

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 11/00

C22B 3/40 C22B 3/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03131074.5

[43] 公开日 2003 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 1454693A

[22] 申请日 2003.5.15 [21] 申请号 03131074.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 李德谦 王香兰 孟淑兰

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法

[57] 摘要

本发明属于对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法。以 HAB 或 HA - ROH - 烷烃或芳烃组成有机相。HAB 由 HA + HB 组成，HA 为仲庚基苯氧基取代乙酸，仲辛基苯氧基取代乙酸，或仲壬基苯氧基取代乙酸。HB 为一盐基磷(膦)酸 P204、P507、Cyanex272、302。有机相采用 NaOH、Na₂CO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂CO₃、NH₃·H₂O，稀土离子或过渡金属离子进行皂化处理，阻断 HA 与醇类添加剂的降解或酯化反应的发生。本发明工艺对皂化有机相进行跟踪测定，历经 12 个月的反复测定，有机相浓度保持恒定。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法,其特征在于选择0.4—1.0M HAB 或 HA, HAB 由 HA+HB 组成,HA 为仲庚基苯氧基取代乙酸,仲辛基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸,HB 为一盐基磷(膦)酸,加入 V/V 10—25%ROH, ROH 作为 HAB 的添加剂,以煤油或正庚烷为稀释剂,以 NaOH、Na₂CO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂CO₃ 或 NH₃·H₂O, 稀土离子或金属离子 Fe、Cu、Co、Ni、Zn、Cd、Nb、Cr、Hf 或 Ta, 对萃取剂进行皂化处理,温度在 10—30℃; 具体操作步骤: 以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定有机相浓度,按照公式: 皂化度%=100×C_碱×V_碱/C_有×V_有加入一定体积的碱,振荡摇匀,用酸反洗,以甲基橙为指示剂用碱标准溶液滴定反洗液,根据公式: 皂化度%=100×(C_酸×V_酸—C_碱×V_碱)/C_有×V_有, 计算皂化度,皂化有机相经酸洗,水洗。

2. 如权利要求 1 所述的对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法,其特征在于所述盐基磷(膦)酸为二(2-乙基己基)磷酸(P204)、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507)、二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272)、二(2-乙基己基)单硫代磷酸或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代磷酸(Cyanex302)。

3. 如权利要求 1 所述的对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法,其特征在于所述 ROH, R 为 C5—C10 的烷基。

4. 如权利要求 1 和 2 所述的对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法,其特征在于优选 NH₃·H₂O 皂化。

对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法

技术领域

本发明属于对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法。

背景技术

中国专利 99118261.8 公开了李德谦等题为“液—液萃取分离高纯氧化钇工艺”的技术,该技术采用 HAB 双溶剂萃取剂,它由 HA 和 HB 组成,HA 为仲庚基苯氧基取代乙酸,仲辛基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸,HB 为一盐基磷(膦)酸,中国专利 93112500.6 叶伟贞等人提出的仲辛基苯氧基取代乙酸,ROH 作为 HAB 的添加剂,R 为 C5—C10 的烷基,用烷烃或芳烃作为稀释剂,组成 HAB—ROH—烷烃或芳烃萃取剂体系。生产实践表明,HAB 双溶剂萃取剂在未皂化条件下,因发生 ROH 与 HA 的降解或酯化反应,有机相成分发生变化,浓度降低,使工艺成本增大,不利于大规模生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种对羧酸类萃取剂的降解或酯化的处理方法。

本发明针对目前正在进行生产实践的羧酸类萃取剂与醇类添加剂在未皂化或未负载条件下放置后,萃取剂浓度大幅度降低的问题,利用碱,稀土离子或过渡金属离子对萃取剂皂化,阻断 ROH 与 HA 的

降解或酯化反应,保持有机相性质稳定,从而有效控制有机相浓度降低。

本发明选择 0.4—1.0M HAB 或 HA, HAB 由 HA+HB 组成,HA 为仲庚基苯氧基取代乙酸,仲辛基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸,HB 为一盐基磷(膦)酸,一盐基磷(膦)酸为二(2-乙基己基)磷酸(P204)、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507)、二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272)、二(2-乙基己基)单硫代磷酸或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代磷酸(Cyanex302); 加入 V/V 10—25%ROH, ROH 作为 HAB 的添加剂,R 为 C5—C10 的烷基; 以煤油或正庚烷为稀释剂,以 NaOH、Na₂CO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂CO₃ 或 NH₃·H₂O, 稀土离子或金属离子 Fe、Cu、Co、Ni、Zn、Cd、Nb、Cr、Hf 或 Ta, 对萃取剂进行皂化处理,温度在 10—30℃; 具体操作步骤: 以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定有机相浓度,按照公式: 皂化度%=100 × C_碱 × V_碱 / C_有 × V_有 加入一定体积的碱,振荡摇匀,用酸反洗,水洗呈中性后,以甲基橙为指示剂用碱标准溶液滴定反洗液,根据公式: 皂化度%=100 × (C_酸 × V_酸 - C_碱 × V_碱) / C_有 × V_有, 计算皂化度,皂化有机相经酸洗,水洗,再皂化循环使用,跟踪测定,历经 12 个月,皂化或负载有机相浓度恒定。

具体实施方式

实施例 1

萃取剂 0.8M HA—20%甲庚醇—煤油体系,使用 NH₃·H₂O 皂化,皂化率为 100%。按照皂化,酸洗,水洗,再皂化循环操作,跟踪检

测。皂化结果如下: $C_{\text{空载}}$ 表示未皂化有机相浓度; $C_{\text{皂化}}$ 表示经皂化过的有机相浓度。下同

日期	02.6.11	02.6.17	02.6.24	02.7.1	02.7.17	02.8.21	03.3.25
$C_{\text{空载}}$	0.8148M	0.7520M	0.7269M	0.6768M	0.5916M	0.4729M	0.3107M
$C_{\text{皂化}}$	0.7938M	0.8021M	0.8074M	0.7906M	0.8013M	0.7903M	0.8030M

实施例 2

萃取剂 0.4M HA—20%甲庚醇—煤油体系, 使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 皂化, 皂化率 100%, 皂化方式同实施例 1:

日期	02.6.11	02.6.17	02.6.24	02.7.1	02.7.17	02.8.21	03.3.25
$C_{\text{空载}}$	0.4184M	0.3720M	0.3492M	0.3268M	0.2747M	0.2428M	0.1390M
$C_{\text{皂化}}$	0.4075M	0.4022M	0.4269M	0.4158M	0.4087M	0.4213M	0.4186M

实施例 3

萃取剂 1.0M HAB—20%甲庚醇—煤油体系, 使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 皂化, 皂化率为 103%, 皂化方式同实施例 1:

日期	02.6.11	02.6.17	02.6.24	02.7.1	02.7.17	02.8.21	03.3.25
$C_{\text{空载}}$	1.0175M	0.9361M	0.9077M	0.8452M	0.7291M	0.5705M	0.3870M
$C_{\text{皂化}}$	1.0275M	1.0250M	1.0678M	1.0226M	1.0094M	1.0481M	1.0347M

实施例 4

萃取剂 0.8M HAB—20%甲庚醇—煤油体系, 使用 NaOH 皂化, 皂化率为 103%, 皂化方式同实施例 1:

日期	02.6.11	02.6.17	02.6.24	02.7.1	02.7.17	02.8.21	03.3.25
C _{空载}	0.8122M	0.7434M	0.7177M	0.6526M	0.5698M	0.4345M	0.2621M
C _{皂化}	0.8355M	0.8354M	0.8392M	0.8321M	0.8358M	0.8376M	0.8347M

实施例 5

萃取剂 0.8M HAB—20%甲庚醇—煤油体系，使用 NH_4HCO_3 皂化,皂化率为 86%，皂化方式同实施例 1:

日期	02.6.11	02.6.17	02.6.24	02.7.1	02.7.17	02.8.21	03.3.25
C _{空载}	0.8122M	0.7434M	0.7177M	0.6526M	0.5698M	0.4345M	0.2621M
C _{皂化}	0.8355M	0.8324M	0.8188M	0.8278M	0.8381M	0.8127M	0.8324M

实施例 6

萃取剂 0.8M HAB—20%甲庚醇—煤油体系，使用 YCl_3 皂化,皂化方式同实施例 1:

日期	02.6.11	02.6.17	02.6.24	02.7.1	02.7.17	02.8.21	03.3.25
C _{空载}	0.8122M	0.7434M	0.7177M	0.6526M	0.5698M	0.4345M	0.2621M
C _{皂化}	0.8073M	0.8063M	0.7932M	0.7932M	0.7999M	0.7936M	0.7897M

用其他金属离子皂化均包括在本专利范围内，不一一列举。

上述皂化均可行，我们推荐的方式为氨皂。