độc lập được chọn từ hydro hoặc C_{1-6} alkyl.

Theo các phương án ưu tiên khác của sáng chế, $[Y^+]$ là cation dị vòng bão hòa được chọn từ amoni vòng, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, morpholini, phosphoni vòng, piperazini, piperidini, quinuclidini, và sulfoni vòng.

Tốt hơn nếu $[Y^+]$ là cation dị vòng bão hòa có công thức:

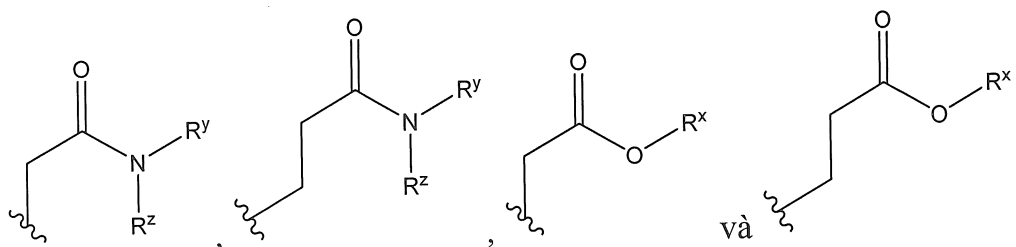




trong đó: R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f , là như được xác định ở trên.

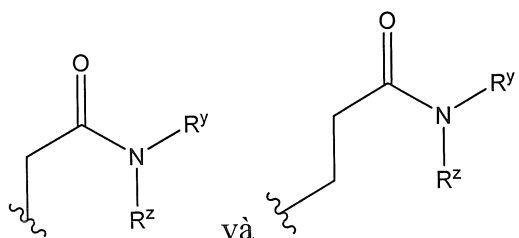
Tốt hơn nếu ít nhất một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là nhóm C_{1-3} alkyl được thế bằng $-\text{CO}_2R^x, -\text{C(O)NR}^yR^z$, trong đó R^x , mỗi R^y và R^z độc lập được chọn từ C_{3-6} alkyl.

Tốt hơn nữa nếu ít nhất một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là nhóm được chọn từ:



trong đó $R^y = R^z$, và trong đó mỗi R^x, R^y và R^z được chọn từ C_{3-6} alkyl, tốt hơn là C_4 alkyl, ví dụ *i*-Bu.

Vẫn tốt hơn nữa nếu ít nhất một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là một nhóm được chọn từ:

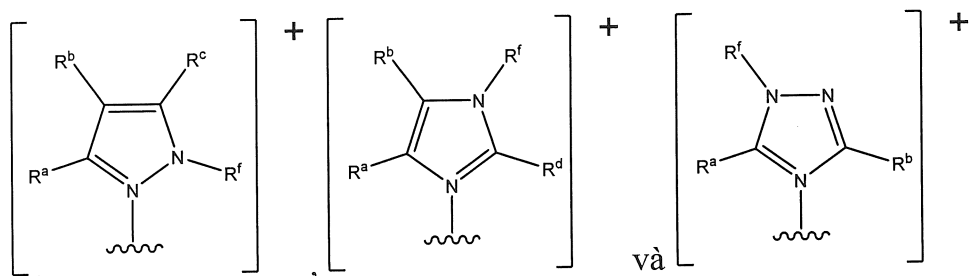


trong đó $R^y = R^z$, và trong đó R^y và R^z được chọn từ C_{3-6} alkyl, tốt hơn là C_4 alkyl, ví dụ *i*-Bu.

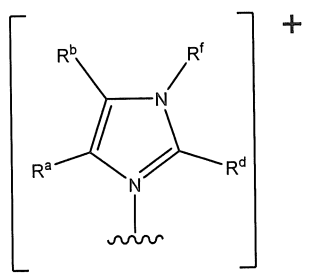
Theo các phương án ưu tiên, một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là nhóm C_{1-5} alkyl được thế, và nhóm còn lại trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f độc lập được

chọn từ H và nhóm C₁₋₅ alkyl không được thế, tốt hơn nếu nhóm còn lại trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là H.

Tốt hơn nếu [Y⁺] là cation vòng được chọn từ:



tốt hơn nữa nếu [Y⁺] là cation vòng:



tốt hơn nếu trong đó R^f là nhóm C₁₋₅ alkyl được thế, và nhóm còn lại trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f độc lập được chọn từ H và nhóm C₁₋₅ alkyl không được thế.

Theo các phương án ưu tiên, L₁ là nhóm liên kết được chọn từ nhóm C₁₋₁₀ alkandiyl và C₁₋₁₀alkendiyl, tốt hơn nữa nếu được chọn từ nhóm C₁₋₅ alkandiyl và C₂₋₅alkendiyl, và tốt nhất nếu được chọn từ nhóm C₁₋₅ alkandiyl, ví dụ là nhóm liên kết được chọn từ -CH₂-, -C₂H₄- và -C₃H₆-.

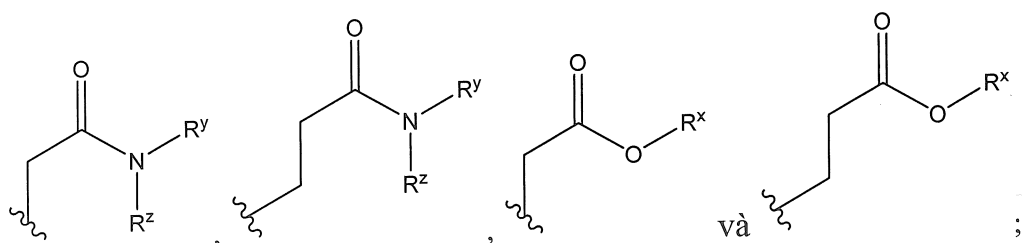
Theo các phương án ưu tiên, mỗi L₂ là nhóm liên kết độc lập được chọn từ nhóm C₁₋₂alkandiyl và C₂ alkendiyl, tốt hơn nếu được chọn từ nhóm C₁₋₂ alkandiyl, ví dụ độc lập được chọn từ -CH₂- và -C₂H₄-.

Mỗi EDG có thể là một nhóm cho điện tử thích hợp bất kỳ có thể tạo ra liên kết phối hợp với kim loại đất hiếm để tạo ra phức chất kim loại-phối tử.

Tốt hơn nếu mỗi EDG là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ — CO₂R^x, —OC(O)R^x, —CS₂R^x, —SC(S)R^x, —S(O)OR^x, —OS(O)R^x, —NR^xC(O)NR^yR^z, —

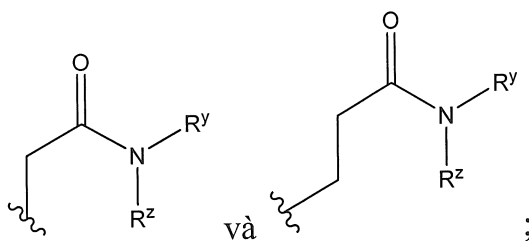
$\text{NR}^x\text{C(O)OR}^y$, $-\text{OC(O)NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)OR}^y$, $-\text{OC(S)NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)SR}^y$, $-\text{SC(S)NR}^y\text{R}^z$, $-\text{NR}^x\text{C(S)NR}^y\text{R}^z$, $-\text{C(O)NR}^y\text{R}^z$, $-\text{C(S)NR}^y\text{R}^z$, trong đó R^x , R^y và R^z độc lập được chọn từ H hoặc C_{1-6} alkyl. Tốt hơn nữa nếu mỗi EDG là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ $-\text{CO}_2\text{R}^x$ và $-\text{C(O)NR}^y\text{R}^z$, trong đó mỗi R^x , R^y và R^z độc lập được chọn từ C_{3-6} alkyl.

Theo các phương án ưu tiên, mỗi $-\text{L}_2\text{-EDG}$ là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ:



trong đó $\text{R}^y = \text{R}^z$, và trong đó mỗi R^x , R^y và R^z được chọn từ C_{3-6} alkyl, tốt hơn là C_4 alkyl, ví dụ *i*-Bu.

Tốt hơn nữa nếu mỗi $-\text{L}_2\text{-EDG}$ là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ:



trong đó $\text{R}^y = \text{R}^z$, và trong đó R^y và R^z được chọn từ C_{3-6} alkyl, tốt hơn là C_4 alkyl, ví dụ *i*-Bu.

Sẽ nhận thấy rằng, như nêu trên, việc chiết các kim loại đất hiếm được thực hiện bởi độ chức đặc trưng của cation của chất lỏng ion. Bởi vậy, loại anion thích hợp bất kỳ $[\text{X}^-]$ có thể được sử dụng dưới dạng một phần của chất lỏng ion dùng trong phương pháp theo sáng chế.

Tốt hơn nếu $[\text{X}^-]$ là một hoặc nhiều loại anion được chọn từ: hydroxit, halogenua, pechalogenua, giả halogenua, sulphat, sulphit, sulfonat, sulfonimit, phosphat, phosphit, phosphonat, methit, borat, carboxylat, azolat, cacbonat,

cacbamat, thiophosphat, thiocacboxylat, thiocacbamat, thiocacbonat, xantat, thiosulfonat, thiosulfat, nitrat, nitrit, tetrafloroborat, hexaflorophosphat và perclorat, halometalat, axit amin, borat, polyfloalkoxyaluminat.

Ví dụ, tốt hơn nếu $[X^-]$ là một hoặc nhiều loại anion được chọn từ:

- a) anion halogenua được chọn từ: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- b) anion pechalogenua được chọn từ: $[I_3]^-$, $[I_2Br]^-$, $[IBr_2]^-$, $[Br_3]^-$, $[Br_2C]^-$, $[BrCl_2]^-$, $[ICl_2]^-$, $[I_2Cl]^-$, $[Cl_3]^-$;
- c) anion giả halogenua được chọn từ: $[N_3]^-$, $[NCS]^-$, $[NCSe]^-$, $[NCO]^-$, $[CN]^-$;
- d) anion sulphat được chọn từ: $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O]^-$;
- e) anion sulphit được chọn từ: $[HSO_3]^-$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2]^-$;
- f) anion sulfonat được chọn từ: $[R^1SO_2O]^-$;
- g) anion sulfonimit được chọn từ: $[(R^1SO_2)_2N]^-$;
- h) anion phosphat được chọn từ: $[H_2PO_4]^-$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$;
- i) anion phosphit được chọn từ: $[H_2PO_3]^-$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO]^-$;
- j) anion phosphonat được chọn từ: $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O]^-$;
- k) anion methit được chọn từ: $[(R^1SO_2)_3C]^-$;
- l) anion borat được chọn từ: [bisoxalatoborat], [bismalonatoborat] tetrakis[3,5-bis(triflometyl)phenyl]borat, tetrakis(pentaflorophenyl)borat;
- m) anion cacboxylat được chọn từ: $[R^2CO_2]^-$;
- n) anion azolat được chọn từ: [3,5-dinitro-1,2,4-triazolat], [4-nitro-1,2,3-triazolat], [2,4-dinitroimidazolat], [4,5-dinitroimidazolat], [4,5-dixyanoimidazolat], [4-nitroimidazolat], [tetrazolat];
- o) anion chứa lưu huỳnh được chọn từ: thiocacbonat (ví dụ $[R^2OCS_2]^-$, thiocacbamat (ví dụ $[R^2_2NCS_2]^-$), thiocacboxylat (ví dụ $[R^1CS_2]^-$), thiophosphat

(ví dụ $[(R^2O)_2PS_2]^-$), thiosulfonat (ví dụ $[RS(O)_2S]^-$), thiosulfat (ví dụ $[ROS(O)_2S]^-$);

p) anion nitrat ($[NO_3]^-$) hoặc nitrit ($[NO_2]^-$);

q) anion tetrafloroborat ($[BF_4]^-$), hexaflophosphat ($[PF_6]^-$), hexfloantimonat ($[SbF_6]^-$) hoặc perclorat ($[ClO_4]^-$);

r) anion cacbonat được chọn từ $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[R^2CO_3]^-$; tốt hơn là $[MeCO_3]^-$;

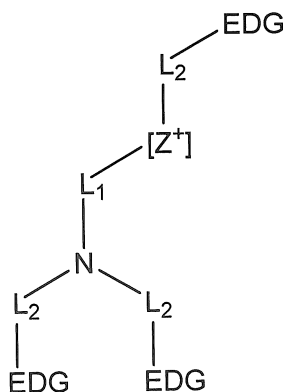
s) anion polyfloalkoxyaluminat được chọn từ $[Al(OR^F)_4]^-$, trong đó R^F được chọn từ C_{1-6} alkyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm flo;ro;

trong đó: R^1 và R^2 độc lập được chọn từ nhóm gồm C_1 - C_{10} alkyl, C_6 aryl, C_1 - C_{10} alkyl(C_6)aryl và C_6 aryl(C_1 - C_{10})alkyl mỗi nhóm trong đó có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ: flo;ro, clo;ro, bromo, iodo, C_1 - C_6 alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxyalkoxy, C_3 - C_8 xycloalkyl, C_6 - C_{10} aryl, C_7 - C_{10} alkaryl, C_7 - C_{10} aralkyl, -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -C(O)R^x, -C(S)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)(C₁-C₆) alkyl, -S(O)O(C₁-C₆)alkyl, -OS(O)(C₁-C₆)alkyl, -S(C₁-C₆) alkyl, -S-S(C₁-C₆)alkyl, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, hoặc nhóm dị vòng, trong đó R^x, R^y và R^z độc lập được chọn từ hydro hoặc C_1 - C_6 alkyl, trong đó R¹ cũng có thể là flo, clo, brom hoặc iot.

Trong khi $[X^-]$ có thể là anion thích hợp bất kỳ, ưu tiên $[X^-]$ là anion không phối hợp. Thuật ngữ "anion không phối hợp" sử dụng ở đây, mà là thông dụng trong lĩnh vực chất lỏng ion và hóa chất phối hợp kim loại, được dự tính nghĩa là anion mà không phối hợp với nguyên tử kim loại hoặc ion, hoặc phối hợp như vậy chỉ ở mức yếu. Thông thường, anion không phối hợp có điện tích của chúng phân tán trên một số nguyên tử trong phân tử mà giới hạn đáng kể khả năng phối hợp của chúng. Điều này giới hạn giao thoa tác dụng của anion với sự phối hợp chọn lọc của cation $[Cat^+]$ với kim loại đất hiếm.

Bởi vậy, tốt hơn nữa nếu, $[X^-]$ là một hoặc nhiều loại anion không phối hợp được chọn từ: anion bistriflimit, triflat, tosylat, perchlorat, $[Al(OC(CF_3)_3)_4^-]$, tetrakis[3,5-bis(triflometyl)phenyl]borat, tetrakis(pentaflorophenyl)borat, tetrafloroborat, hexfloantimonat và hexaflorophosphat; và tốt nhất nếu từ anion bistriflimit và triflat.

Theo một số phương án ưu tiên, $[Cat^+]$ là một hoặc nhiều loại ion có cấu trúc:



trong đó: $[Z^+]$ là một nhóm được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni.

Sẽ được hiểu rằng chế phẩm có thể bao gồm chất lỏng ion như xác định ở trên kết hợp với chất pha loãng. Thông thường, chất pha loãng có thể được sử dụng để giảm độ nhớt của chế phẩm trong đó chất lỏng ion có độ nhớt cao, mà giới hạn việc sử dụng thực tế của chúng trong quy trình chiết lỏng-lỏng. Chất pha

loãng cũng có thể được sử dụng để tiết kiệm chi phí trong đó chất pha loãng có chi phí sản xuất rẻ hơn so với chất lỏng ion. Sẽ được hiểu rằng chất pha loãng bất kỳ bổ sung vào chế phẩm sẽ có tính kỵ nước đủ để cho phép tách chế phẩm và dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm thành pha chứa nước và pha không chứa nước. Theo một số phương án, chất pha loãng có thể tăng cường tính kỵ nước của chế phẩm.

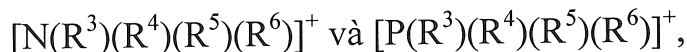
Bởi vậy, theo các phương án ưu tiên, chế phẩm còn chứa chất lỏng ion có độ nhớt thấp. Thuật ngữ “chất lỏng ion có độ nhớt thấp” sẽ được hiểu là chất lỏng ion có độ nhớt thấp hơn so với dung môi chiết chất lỏng ion nêu trên. Như đã nêu, sẽ được hiểu rằng chất lỏng ion có độ nhớt thấp sẽ có tính kỵ nước đủ cho phép tách chế phẩm và dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm thành pha chứa nước và pha không chứa nước. Cũng sẽ nhận thấy rằng tính kỵ nước có thể được tạo ra bởi cation hoặc anion của chất lỏng ion có độ nhớt thấp, hoặc cả hai.

Bằng cách sử dụng chất lỏng ion làm chất pha loãng, độ bay hơi và tính dễ cháy giảm được tạo ra bởi dung môi chiết chất lỏng ion có thể được duy trì để tạo ra quy trình chiết kim loại đất hiếm an toàn hơn và thân thiện hơn với môi trường.

Theo các phương án ưu tiên, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni.

Tốt hơn nếu cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ nhóm phosphoni, imidazoli và amoni.

Theo một số phương án ưu tiên, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ:



trong đó: mỗi R^3 , R^4 , R^5 và R^6 độc lập được chọn từ nhóm C_{1-20} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl được thể tùy ý.

Theo các phương án ưu tiên hơn, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp là $[\text{P}(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)]^+$, trong đó R^3 , R^4 , R^5 được chọn từ C_{1-10} alkyl, tốt hơn là C_{2-6} alkyl, và R^6 được chọn từ C_{4-20} alkyl, tốt hơn là C_{8-14} alkyl. Ví dụ, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp có thể được chọn từ trietyloctyl phosphoni ($\text{P}_{222(8)}^+$), tributylloctyl phosphoni ($\text{P}_{444(8)}^+$), trihexyloctyl phosphoni ($\text{P}_{666(8)}^+$), trihexyldexyl phosphoni ($\text{P}_{666(10)}^+$), và trihexyltetradexyl phosphoni ($\text{P}_{666(14)}^+$).

Theo các phương án ưu tiên hơn khác, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp là $[\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)]^+$, trong đó R^3 , R^4 , R^5 được chọn từ C_{4-14} alkyl, tốt hơn là C_{6-10} alkyl, và R^6 được chọn từ C_{1-4} alkyl, tốt hơn là C_{1-2} alkyl. Ví dụ, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp có thể được chọn từ trioctylmetyl amoni, tris(2-ethylhexyl) metyl amoni, và tetrabutyl amoni.

Theo các phương án ưu tiên khác, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ cation imidazoli được thể bằng một hoặc nhiều nhóm C_{1-20} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl, tốt hơn nếu được thể bằng hai nhóm C_{1-10} alkyl, tốt hơn nữa nếu được thể bằng một nhóm metyl và một nhóm C_{1-10} alkyl. Ví dụ, cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp có thể được chọn từ 1-butyl-3-metyl imidazoli, 1-hexyl-3-metyl imidazoli và 1-octyl-3-metyl imidazoli.

Sẽ được hiểu rằng nhóm anion thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng làm anion của chất lỏng ion có độ nhớt thấp. Tốt hơn nếu anion của chất lỏng ion có độ nhớt thấp là như được mô tả ở trên đối với nhóm anion $[\text{X}^-]$. Ví dụ, ưu tiên nhất là anion của chất lỏng ion có độ nhớt thấp là anion không phối hợp như được mô tả ở trên. Sẽ nhận thấy rằng có thể có lượng dư anion từ chất lỏng ion có độ

nhớt thấp so với dung môi chiết chất lỏng ion. Do đó, đặc biệt ưu tiên là anion của chất lỏng ion có độ nhớt thấp là anion không phối hợp.

Vì lý do này, ưu tiên là giới hạn tổng lượng anion halogenua hoặc giả halogenua trong chế phẩm. Ví dụ, theo các phương án ưu tiên, chế phẩm chứa anion halogenua hoặc giả halogenua với lượng nhỏ hơn 25% dưới dạng một phần của tổng anion, tốt hơn nếu nhỏ hơn 20%, tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 15%, tốt nhất nếu nhỏ hơn 10%, ví dụ nhỏ hơn 5%. Theo một số phương án, chế phẩm cơ bản không chứa anion halogenua hoặc giả halogenua.

Theo cách khác hoặc ngoài ra, chế phẩm có thể còn chứa một hoặc nhiều chất pha loãng không phải chất lỏng ion. Ví dụ, theo một số phương án ưu tiên, chế phẩm còn chứa một hoặc nhiều dung môi hữu cơ. Sẽ được hiểu rằng các dung môi hữu cơ thích hợp sẽ bao gồm các dung môi kỵ nước và dung môi không phối hợp. Thuật ngữ "dung môi không phối hợp" sử dụng ở đây, mà là thông dụng trong lĩnh vực hợp chất phối hợp kim loại, được dự tính nghĩa là dung môi mà không phối hợp với nguyên tử hoặc ion kim loại, hoặc phối hợp như vậy chỉ ở mức yếu.

Các dung môi hữu cơ thích hợp bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các dung môi hydrocacbon như C_{1-20} alkan, alken hoặc xycloalkan, dung môi thơm như toluen hoặc benzen, rượu có từ 6 nguyên tử cacbon trở lên như *n*-hexanol, dung môi ete như ete dietyl, ete dipropyl, ete dibutyl và ete metyl-*t*-butyl, hoặc dung môi được halogen hóa như tetracloetan, tetracloetan, cloroform, dicloetan, clobenzen, hoặc flobenzen. Tốt hơn nếu dung môi hữu cơ là dung môi hydrocacbon.

Chất lỏng ion có thể có mặt trong chế phẩm với nồng độ bất kỳ thích hợp để chiết các kim loại đất hiếm và sẽ nhận thấy rằng nồng độ này sẽ thay đổi phụ thuộc vào ứng dụng cụ thể và độ pH. Cụ thể, sẽ nhận thấy rằng để tách kim loại đất hiếm thì sự tách cạnh tranh được mong muốn. Ví dụ nồng độ của chất lỏng ion cần đủ thấp để tránh việc chiết tất cả các kim loại đất hiếm có mặt. Do đó, nồng độ của chất lỏng ion thường sẽ phụ thuộc vào nồng độ của các kim loại đất

hiếm cần được chiết và độ pH tại đó sự tách được tiến hành. Theo một số phương án ưu tiên, chất lỏng ion có mặt trong chế phẩm ở nồng độ ít nhất là 0,001 M, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,005 M đến 0,01 M.

Theo các phương án khác, chế phẩm có thể gồm chủ yếu chất lỏng ion.

Sẽ nhận thấy rằng nồng độ của chất lỏng ion trong chế phẩm trong đó thay đổi để đạt được độ nhớt đích cụ thể cho chế phẩm. Cũng sẽ nhận thấy rằng đặc tính của chất lỏng ion có độ nhớt thấp hoặc chất pha loãng khác có thể được thay đổi để có được mức độ nhớt cụ thể.

Theo các phương án ưu tiên, độ nhớt của chế phẩm nằm trong khoảng từ 50 đến 500 mPa.s ở 298°K, khi chế phẩm chứa dung dịch chất lỏng ion trong chất lỏng ion có độ nhớt thấp. Khi chất lỏng ion ở trong dung dịch của dung môi hữu cơ, sẽ nhận thấy rằng chế phẩm sẽ có thể có độ nhớt thấp hơn, ví dụ, nhỏ hơn 50 mPa.s. Độ nhớt có thể được đo bằng phương pháp thích hợp bất kỳ, ví dụ độ nhớt có thể được đo bằng cách sử dụng nhớt kế đĩa quay với nhiệt độ thay đổi.

Theo một số phương án, dung dịch axit có thể đạt được bằng cách ngâm chiết kim loại đất hiếm từ nguồn chứa nó bằng cách sử dụng axit, ví dụ axit vô cơ như axit clohydric, axit nitric, axit perchloric hoặc axit sulfuric, thường là axit clohydric hoặc axit nitric. Tốt hơn nếu nguồn kim loại đất hiếm là vật liệu khoáng hoặc vật liệu thải. Tuy nhiên, sẽ nhận thấy rằng dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm hoặc hỗn hợp của các kim loại đất hiếm có thể thu được theo cách thích hợp bất kỳ từ nguồn kim loại đất hiếm bất kỳ.

Nồng độ của các kim loại đất hiếm trong dung dịch axit thường nằm trong khoảng từ 60 ppm đến 2000 ppm. Đương nhiên sẽ nhận thấy rằng nồng độ thích hợp bất kỳ của các kim loại đất hiếm trong dung dịch axit có thể được sử dụng.

Thông thường, các kim loại đất hiếm thu được từ quặng đất hiếm, mà được khai thác và xử lý bằng các phương pháp khác nhau phụ thuộc vào loại quặng cụ thể. Các phương pháp xử lý như vậy được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thông thường, sau khi khai thác, các phương pháp xử lý như vậy có thể bao gồm

các bước như nghiền, nung để loại bỏ cacbonat, xử lý hóa học (ví dụ xử lý kiềm/hydroxit), và cuối cùng ngâm chiết bằng axit để thu được dung dịch nước axit chứa hỗn hợp gồm các kim loại đất hiếm.

Ví dụ về khoáng vật chứa kim loại đất hiếm có trong quặng đất hiếm là aeschynit, alanit, apatit, bastnäsit, brannerit, britholit, eudialyt, euxenit, fergusonit, gadolinit, kainosit, loparit, monazit, parisit, perovskit, pyroclo, xenotim, ytroxerit, huanghoit, xebait, florenxit, synchysit, samarskit, và knopit.

Các kim loại đất hiếm cũng có thể thu được gia tăng từ vật liệu tái chế. Khi nhu cầu toàn cầu đối với các kim loại đất hiếm gia tăng, thì càng quan tâm đến việc thu được đất hiếm từ các vật liệu thải tái chế, cụ thể là ở các nước không có mỏ quặng đất hiếm có thể khai thác. Vật liệu thải đất hiếm có thể thu được từ các nguồn khác nhau, ví dụ tái chế mảnh vụn/phần còn lại của đất hiếm từ quá trình sản xuất trước tiêu dùng, “khai thác đô thị” các sản phẩm hết hạn sử dụng chứa đất hiếm, hoặc khai thác chôn lấp vật liệu thải đô thị và vật liệu thải công nghiệp chứa đất hiếm. Vì các kim loại đất hiếm được sử dụng gia tăng trong các sản phẩm tiêu dùng, nên lượng kim loại đất hiếm có thể thu được từ các vật liệu thải như vậy cũng phát triển.

Vật liệu thải mà có thể chứa các kim loại đất hiếm bao gồm, mặt từ và nam châm thải loại, phần cặn chứa đất hiếm từ việc sản xuất/tái chế kim loại (ví dụ phần cặn lò nấu chảy sau và lò hồ quang điện hoặc phần cặn công nghiệp như thạch cao phospho và bùn đỏ), phospho như các loại trong đèn huỳnh quang, LED, LCD chiếu sáng ngược, màn hình plasma và ống tia điện tử, nam châm vĩnh cửu (ví dụ NdFeB) như các loại sử dụng trong xe mô tô, điện thoại di động, ổ đĩa cứng, máy tính và thiết bị ngoại vi, đồ dùng nhà bếp loại điện tử, dụng cụ cầm tay, máy cạo râu chạy bằng điện, động cơ điện công nghiệp, xe đạp điện, động cơ xe điện và xe lai, máy phát điện tuabin sức gió, bộ pin niken-hydrua kim loại như được sử dụng cho bộ pin có thể nạp được và bộ pin xe điện và xe lai, bột đánh bóng thủy tinh, chất xúc tác cracking lỏng và kính quang học. Phần lớn các nguồn vật liệu thải hết hạn sử dụng chứa đất hiếm có giá trị là các nam châm vĩnh cửu,

bộ pin niken-hydrua kim loại và phospho đèn, cũng như các mảnh vụn ở dạng phế liệu mặt từ.

Các kim loại đất hiếm sẽ thường được tách ra khỏi vật liệu thải bằng cách ngâm chiết bằng axit vô cơ và tùy ý xử lý thêm để loại bỏ các tạp chất như các kim loại chuyển tiếp. Điều này dẫn đến dung dịch axit chứa các kim loại đất hiếm mà có thể được sử dụng làm nguồn để tách và tinh chế từng kim loại đất hiếm.

Bởi vậy, một ưu điểm của sáng chế là các kim loại đất hiếm có thể được chiết với độ chọn lọc và khả năng chiết cao trực tiếp từ dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm, mà có thể thu được một cách thích hợp từ quy trình chiết quặng hoặc vật liệu thải.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chất lỏng ion ($[Cat^+][X^-]$) gần như được mô tả ở trên đây.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm như được mô tả ở trên đây.

Theo một số phương án ưu tiên, chế phẩm này còn chứa kim loại đất hiếm. Sẽ nhận thấy rằng bản thân chế phẩm chứa kim loại đất hiếm có thể là nguồn có giá trị và sẽ không luôn muốn tách kim loại đất hiếm, ví dụ bằng cách tách bằng axit.

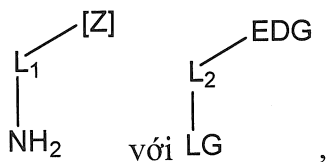
Ví dụ, chế phẩm còn chứa kim loại đất hiếm có thể được sử dụng để điện kết tủa kim loại đất hiếm hoặc kết tủa một hoặc nhiều kim loại đất hiếm (ví dụ bằng axit oxalic).

Sự điện kết tủa các kim loại đất hiếm từ các chất lỏng ion và kết tủa các kim loại đất hiếm từ dung dịch là đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể được thực hiện theo cách thích hợp bất kỳ, như sẽ được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này nhận thấy.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm còn chứa kim loại đất hiếm để điện kết tủa kim loại đất hiếm.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm còn chứa kim loại đất hiếm để kết tủa kim loại đất hiếm.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế chất lỏng ion như được xác định ở điểm 59 yêu cầu bảo hộ, phương pháp này bao gồm bước cho phản ứng:



trong đó: LG là nhóm rời chuyển.

“Nhóm rời chuyển” như được sử dụng ở đây sẽ được hiểu nghĩa là một nhóm mà có thể được di chuyển ra khỏi một phân tử bằng cách phản ứng với tâm ái nhân, cụ thể nhóm rời chuyển sẽ rời đi với một cặp điện tử trong sự tách liên kết dị ly. Nhóm rời chuyển thường là nhóm mà có thể làm ổn định khối lượng riêng điện tử bổ sung do sự dị ly liên kết. Các nhóm như vậy được biết rõ trong lĩnh vực hóa học.

Sẽ được hiểu rằng nhóm [Z] có thể là nhóm bất kỳ mà có thể di chuyển nhóm rời chuyển để tạo ra cation $[Z^+]$ như được xác định ở trên.

Sẽ nhận thấy rằng nhóm rời chuyển như xác định ở đây sẽ là sao cho amin bậc nhất được liên kết bởi L_1 với [Z] có thể di chuyển nhóm rời chuyển để tạo ra liên kết giữa nitơ và nhóm L_2 , và sao cho nhóm [Z] có thể di chuyển nhóm rời chuyển để tạo ra liên kết giữa [Z] và nhóm L_2 .

Nhóm rời chuyển có thể bao gồm, ví dụ, một nhóm được chọn từ dinitơ, ete dialkyl, perfluoroalkylsulfonat như triflat, tosylat hoặc mesylat, halogen như Cl, Br và I, nước, rượu, nitrat, phosphat, thioete và amin. Tốt hơn nếu nhóm rời chuyển LG được chọn từ halogenua, tốt hơn nữa nếu nhóm rời chuyển LG là Cl.

Các phản ứng thế như được mô tả ở đây là đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này và có thể được thực hiện dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Bằng cách điều chế chất lỏng ion theo phương pháp này, chất lỏng ion có các tính dung môi chiết kim loại đất hiếm có lợi có thể được tổng hợp một cách thuận tiện trong một bước, làm giảm chi phí gia tăng liên quan đến sự tổng hợp nhiều bước.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất việc sử dụng chất lỏng ion hoặc chế phẩm còn chứa kim loại đất hiếm như được mô tả ở đây để chiết các kim loại đất hiếm. Tốt hơn nếu chất lỏng ion hoặc chế phẩm ưu tiên được sử dụng để chiết kim loại đất hiếm thứ nhất ra khỏi dung dịch chứa kim loại đất hiếm thứ nhất và kim loại đất hiếm thứ hai.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Dưới đây sáng chế sẽ được mô tả bằng các ví dụ có dựa vào các hình vẽ kèm theo trong đó:

Fig.1 là đồ thị thể hiện hệ số phân bố đối với việc chiết chọn lọc các kim loại đất hiếm theo một phương án của sáng chế; và

Fig.2 thể hiện cấu trúc tinh thể của cation $[MAIL]^+$ phối hợp với Nd sau khi chiết từ dung dịch axit (HCl) chứa $NdCl_3 \cdot 6H_2O$.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ví dụ thực hiện sáng chế

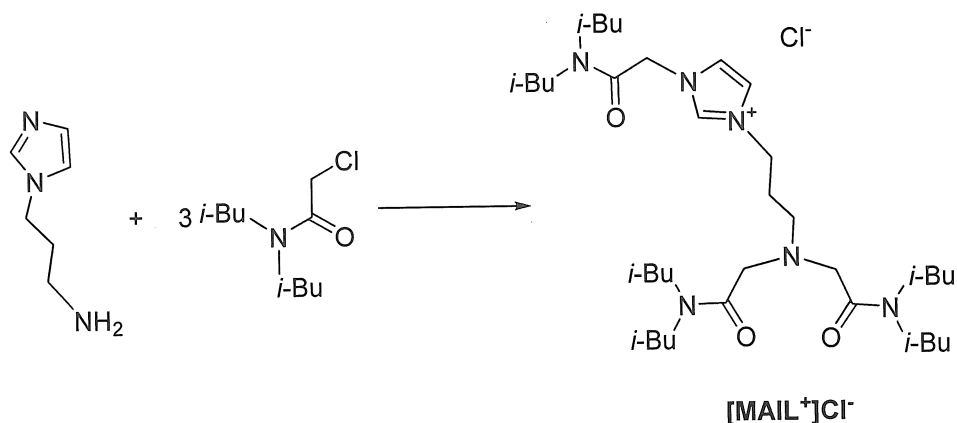
Ví dụ 1: Tổng hợp chất lỏng ion

Phương pháp chung để tổng hợp chất lỏng ion theo các phương án của sáng chế

Hỗn hợp phản ứng chứa 3 mol hợp chất *N,N*-dialkyl-2-cloaxetamit và chất nền có cấu trúc $H_2N-L_1-[Z]$ được khuấy trong dung môi được halogen hóa (ví dụ $CHCl_3$, CH_2Cl_2 v.v.) hoặc dung môi chất thơm (ví dụ toluen, xylen v.v.) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 70°C trong thời gian từ 7 đến 15 ngày. Sau khi làm nguội, chất rắn được lọc và pha hữu cơ được rửa lặp đi lặp lại bằng HCl có nồng độ từ 0,1 đến 0,2 M cho đến khi pha chứa nước thể hiện độ axit yếu hơn (độ $pH \geq 2$). Tiếp đó, pha hữu cơ được rửa bằng Na_2CO_3 0,1 M (2-3 lần rửa) và cuối

cùng được rửa bằng nước được khử ion cho đến khi pha chứa nước cho thấy độ pH trung tính. Dung môi được loại bỏ ở chân không cao để tạo ra sản phẩm chất lỏng ion (có anion clorua) dưới dạng chất lỏng có độ nhớt cao. Chất lỏng ion này có thể được sử dụng dưới dạng như vậy hoặc anion clorua có thể được trao đổi với các anion khác (ví dụ bistriflomit, triflat, hexaflophosphat v.v.) bằng cách sử dụng các cách phản ứng trao đổi thông thường, ví dụ, bằng cách phản ứng với muối kim loại kiềm của anion mong muốn với chất lỏng ion trong dung môi hữu cơ.

Tổng hợp chất lỏng ion imidazoli



1-(3-Aminopropyl)-imidazol (0,05 mol) được bổ sung vào hợp chất *N,N*-diisobutyl-2-cloaxetamid (0,15 mol) trong bình đáy tròn ba cổ dung tích 500ml. Tiếp đó, trietylamin (0,11 mol) được bổ sung cùng với cloroform (200 ml). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 6 giờ ở nhiệt độ trong phòng và tiếp đó được khuấy ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C trong 7 ngày. Tiếp đó, hỗn hợp phản ứng được làm nguội và sau khi lọc thì được rửa liên tiếp bằng HCl 0,1 M, Na₂CO₃ 0,1 M và nước được khử ion (như được mô tả trong phương pháp chung). Dung môi được loại ra khỏi pha hữu cơ được trung hòa ở áp suất 8 mbar (6 mm Hg) và cuối cùng ở 60°C và 0,067 mbar (0,05 mmHg). Chất lỏng ion [MAIL⁺]Cl⁻ được thu hồi dưới dạng chất lỏng màu vàng có độ nhớt cao.

Chất lỏng ion [MAIL⁺]Cl⁻ (0,025 mol) được hòa tan trong cloroform và lithi bis-(triflometan)sulfonamid (LiNTf₂) (0,03 mol) được bổ sung. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 1 giờ và tiếp đó pha hữu cơ được rửa lặp đi lặp lại

bằng nước được khử ion. Cuối cùng, dung môi được loại ra khỏi pha hữu cơ dưới chân không (0,13 mbar, 0,1 mm Hg) ở 65°C để tạo ra dạng anion bistriflimit của chất lỏng ion ($[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$).

Ví dụ 2: Chiết lỏng-lỏng các kim loại đất hiếm sử dụng $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$

Phương pháp chung để chiết các kim loại đất hiếm

Các thể tích tương đương (2 đến 5 ml) của dung môi chiết chất lỏng ion ($[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ trong $[\text{P}_{666(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$) và dung dịch nước nguyên liệu có tính axit chứa các kim loại đất hiếm trong HCl được làm cân bằng trong thời gian từ 15 đến 30 phút trên bộ phận lắc tác động bằng cổ tay. Các pha được ly tâm và pha chứa nước được phân tích đối với lượng kim loại đất hiếm bằng cách sử dụng phương pháp đo phổ phát quang plasma liên kết cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy: ICP-OES), mặc dù sẽ nhận thấy rằng phương pháp phân tích thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng. Tỷ lệ của các kim loại đất hiếm được chiết thành pha chất lỏng ion (hữu cơ) được xác định nhờ cân bằng khối lượng bằng cách sử dụng phương pháp đo ICP-OES.

Hệ số phân bố của từng kim loại đất hiếm được xác định dưới dạng tỷ lệ của nồng độ của nó trong pha chất lỏng ion với nồng độ của nó trong pha chứa nước (rafinat). $D_M = [M]_{\text{IL}}/[M]_{\text{Aq}}$, trong đó IL là pha chất lỏng ion và Aq là pha chứa nước (rafinat).

Hệ số tách (SF) đối với từng cặp kim loại đất hiếm được biểu thị dưới dạng tỷ lệ của hệ số phân bố của kim loại đất hiếm thứ nhất với hệ số phân bố của kim loại đất hiếm thứ hai. Ví dụ, hệ số tách của dysprosi đối với neodým = $D_{\text{Dy}}/D_{\text{Nd}}$. Sẽ nhận thấy rằng hệ số tách ước tính từ các hệ số phân bố thu được một cách độc lập sẽ thấp hơn hệ số tách thực, thu được trong quá trình tách các hỗn hợp gồm các kim loại đất hiếm trong quá trình tách cạnh tranh (như được minh họa bằng ví dụ dưới đây).

Hệ số phân bố đối với từng kim loại đất hiếm thu được trong các sự chiết riêng biệt theo phương pháp chung nêu trên, sử dụng $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ 0,0075 M

trong $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ và dung dịch HCl 200 mg/l (ppm) chứa clorua kim loại đất hiếm có liên quan (trong đó 200 ppm đề cập đến nồng độ của kim loại nguyên tố trong dung dịch). Fig.1 thể hiện đồ thị của hệ số phân bố đối với mỗi kim loại đất hiếm dưới dạng hàm của độ pH, cho thấy rằng chất lỏng ion theo sáng chế có thể được sử dụng để chiết các kim loại đất hiếm qua một khoảng giá trị độ pH.

Tách Dy và Nd

Dung dịch nước HCl chứa $DyCl_3.6H_2O$ (60 mg/l (ppm) Dy) và $NdCl_3.6H_2O$ (1400 mg/l (ppm) Nd) ở độ pH bằng 3 được chiết bằng dung môi chiết chất lỏng ion ($[MAIL^+][NTf_2^-]$ 0,005 M trong $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$) theo phương pháp chung nêu trên. Một lần tiếp xúc (chiết) tạo ra $D_{Dy} = 13,45$, $D_{Nd} = 0,0124$, tạo ra SF_{Dy-Nd} bằng 1085.

Hệ số tách này (1085) cao hơn đáng kể các hệ số tách thu được đối với việc tách Dy/Nd bằng các hệ thống theo giải pháp kỹ thuật đã biết được thể hiện trên Bảng 1 (tối đa 239).

Tách Eu và La

Dung dịch nước HCl chứa $EuCl_3.6H_2O$ (65 mg/l (ppm) Eu) và $LaCl_3.7H_2O$ (470 mg/l (ppm) La) ở độ pH bằng 3 được chiết bằng dung môi chiết chất lỏng ion ($[MAIL^+][NTf_2^-]$ 0,005 M trong $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$) theo phương pháp chung nêu trên. Một lần tiếp xúc (chiết) tạo ra $D_{Eu} = 9,3$, $D_{La} = 0,044$, tạo ra SF_{Eu-La} bằng 211.

Tách Tb và Ce

Dung dịch nước HCl chứa $TbCl_3.6H_2O$ (530 mg/l (ppm) Tb) và $CeCl_3.6H_2O$ (950 mg/l (ppm) Ce) ở độ pH bằng 3 được chiết bằng dung môi chiết chất lỏng ion (0,0075 M $[MAIL^+][NTf_2^-]$ trong $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$) theo phương pháp chung nêu trên. Một lần tiếp xúc (chiết) tạo ra $D_{Tb} = 11,2$, $D_{Ce} = 0,068$, tạo ra SF_{Tb-Ce} bằng 162.

Ví dụ 3: Tách các kim loại đất hiếm ra khỏi $[MAIL^+][NTf_2^-]$

Dy(III) (200 ppm) được tách ra khỏi pha hữu cơ ở độ pH bằng 3 chứa $[\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-]$ trong $[\text{P}_{66(14)}^+][\text{NTf}_2^-]$ (0,005 M) trong 2 lần tiếp xúc liên tiếp. Pha hữu cơ được tiếp xúc với thể tích tương đương của dung dịch nước HCl (0,2 M) và được cân bằng trong thời gian từ 15 đến 30 phút trên bộ phận lắc tác động cổ tay. 140 ppm Dy(III) được tách trong lần tiếp xúc thứ nhất và 55 ppm được tách trong lần tiếp xúc thứ hai.

Tương tự, từ sự quan sát hệ số phân bố trên Fig.1, rõ ràng rằng các kim loại đất hiếm nặng như Tm, Yb và Lu có hệ số phân bố giảm đáng kể với độ axit tăng. Bởi vậy, cũng dự tính rằng các kim loại đất hiếm nặng có thể được tách ra khỏi chất lỏng ion theo sáng chế ở các giá trị độ pH tương đối cao.

Các ví dụ nêu trên cho thấy rằng mức tăng lớn hệ số tách giữa các cặp kim loại đất hiếm chính có thể thu được bằng cách sử dụng chất lỏng ion theo sáng chế (ví dụ Nd/Dy: nam châm Nd-Dy, Eu/La: phospho đèn trắng, Tb/Ce: phospho đèn xanh). Có lợi nếu các kim loại đất hiếm cũng có thể được tách khỏi chất lỏng ion ở độ pH tương đối cao so với các hệ thống theo giải pháp kỹ thuật đã biết.

Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng sự tăng hệ số phân bố rõ rệt hơn được thấy đối với kim loại đất hiếm nặng so với các kim loại đất hiếm nhẹ do sự tạo thành gia tăng của các loại kim loại đất hiếm phối hợp kép kỵ nước $\text{M}([\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-])_2$ lớn hơn so với các loại phối hợp đơn $\text{M}([\text{MAIL}^+][\text{NTf}_2^-])$. Tin rằng các loại kỵ nước hơn sẽ được chiết dễ dàng hơn thành pha hữu cơ trong quá trình tách, dẫn đến hệ số phân bố tăng.

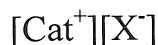
Các nghiên cứu đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân, đo phổ hồng ngoại và đo phổ khối đã cho thấy rằng các loại phối hợp kép là dư hơn trong dung dịch gồm Lu và chất lỏng ion so với trong dung dịch gồm La và chất lỏng ion, làm nổi bật sự khác biệt giữa các kim loại đất hiếm nặng và kim loại đất hiếm nhẹ đạt được bởi chất lỏng ion theo sáng chế.

Hơn nữa, các dạng tối ưu hóa của các phức chất $\text{LaCl}_3([\text{MAIL}^+][\text{Cl}^-])_2$ và $\text{LuCl}_3([\text{MAIL}^+][\text{Cl}^-])_2$ cho thấy rằng khoảng cách giữa nitơ ở tâm thứ ba của

cation chất lỏng ion và kim loại dài hơn nhiều trong trường hợp La ($\sim 2,9$ Å, không liên kết) so với trong trường hợp của Lu ($\sim 2,6$ Å, liên kết), mà cũng hỗ trợ liên kết yếu hơn của chất lỏng ion với các kim loại đất hiếm nhẹ hơn. Đồng thời, nhóm cho điện tử, trong trường hợp là amit, liên kết với nguyên tử nitơ liên kết với kim loại theo cách rất tương tự trong cả hai trường hợp. Kết quả này cho thấy rằng dạng tâm của cation chất lỏng ion có chất cho nitơ thứ ba là quan trọng đối với khác biệt thu được giữa các kim loại đất hiếm nặng và kim loại đất hiếm nhẹ và độ chọn lọc cải thiện thu được từ đó.

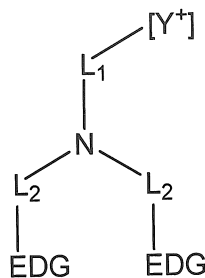
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chiết kim loại đất hiếm ra khỏi hỗn hợp gồm một hoặc nhiều kim loại đất hiếm, phương pháp này bao gồm bước cho dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm tiếp xúc với chế phẩm chứa chất lỏng ion để tạo ra pha chứa nước và pha không chứa nước trong đó kim loại đất hiếm đã được chiết theo cách chọn lọc, trong đó chất lỏng ion có công thức:



trong đó:

$[\text{Cat}^+]$ là loại cation có cấu trúc:



trong đó: $[\text{Y}^+]$ là nhóm được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni;

mỗi EDG là một nhóm cho điện tử; và

L_1 là nhóm liên kết được chọn từ nhóm C_{1-10} alkandiyl, C_{2-10} alkendiyl, C_{1-10} dialkanylete và C_{1-10} dialkanylketon;

mỗi L_2 là nhóm liên kết độc lập được chọn từ nhóm C_{1-2} alkandiyyl, C_2 alkendiyyl, C_{1-2} dialkanylete và C_{1-2} dialkanylketon; và

$[X^-]$ là loại anion.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước thu hồi kim loại đất hiếm từ pha không chứa nước, tốt hơn nếu bằng cách tách bằng dung dịch tách có tính axit, ví dụ dung dịch nước axit clohydric hoặc dung dịch nước axit nitric, trong đó tốt hơn nếu dung dịch tách có tính axit có độ pH bằng 1 hoặc thấp hơn và/hoặc độ pH bằng 0 hoặc cao hơn.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phương pháp này bao gồm bước chiết kim loại đất hiếm ra khỏi hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều kim loại đất hiếm.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm thứ nhất và kim loại đất hiếm thứ hai, và phương pháp này bao gồm các bước:

(a) phân tách ưu tiên kim loại đất hiếm thứ nhất thành pha không chứa nước, tốt hơn nếu tách pha không chứa nước ra khỏi dung dịch axit; và

(b) cho dung dịch axit đã cạn kiệt kim loại đất hiếm thứ nhất tiếp xúc với chế phẩm chứa chất lỏng ion, và tùy ý thu hồi kim loại đất hiếm thứ hai từ đó;

tốt hơn nếu trong đó kim loại đất hiếm thứ nhất được thu hồi từ pha không chứa nước trong bước (a), và pha không chứa nước này được tuần hoàn lại và được sử dụng làm chế phẩm trong bước (b).

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó kim loại đất hiếm thứ nhất là dysprosi, và kim loại đất hiếm thứ hai là neodým, hoặc trong đó kim loại đất hiếm thứ nhất là lantan, và kim loại đất hiếm thứ hai là europi; và/hoặc trong đó dung dịch axit có độ pH nhỏ hơn 3,5 trong bước (a), và dung dịch axit có độ pH lớn hơn 3,5 trong bước (b).

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó dung dịch axit từ đó kim loại đất hiếm được chiết có độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 4, và/hoặc trong đó trước khi cho chế phẩm tiếp xúc với dung dịch axit chứa kim

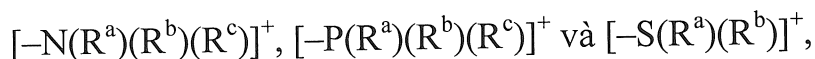
loại đất hiếm thì chế phẩm được làm cân bằng bằng dung dịch axit có cùng độ pH như dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó chế phẩm được bổ sung vào dung dịch axit theo tỷ lệ thể tích từ 0,5:1 đến 2:1, tốt hơn nếu từ 0,7:1 đến 1,5:1, tốt hơn nữa nếu từ 0,8:1 đến 1,2:1, ví dụ 1:1.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước cho dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm tiếp xúc với chế phẩm trong thời gian từ 10 đến 40 phút, tốt hơn nếu từ 15 đến 30 phút, và/hoặc trong đó phương pháp này bao gồm bước cho tiếp xúc và trộn vật lý dung dịch axit chứa kim loại đất hiếm và chế phẩm.

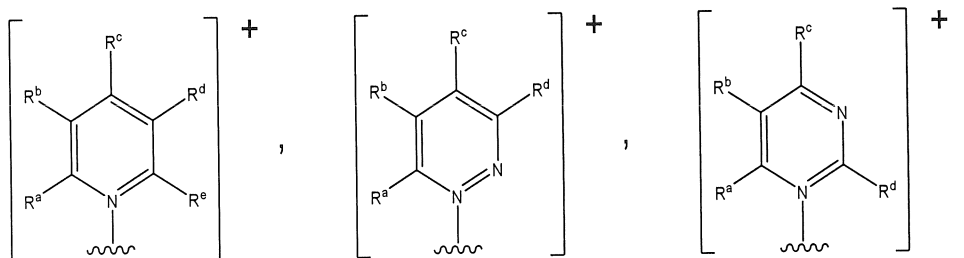
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó khi nitơ liên kết L_1 với mỗi L_2 và một trong số hai nhóm cho điện tử (EDG) phối hợp với một kim loại, vòng được tạo ra bởi nitơ, L_2 , EDG và kim loại là vòng có 5 hoặc 6 cạnh, tốt hơn là vòng có 5 cạnh.

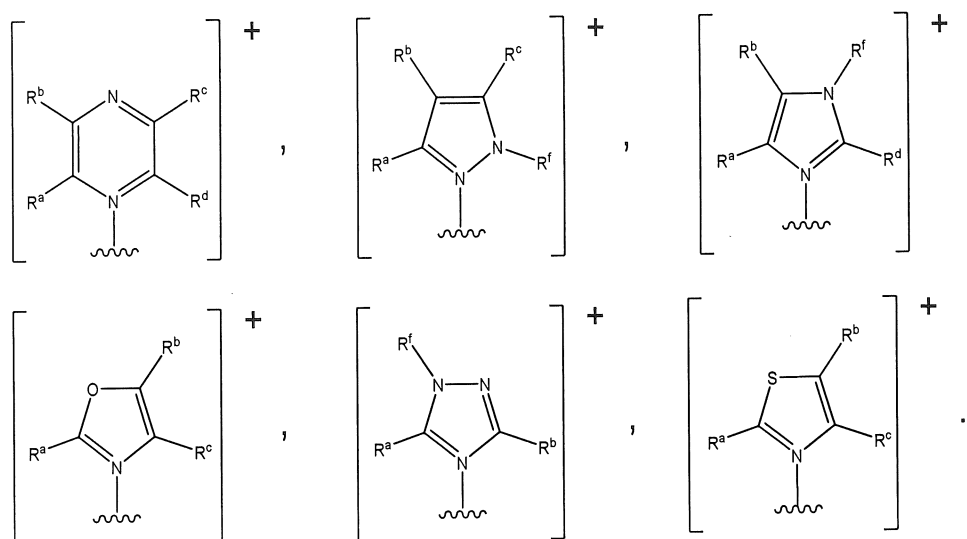
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó $[Y^+]$ là cation không vòng được chọn từ:



trong đó: mỗi R^a , R^b và R^c độc lập được chọn từ các nhóm C_{1-30} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl được thể tùy ý, hoặc

cation vòng được chọn từ:

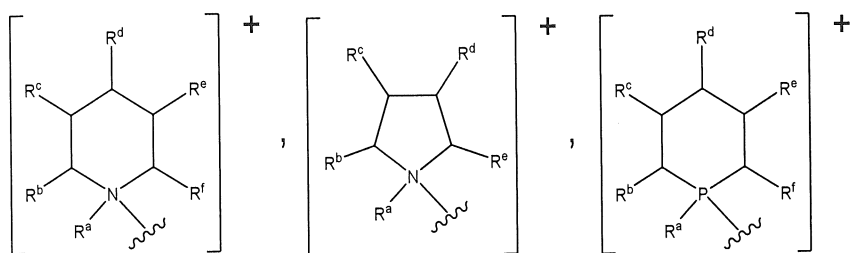




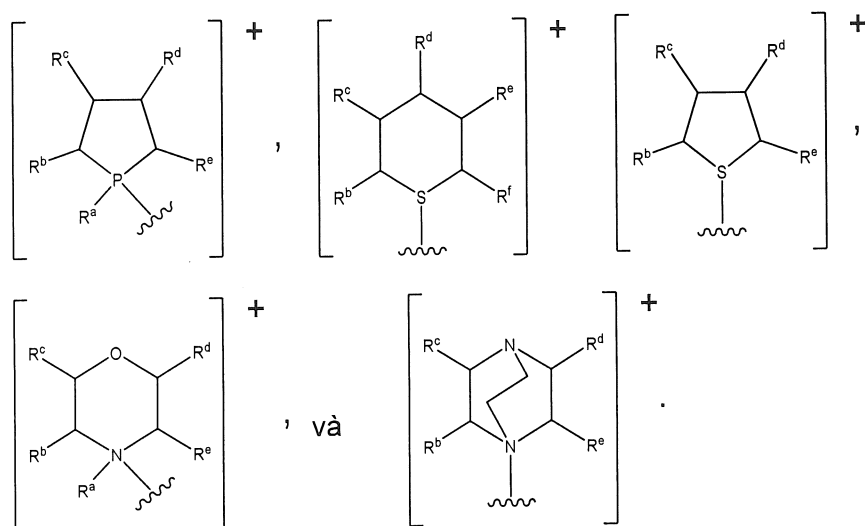
trong đó: mỗi R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f độc lập được chọn từ: hydro và nhóm C_{1-30} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl được thế tùy ý, hoặc hai nhóm bất kỳ trong số R^a , R^b , R^c , R^d và R^e gắn với các nguyên tử cacbon liền kề tạo ra mạch metylen được thế tùy ý $-(\text{CH}_2)_q-$ trong đó q nằm trong khoảng từ 3 đến 6; hoặc

cation dị vòng bão hòa được chọn từ amoni vòng, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, morpholini, phosphoni vòng, piperazini, piperidini, quinuclidini, và sulfoni vòng;

tốt hơn nếu $[\text{Y}^+]$ là cation dị vòng bão hòa có công thức:

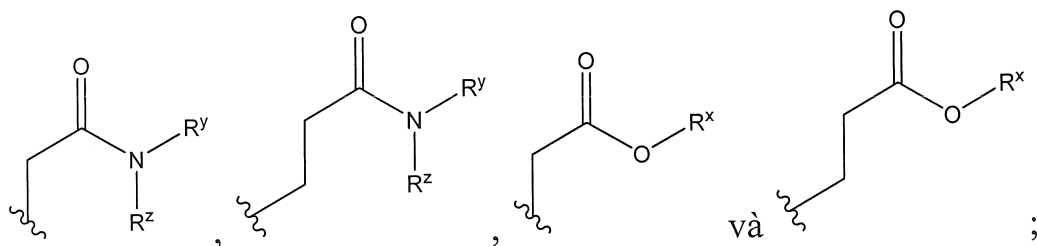


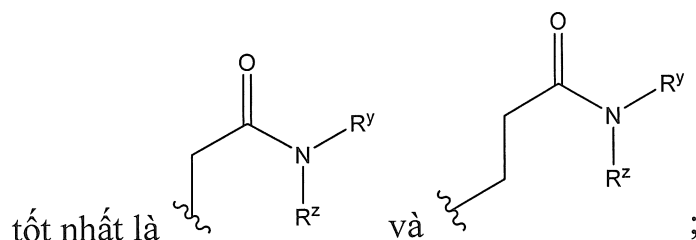
và



trong đó: mỗi R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f độc lập được chọn từ: hydro và nhóm C₁₋₃₀ alkyl, C₃₋₈ xycloalkyl và C₆₋₁₀ aryl được thế tùy ý, hoặc hai nhóm bất kỳ trong số R^a, R^b, R^c, R^d và R^e gắn với các nguyên tử cacbon liên kề tạo ra mạch metylen được thế tùy ý -(CH₂)_q- trong đó q nằm trong khoảng từ 3 đến 6;

tốt hơn nếu trong đó ít nhất một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là nhóm C₁₋₅ alkyl được thế bằng -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)OR^x, -OS(O)R^x, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, trong đó R^x, R^y và R^z độc lập được chọn từ hydro hoặc C₁₋₆ alkyl; tốt hơn nếu trong đó ít nhất một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là nhóm C₁₋₃ alkyl được thế bằng -CO₂R^x, -C(O)NR^yR^z, trong đó mỗi R^x, R^y và R^z độc lập được chọn từ C₃₋₆ alkyl; tốt hơn nữa nếu trong đó ít nhất một trong số R^a, R^b, R^c, R^d, R^e và R^f là một nhóm được chọn từ:

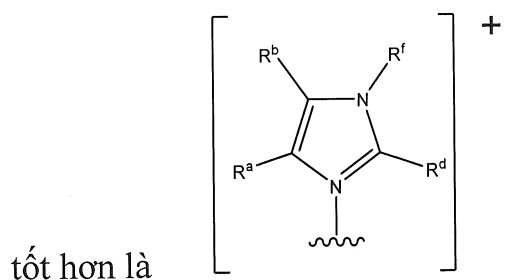
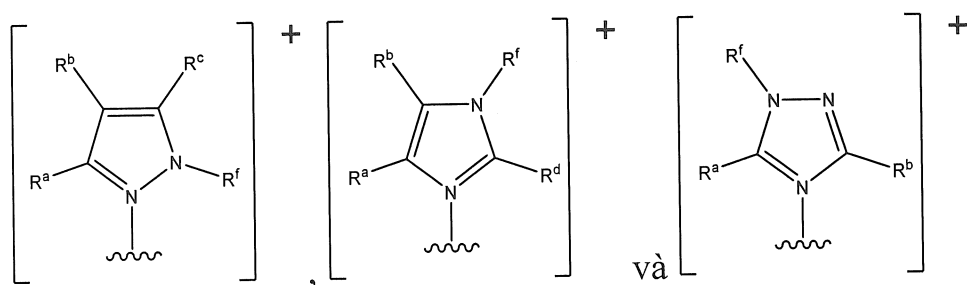




trong đó $R^y = R^z$, và trong đó R^y và R^z được chọn từ C_{3-6} alkyl, tốt hơn là C_4 alkyl, ví dụ *i*-Bu.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó một trong số R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f là nhóm C_{1-5} alkyl được thế, và nhóm còn lại trong số R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f độc lập được chọn từ H và nhóm C_{1-5} alkyl không được thế, tốt hơn nếu trong đó nhóm còn lại trong số R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f là H.

12. Phương pháp theo điểm 10 hoặc 11, trong đó $[Y^+]$ là cation vòng được chọn từ:

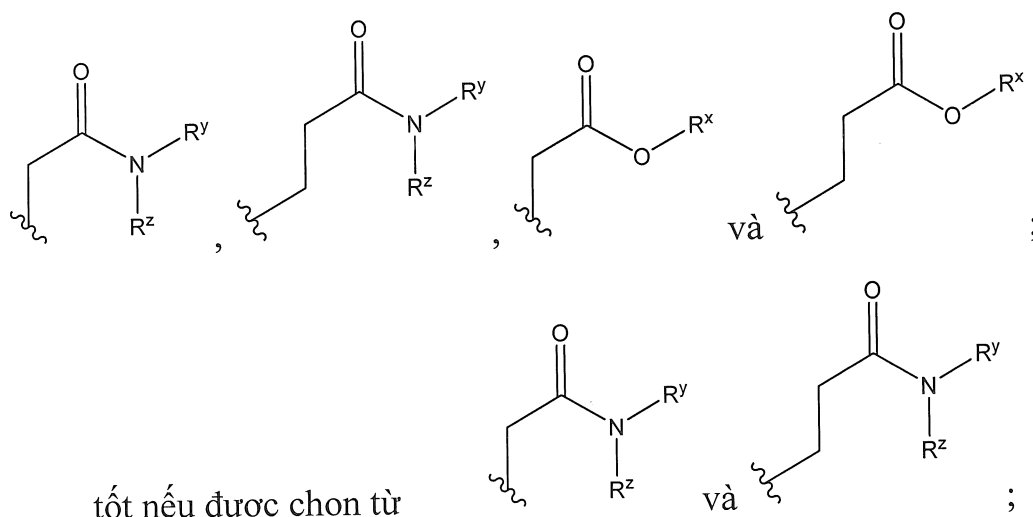


tốt hơn nếu trong đó R^f là nhóm C_{1-5} alkyl được thế, và nhóm còn lại trong số R^a , R^b , R^c , R^d , R^e và R^f độc lập được chọn từ H và nhóm C_{1-5} alkyl không được thế.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó L_1 là nhóm liên kết được chọn từ C_{1-10} alkandiyl và nhóm C_{1-10} alkendiyl, tốt hơn là nhóm C_{1-5} alkandiyl và C_{2-5} alkendiyl, tốt hơn nữa là nhóm C_{1-5} alkandiyl; ví dụ nhóm liên kết được chọn từ $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ và $-C_3H_6-$.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, trong đó mỗi L_2 là nhóm liên kết độc lập được chọn từ nhóm C_{1-2} alkandiyyl và C_2 alkendiyyl, tốt hơn là nhóm C_{1-2} alkandiyyl, ví dụ nhóm liên kết độc lập được chọn từ $-CH_2-$ và $-C_2H_4-$.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14, trong đó mỗi EDG là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ $-CO_2R^x$, $-OC(O)R^x$, $-CS_2R^x$, $-SC(S)R^x$, $-S(O)OR^x$, $-OS(O)R^x$, $-NR^xC(O)NR^yR^z$, $-NR^xC(O)OR^y$, $-OC(O)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)OR^y$, $-OC(S)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)SR^y$, $-SC(S)NR^yR^z$, $-NR^xC(S)NR^yR^z$, $-C(O)NR^yR^z$, $-C(S)NR^yR^z$, trong đó R^x , R^y và R^z độc lập được chọn từ H hoặc C_{1-6} alkyl, tốt hơn là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ $-CO_2R^x$ và $-C(O)NR^yR^z$, trong đó mỗi R^x , R^y và R^z độc lập được chọn từ C_{3-6} alkyl, ví dụ trong đó mỗi $-L_2-EDG$ là một nhóm cho điện tử độc lập được chọn từ:



tốt nếu được chọn từ

trong đó $R^y = R^z$, và trong đó mỗi R^x , R^y và R^z được chọn từ C_{3-6} alkyl, tốt hơn là C_4 alkyl, ví dụ *i*-Bu.

16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 15, trong đó $[X^-]$ là một hoặc nhiều loại anion được chọn từ: hydroxit, halogenua, pechalogenua, giả halogenua, sulphat, sulphit, sulfonat, sulfonimit, phosphat, phosphit, phosphonat, methit, borat, cacboxylat, azolat, cacbonat, cacbamat, thiophosphat, thiocacboxylat, thiocacbamat, thiocacbonat, xantat, thiosulfonat, thiosulfat, nitrat,

nitrit, tetrafloroborat, hexaflorophosphat và perclorat, halometalat, axit amin, borat, polyfloalkoxyaluminat;

tốt hơn nếu trong đó $[X^-]$ là một hoặc nhiều loại anion được lựa chọn từ:

- a) anion halogenua được chọn từ: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- b) anion pechalogenua được chọn từ: $[I_3]^-$, $[I_2Br]^-$, $[IBr_2]^-$, $[Br_3]^-$, $[Br_2C]^-$, $[BrCl_2]^-$, $[ICl_2]^-$, $[I_2Cl]^-$, $[Cl_3]^-$;
- c) anion giả halogenua được chọn từ: $[N_3]^-$, $[NCS]^-$, $[NCSe]^-$, $[NCO]^-$, $[CN]^-$;
- d) anion sulphat được chọn từ: $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[R^2OSO_2O]^-$;
- e) anion sulphit được chọn từ: $[HSO_3]^-$, $[SO_3]^{2-}$, $[R^2OSO_2]^-$;
- f) anion sulfonat được chọn từ: $[R^1SO_2O]^-$;
- g) anion sulfonimit được chọn từ: $[(R^1SO_2)_2N]^-$;
- h) anion phosphat được chọn từ: $[H_2PO_4]^-$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[R^2OPO_3]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO_2]^-$;
- i) anion phosphit được chọn từ: $[H_2PO_3]^-$, $[HPO_3]^{2-}$, $[R^2OPO_2]^{2-}$, $[(R^2O)_2PO]^-$;
- j) anion phosphonat được chọn từ: $[R^1PO_3]^{2-}$, $[R^1P(O)(OR^2)O]^-$;
- k) anion methit được chọn từ: $[(R^1SO_2)_3C]^-$;
- l) anion borat được chọn từ: [bisoxalatoborat], [bismalonatoborat] tetrakis[3,5-bis(triflometyl)phenyl]borat, tetrakis(pentaflorophenyl)borat;
- m) anion cacboxylat được chọn từ: $[R^2CO_2]^-$;
- n) anion azolat được chọn từ: [3,5-dinitro-1,2,4-triazolat], [4-nitro-1,2,3-triazolat], [2,4-dinitroimidazolat], [4,5-dinitroimidazolat], [4,5-dixyanoimidazolat], [4-nitroimidazolat], [tetrazolat];
- o) anion chứa lưu huỳnh được chọn từ: thiocacbonat (ví dụ $[R^2OCS_2]^-$), thiocacbammat (ví dụ $[R^2_2NCS_2]^-$), thiocacboxylat (ví dụ $[R^1CS_2]^-$), thiophosphat (ví dụ $[(R^2O)_2PS_2]^-$), thiosulfonat (ví dụ $[RS(O)_2S]^-$), thiosulfat (ví dụ

[ROS(O)₂S]⁻);

p) anion nitrat ([NO₃]⁻) hoặc nitrit ([NO₂]⁻);

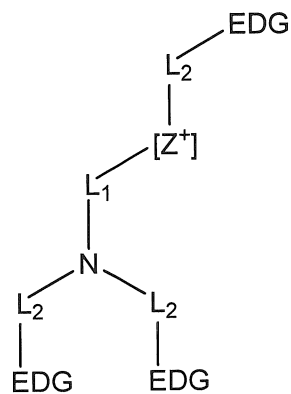
q) anion tetrafloroborat ([BF₄]⁻), hexaflorophosphat ([PF₆]⁻), hexaflorantimonat ([SbF₆]⁻) hoặc perclorat ([ClO₄]⁻);

r) anion cacbonat được chọn từ [CO₃]²⁻, [HCO₃]⁻, [R²CO₃]⁻; tốt hơn là [MeCO₃]⁻;

s) anion polyfloalkoxyaluminat được chọn từ [Al(OR^F)₄]⁻, trong đó R^F được chọn từ C₁₋₆ alkyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm flo;oro;

trong đó: R¹ và R² độc lập được chọn từ nhóm gồm C₁-C₁₀ alkyl, C₆ aryl, C₁-C₁₀ alkyl(C₆)aryl và C₆ aryl(C₁-C₁₀)alkyl mỗi nhóm trong đó có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ: flo;oro, cloro, bromo, iodo, C₁-C₆ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxyalkoxy, C₃-C₈ xycloalkyl, C₆-C₁₀ aryl, C₇-C₁₀ alkaryl, C₇-C₁₀ aralkyl, -CN, -OH, -SH, -NO₂, -CO₂R^x, -OC(O)R^x, -C(O)R^x, -C(S)R^x, -CS₂R^x, -SC(S)R^x, -S(O)(C₁-C₆) alkyl, -S(O)O(C₁-C₆)alkyl, -OS(O)(C₁-C₆)alkyl, -S(C₁-C₆)alkyl, -S-S(C₁-C₆)alkyl, -NR^xC(O)NR^yR^z, -NR^xC(O)OR^y, -OC(O)NR^yR^z, -NR^xC(S)OR^y, -OC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)SR^y, -SC(S)NR^yR^z, -NR^xC(S)NR^yR^z, -C(O)NR^yR^z, -C(S)NR^yR^z, -NR^yR^z, hoặc nhóm dị vòng, trong đó R^x, R^y và R^z độc lập được chọn từ hydro hoặc C₁-C₆ alkyl, trong đó R¹ cũng có thể là flo, clo, brom hoặc iot, tốt hơn nữa nếu trong đó [X⁻] là một hoặc nhiều loại anion được chọn từ: anion bistriflimit, triflat, tosylat, perclorat, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻, tetrakis[3,5-bis(triflometyl)phenyl]borat, tetrakis(pentaflorophenyl)borat, tetrafloroborat, hexaflorantimonat và hexaflorophosphat; và tốt hơn nữa từ anion bistriflimit và triflat.

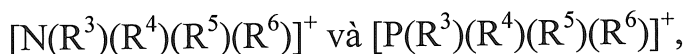
17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 16, trong đó [Cat⁺] là một hoặc nhiều loại ion có cấu trúc:



trong đó: $[Z^+]$ là một nhóm được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, isothiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 17, trong đó chế phẩm còn chứa chất lỏng ion có độ nhớt thấp, tốt hơn nếu trong đó cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, isothiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni,

ví dụ trong đó cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ:



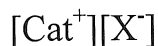
trong đó mỗi R^3 , R^4 , R^5 và R^6 độc lập được chọn từ nhóm C_{1-20} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl được thể tùy ý; tốt hơn là $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, trong đó R^3 , R^4 , R^5 được chọn từ C_{1-10} alkyl, tốt hơn là C_{2-6} alkyl, và R^6 được chọn từ C_{4-20} alkyl, tốt hơn là C_{8-14} alkyl; hoặc $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$, trong đó R^3 , R^4 , R^5 được chọn từ C_{4-14} alkyl, tốt hơn là C_{6-10} alkyl, và R^6 được chọn từ C_{1-4} alkyl, tốt hơn là C_{1-2} alkyl; hoặc cation của chất lỏng ion có độ nhớt thấp được chọn từ cation imidazoli được thể bằng một hoặc nhiều nhóm C_{1-20} alkyl, C_{3-8} xycloalkyl và C_{6-10} aryl, tốt hơn nếu được thể bằng hai nhóm C_{1-10} alkyl.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó anion của chất lỏng ion có độ nhớt thấp là như được xác định trong phương pháp theo điểm 16, và/hoặc trong đó chế phẩm chứa anion halogenua hoặc giả halogenua với lượng nhỏ hơn 25% dưới dạng một phần của tổng anion; và/hoặc trong đó chế phẩm còn chứa một hoặc nhiều dung môi hữu cơ.

20. Phương pháp theo điểm 18 hoặc 19, trong đó chất lỏng ion có mặt trong chế phẩm với nồng độ ít nhất 0,001 M, tốt hơn nếu từ 0,005 M đến 0,01 M, ví dụ 0,0075 M.

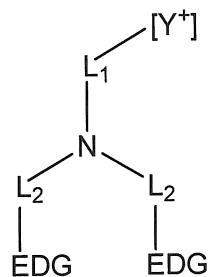
21. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 20, trong đó dung dịch axit thu được bằng cách ngâm chiết kim loại đất hiếm từ nguồn chứa nó bằng cách sử dụng axit, ví dụ trong đó nguồn đất hiếm là vật liệu khoáng hoặc vật liệu thải.

22. Chất lỏng ion có công thức:



trong đó:

$[Cat^+]$ là loại cation có cấu trúc:



trong đó: $[Y^+]$ là nhóm được chọn từ nhóm amoni, benzimidazoli, benzofurani, benzothiopheni, benzotriazoli, boroli, xinolini, diazabixyclodexeni, diazabixyclononeni, 1,4-diazabixyclo[2.2.2]octani, diazabixyclo-undexeni, dithiazoli, furani, guanidini, imidazoli, indazoli, indolini, indoli, morpholini, oxaboroli, oxaphospholi, oxazini, oxazoli, iso-oxazoli, oxothiazoli, phospholi, phosphoni, phtalazini, piperazini, piperidini, pyrani, pyrazini, pyrazoli, pyridazini, pyridini, pyrimidini, pyrolidini, pyroli, quinazolini, quinolini, iso-quinolini, quinoxalini, quinuclidini, selenazoli, sulfoni, tetrazoli, thiadiazoli, iso-thiadiazoli, thiazini, thiazoli, iso-thiazoli, thiopheni, thiuroni, triazini, triazoli, iso-triazoli và uroni; mỗi EDG là một nhóm cho điện tử; và L_1 là nhóm liên kết được chọn từ nhóm C_{1-10} alkandiyl, C_{2-10} alkendiyl, C_{1-10} dialkanylete và C_{1-10} dialkanylketon; mỗi L_2 là nhóm liên kết độc lập được chọn từ nhóm C_{1-2} alkandiyl, C_2 alkendiyl, C_{1-2} dialkanylete và C_{1-2} dialkanylketon; và

$[X^-]$ là loại anion.

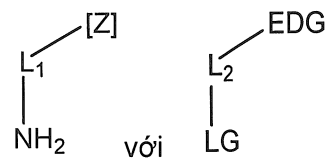
23. Chất lỏng ion theo điểm 22, trong đó chất lỏng ion này là như được xác định thêm trong phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 17.

24. Chế phẩm chứa chất lỏng ion theo điểm 22 hoặc 23.

25. Chế phẩm theo điểm 24, trong đó chế phẩm là như được xác định thêm trong phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 18 đến 20.

26. Chế phẩm theo điểm 24 hoặc 25, trong đó chế phẩm này còn chứa kim loại đất hiếm.

27. Phương pháp điều chế chất lỏng ion theo điểm 22 hoặc 23, trong đó phương pháp này bao gồm bước cho phản ứng:



trong đó LG là nhóm rời chuyển.

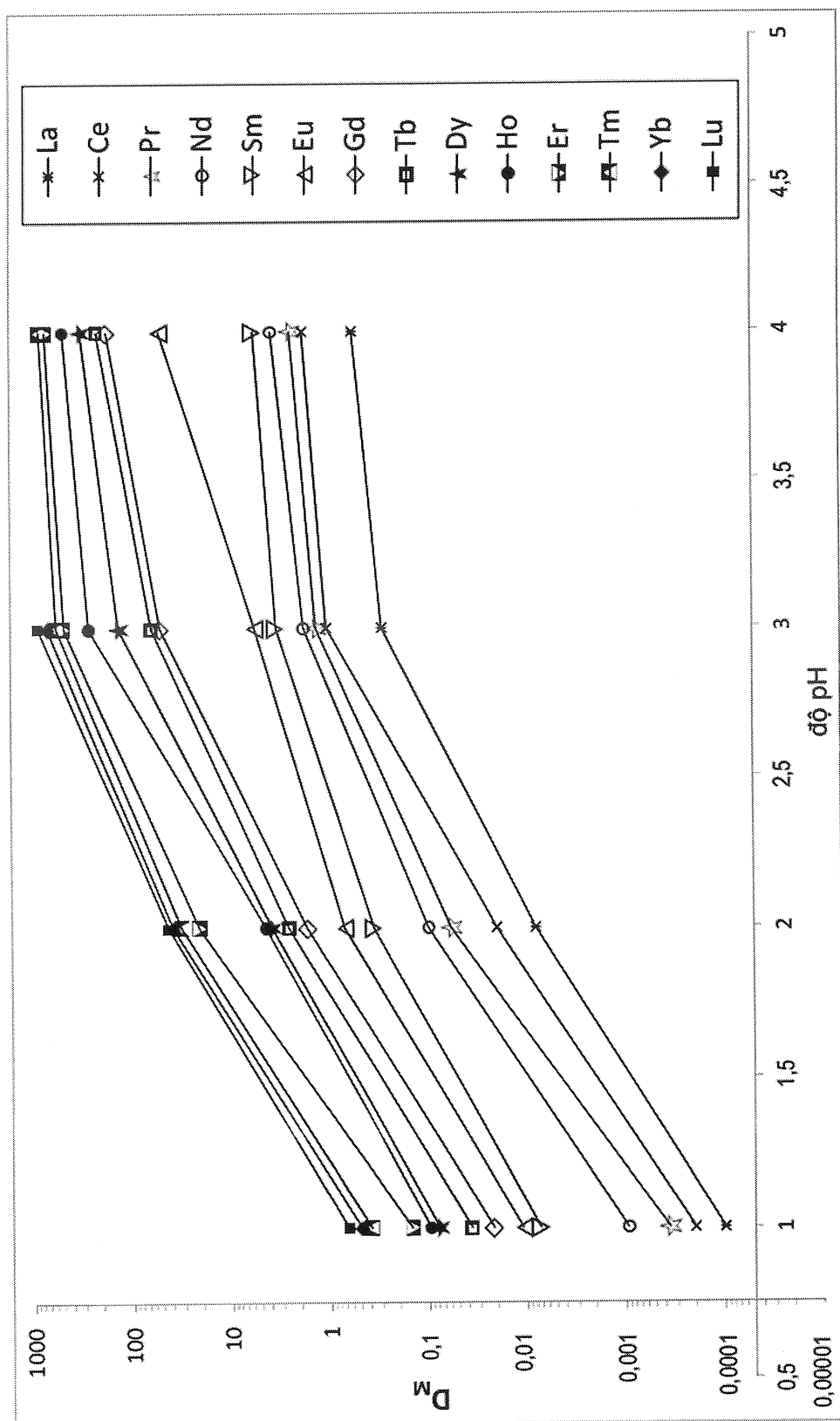


Fig.1

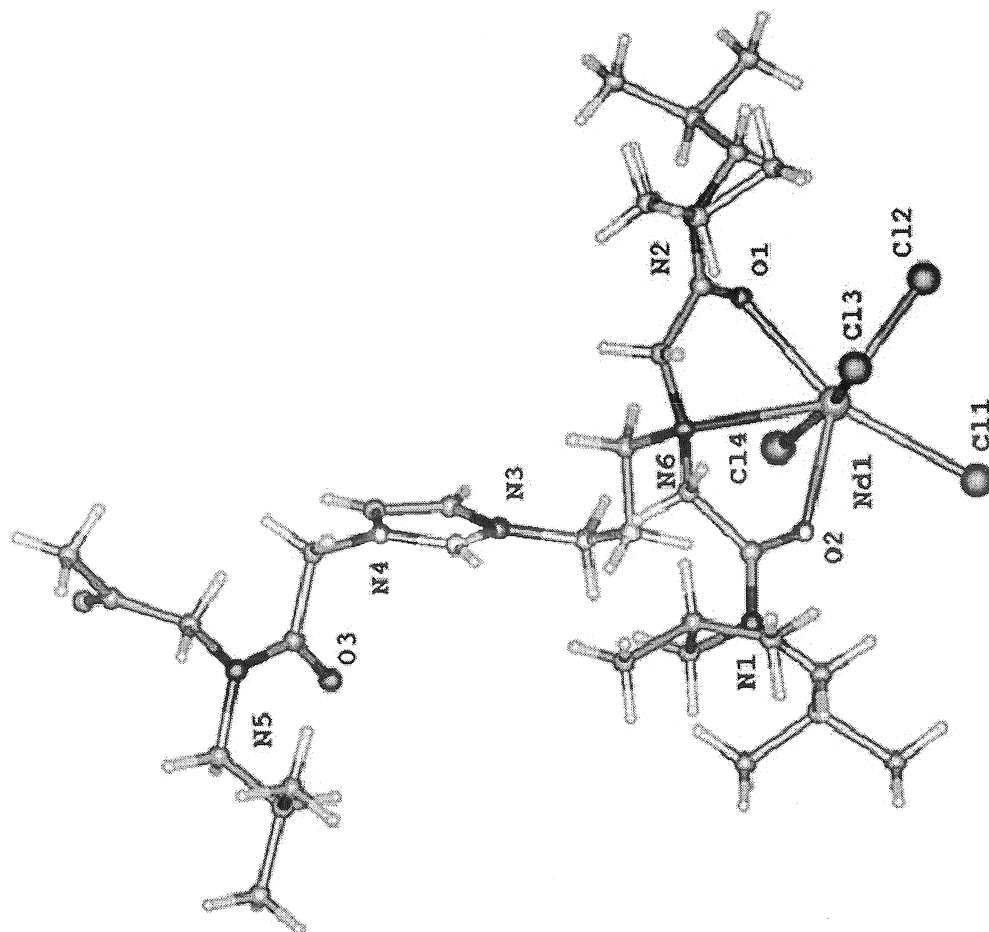


Fig.2