

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 148 426**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **23 04516**

⑤① Int Cl⁸ : **C 01 F 17/17** (2023.01), **C 22 B 3/26**, **3/28**, **3/38**

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② **Date de dépôt** : 05.05.23.

③③ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public de la
demande** : 08.11.24 Bulletin 24/45.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

☐ **Demande(s) d'extension** :

⑦① **Demandeur(s)** : CARESTER Société par actions sim-
plifiée à associé unique — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : ROLLAT Alain et BERGER Clémence.

⑦③ **Titulaire(s)** : CARESTER Société par actions simpli-
fiée à associé unique.

⑦④ **Mandataire(s)** : LAURENT ET CHARRAS.

⑤④ **PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE TERRES RARES LOURDES PAR EXTRACTION
LIQUIDE/LIQUIDE.**

⑤⑦ Ce procédé de production d'un mélange de terbium-
dysprosium ou de dysprosium à partir d'un mélange de
terres rares en solution, ledit procédé comprenant au moins
deux étapes consécutives de séparation par extraction li-
quide-liquide, réalisées à l'aide de deux solvants différents,
S1 et S2 :— la première étape de séparation est réalisée à
l'aide du solvant S1 qui comprend au moins un agent d'ex-
traction anionique,— la deuxième étape de séparation est
réalisée à l'aide du solvant S2 qui comprend au moins un
agent d'extraction cationique.

FR 3 148 426 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE TERRES RARES LOURDES PAR EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE

Domaine de l'invention

- [0001] L'invention s'inscrit dans le domaine de la séparation des terres rares, et en particulier des terres rares lourdes (TRL).
- [0002] Les terres rares sont un groupe de métaux ayant des propriétés chimiques similaires, comprenant les quatorze éléments stables de la famille des lanthanides, lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium (Sm), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu), ainsi que le scandium (Sc) et l'yttrium (Y), qui sont des métaux de transition.
- [0003] En particulier, les terres rares ayant les numéros atomiques les plus élevés sont qualifiées de « terres rares lourdes ». On y associe l'yttrium, qui bien qu'ayant un numéro atomique plus faible, présente des propriétés chimiques proches de l'erbium.
- [0004] Leurs propriétés physiques spécifiques, notamment leurs propriétés magnétiques ont conduit à leur utilisation dans de nombreuses industries, notamment dans les énergies renouvelables, telles que les éoliennes et les véhicules électriques.
- [0005] L'expression « terres rares » utilisée conformément à l'invention, décrit les terres rares lourdes.
- [0006] Les terres rares sont généralement extraites à partir de minerais tels que la monazite, le xénotime où elles sont présentes sous forme de phosphates, la bastnaésite où elles sont présentes sous forme de fluorcarbonates ou dans certaines argiles où elles sont présentes sous forme ioniques.
- [0007] Leur extraction commence traditionnellement par le traitement des minerais, qui après plusieurs étapes d'opérations hydrométallurgiques, conduit à des solutions aqueuses de nitrates ou de chlorures de mélanges de terres rares. Ces éléments doivent alors être isolés pour pouvoir être valorisés ultérieurement.
- [0008] A cet effet, l'invention vise un procédé de séparation des terres rares contenues dans une solution acide comprenant les éléments terres rares Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, et Y.

Etat antérieur de la technique

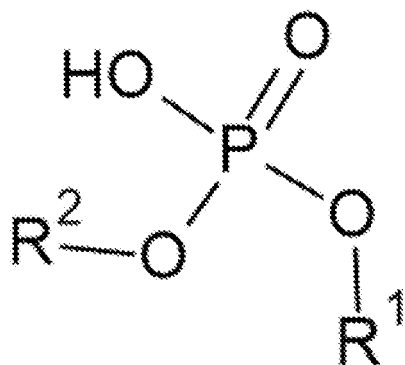
- [0009] La séparation des terres rares entre elles est complexe car ces éléments ont des propriétés chimiques similaires, les rendant difficiles à isoler.
- [0010] Les procédés les plus utilisés mettent en œuvre au moins une extraction liquide-

liquide à l'aide d'au moins un solvant. A ce jour, les méthodes les plus efficaces reposent sur la sélectivité de ce solvant d'extraction, de nature organique, vis-à-vis des terres rares et dont le choix dépend de la terre rare que l'on souhaite isoler. Par sélectivité, on entend la capacité de séparation de deux éléments

[0011] Dans le cas spécifique des terres rares lourdes, le type de solvant utilisé dépend de l'acide mis en œuvre lors de la dissolution du concentré de terres rares obtenu après traitement des minerais. Ainsi, dans le cas des solutions chlorhydriques, seules les molécules de type acides organophosphorés présentent une sélectivité suffisante pour séparer les terres rares lourdes entre elles. Pour les solutions nitriques, les molécules utilisées sont les acides organophosphorés ainsi que les amines, et en particulier les sels d'ammonium quaternaires.

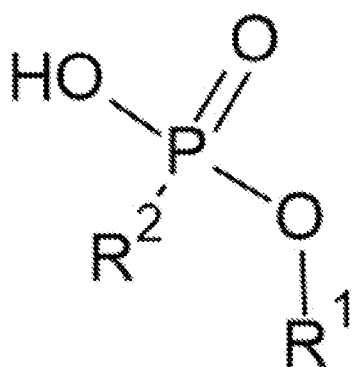
[0012] Les molécules d'acides organophosphorés répondent aux formules suivantes :

[0013] [Chem.1]



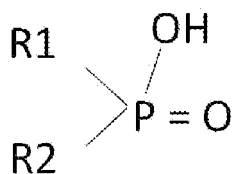
Ester acide phosphorique

[0014] [Chem.2]



Ester d'acide phosphonique

[0015] [Chem.3]



Acide phosphinique

où R1 et R2 sont choisis indépendamment dans le groupe comprenant les radicaux alkyles ou aryles, aromatiques linéaires ou ramifiés.

[0016] En particulier, le document EP 0156735 décrit un procédé de séparation de lanthanides et d'yttrium par extraction liquide-liquide, mettant en œuvre un solvant d'extraction comprenant un acide phosphinique, comme l'acide di-n-octylphosphinique ou l'acide bis (éthyl-2 hexyl) phosphinique.

[0017] Les acides organophosphorés, bien que très sélectifs, entraînent la consommation de quantités importantes d'acide et de base dans le procédé de séparation, en raison de la force motrice de l'équilibre liquide-liquide, qui est liée à l'énergie nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide, et qui dépend de l'acidité du milieu aqueux, selon la réaction suivante :

[0018] [Formule 1]



où TR représente un élément terre rare, HL représente l'acide organophosphoré et L la base qui lui est associée.

[0019] L'extraction de l'élément terre rare nécessite de déplacer l'équilibre vers la droite en neutralisant l'acidité du milieu aqueux par ajout de base. La phase aqueuse est ensuite acidifiée par ajout d'acide, l'équilibre est déplacé vers la gauche, et l'élément terre rare est alors en solution aqueuse sous forme d'ion trivalent. Le solvant est ainsi régénéré.

[0020] Cependant, tout ajout d'acide (HCl ou HNO₃) ou de base (NaOH ou NH₄OH) génère des effluents salins (NaCl ou NH₄NO₃), en général rejeter dans l'environnement.

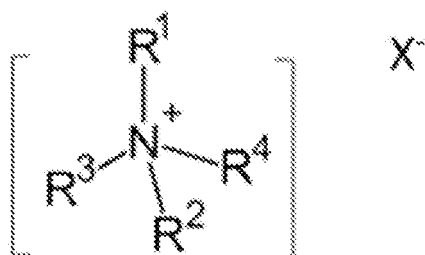
[0021] La quantité de base et d'acide nécessaire augmente en fonction du numéro atomique de l'élément terre rare. Elle devient particulièrement importante pour les éléments les plus lourds (Ho, Er, Tm, Yb et Lu) et pour l'yttrium. En particulier, les mélanges issus de minerais de type argiles ioniques et xénotime sont riches en terres rares lourdes, et leur séparation requiert donc une quantité élevée d'acide et de base.

[0022] Par exemple, le document FR 2460275 décrit un procédé de séparation des terres rares mettant en œuvre un solvant d'extraction comprenant un acide phosphonique, l'ester mono-2-éthylhexyle de l'acide 2-éthylhexylphosphonique. Cependant, ce

procédé est coûteux en acide.

[0023] Une autre catégorie de solvants d'extraction est connue pour sa sélectivité vis-à-vis des terres rares lourdes en milieu nitrate, en particulier des éléments les plus lourds (Ho, Er, Tm, Yb et Lu) et de l'yttrium. Ce sont les solvants d'extraction à base d'ammonium quaternaires, qui répondent à la formule suivante :

[0024] [Chem.4]

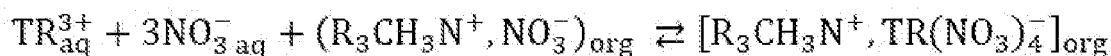


où R1, R2, R3 et R4 sont choisis indépendamment dans le groupe comprenant les alkyles de plus de 4 atomes de carbone.

[0025] Le document US 3,640,678 décrit notamment un procédé de purification de l'yttrium à partir d'une solution de terres rares lourdes, mettant en œuvre le nitrate d'ammonium quaternaire commercialisé sous le nom d'Aliquat™ 336. Ces extractants Aliquat 336 ou encore Adogen 464 HF sont des ammoniums quaternaires de formule tri-C8-C10 alkylmethyl ammonium commercialisés sous forme de chlorures. Ils sont transformés en nitrate pour être avantageusement utilisés dans les séparations de terres rares.

[0026] Ces molécules ne requièrent pas de consommation additionnelle d'acide et de base lors de la mise en œuvre du procédé car la force motrice de l'équilibre liquide-liquide n'est pas liée à l'acidité de la phase aqueuse, mais uniquement à la concentration en nitrate, selon la réaction suivante :

[0027] [Formule 2]



où TR représente un élément terre rare, $R_3CH_3N^+$ représente un ammonium quaternaire.

[0028] L'extraction de l'élément terre rare, récupéré en phase aqueuse, nécessite de déplacer l'équilibre vers la droite en augmentant la concentration de la phase aqueuse en nitrate, par évaporation de la solution aqueuse, puis de déplacer l'équilibre vers la gauche, par ajout d'eau, afin de recycler le solvant.

[0029] Néanmoins, lorsque le mélange de terres rares lourdes à traiter contient une proportion importante des éléments les plus légers (Sm, Eu, Gd), voire des quantités faibles de terres rares « légères » (La, Ce, Pr, Nd), le débit de phase organique né-

cessaire à leur extraction devient très élevé, ce qui requiert des mélangeurs-décanteurs de taille importante et engendre des coûts d'investissement excessifs. En effet, le débit de phase organique est lié à la quantité de TR à extraire (celle qui passe dans le solvant). Or avec la mise en œuvre d'Aliquat, la sélectivité est dans l'ordre Sm>Eu>Gd...>Yb>Lu. Dans les concentrés contenant majoritairement Sm Eu Gd, il faut extraire les TR majoritaires, ce qui conduit à un débit solvant élevé.

[0030] Les procédés actuels de séparation de mélanges riches en terres rares lourdes requièrent des quantités importantes d'acide et de base pour leur fonctionnement, ce qui entraîne généralement des coûts importants liés aux prix des réactifs, et génère un volume conséquent d'effluents salins, qu'il convient de recycler, ou de rejeter dans l'environnement. De fait, les procédés actuels de séparation présentent chacun leurs limites :

- Ceux qui mettent en œuvre un acide organophosphoré : consommation élevée d'acide et de base, notamment pour l'extraction de terres rares les plus lourdes ;
- Ceux qui mettent en œuvre un ammonium quaternaire : un débit de solvant élevé, notamment pour des mélanges contenant majoritairement Sm, Eu, Gd.

Exposé de l'invention

[0031] Le Demandeur a constaté qu'en combinant un solvant d'extraction comprenant un composé d'ammonium quaternaire et un solvant d'extraction comprenant un composé acide organophosphoré dans le procédé de séparation des terres rares, il était possible de conserver les avantages liés à chacune de ces molécules en limitant très fortement les inconvénients associés.

[0032] Ainsi, la présente invention se rapporte à un procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium à partir d'un mélange de terres rares en solution comprenant au moins deux étapes consécutives de séparation par extraction liquide-liquide, réalisées à l'aide de deux solvants différents, permettant de limiter la consommation de base et d'acide liée au fonctionnement du procédé et de générer moins d'effluents salins.

[0033] L'invention concerne un procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium à partir d'un mélange de terres rares en solution, ledit procédé comprenant au moins deux étapes consécutives de séparation par extraction liquide-liquide, réalisées à l'aide de deux solvants différents, S1 et S2 :

- la première étape de séparation est réalisée à l'aide du solvant S1 qui comprend au moins un agent d'extraction anionique,
- la deuxième étape de séparation est réalisée à l'aide du solvant S2 qui comprend au moins un agent d'extraction cationique.

[0034] De préférence, le mélange de terres rares en solution comprend un premier groupe de

terres rares TRL_M comprenant les éléments Sm, Eu, Gd, Tb et Dy, et un deuxième groupe de terres rares TRL_L comprenant les éléments Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y.

- [0035] La première étape de séparation sépare préférentiellement les éléments compris dans le groupe TRL_L des éléments compris dans le groupe TRL_M .
- [0036] La deuxième étape de séparation sépare préférentiellement entre eux les éléments compris dans le groupe TRL_M pour isoler le mélange terbium-dysprosium ou le dysprosium.
- [0037] Le mélange de terres rares en solution peut être une solution issue de minerais riches en terres rares lourdes, de préférence le xénotime ou les argiles ioniques.
- [0038] Selon un mode de réalisation, le mélange de terres rares en solution est un mélange de nitrates de terres rares en solution.
- [0039] Le mélange de terres rares en solution peut comprendre au moins 50% molaire de TRL_L , de préférence au moins 70% molaire de TRL_L .
- [0040] Selon un mode de réalisation, le mélange de terres rares en solution est soumis à une première étape de séparation au moyen du solvant S1, générant une fraction comprenant les éléments compris dans le groupe TRL_M , ladite fraction étant par la suite soumise à une deuxième étape de séparation au moyen du solvant S2, l'un des produits de ladite deuxième séparation étant un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium.
- [0041] Selon un autre mode de réalisation, le mélange de terres rares en solution est soumis à une première étape de séparation au moyen du solvant S1, générant une fraction comprenant les éléments compris dans le groupe TRL_M , ladite fraction étant mélangée par la suite avec une solution pré-enrichie en terres rares lourdes issue de minerais riches en terres rares légères, de préférence la monazite ou la bastnaésite, ladite fraction étant soumise à une deuxième étape de séparation au moyen du solvant S2.
- [0042] Les minerais, tels que la monazite ou la bastnaésite comprennent principalement des terres rares dites « légères ». Une étape d'extraction liquide-liquide peut être d'abord effectuée pour séparer les terres rares « légères » des terres rares lourdes. Le mélange de terres rares lourdes ainsi obtenu peut alors être soumis au procédé objet de la présente invention.
- [0043] Les minerais comprenant principalement des terres rares lourdes, tels que le xénotime ou les argiles ioniques peuvent être soumis à une première séparation entre les terres rares « légères » et lourdes.
- [0044] La solution pré-enrichie en terres rares lourdes issue de minerais riches en terres rares légères comprend de préférence au moins 80% molaires de terres rares lourdes, de préférence au moins 95% molaires de terres rares lourdes, lesdites terres rares lourdes comprenant au moins 60% molaires d'éléments compris dans le groupe des TRL_M , de préférence au moins 80% molaires de d'éléments compris dans le groupe des TRL_M .

- [0045] Dans ce mode de réalisation, le produit de la deuxième étape de séparation contenant le terbium et le dysprosium est soumis à une troisième étape de séparation à l'aide du solvant S2 générant un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium.
- [0046] En variante, les étapes de séparation sont réalisées au moyen de batteries de mélangeurs-décanteurs ou de colonnes d'extraction liquide-liquide.
- [0047] Avantagusement, l'agent d'extraction anionique est le nitrate de méthyl trialkyl ammonium. Par exemple, l'agent d'extraction anionique peut être le nitrate de méthyl trioctyl ammonium.
- [0048] L'agent d'extraction cationique est de préférence choisi dans le groupe composé des dérivés alkyl-phosphoniques, des dérivés alkyl-phosphiniques et de leurs mélanges, par exemple l'ester mono-2-éthylhexyle de l'acide 2-éthylhexylphosphonique (HEH(EH)P), le trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate (connu sous le nom commercial de CYANEX®272), un mélange d'acide phosphonique et d'acide phosphinique (connu sous le nom commercial de CYANEX®572).
- [0049] Les agents d'extraction ont une concentration dans les solvants qui permet de conserver une viscosité inférieure à 20 cP, de préférence une concentration comprise entre 0,1 et 2 mol/L, préférentiellement entre 0,5 et 1,5 mol/L pour les acides organo-phosphorés, et entre 0,1 et 0,8 mol/L, et de préférence entre 0,3 et 0,6 mol/L pour les ammonium quaternaires.
- [0050] Les solvants S1 et S2 peuvent comprendre en outre des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques de 5 à 16 atomes de carbone, et optionnellement au moins un modificateur choisi parmi les alcools gras.
- [0051] Les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques peuvent être des diluants qui permettent de solubiliser les agents d'extraction, et qui ne modifient pas leurs propriétés chimiques.
- [0052] Comme hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, on peut citer l'hexane, l'heptane, le kérosène, le toluène, le benzène, le Solvesso™ 150 (hydrocarbure aromatique), les cétones et les alcools.
- [0053] L'invention peut être réalisée dans une batterie de mélangeurs-décanteurs liquide-liquide multi-étages ou dans une colonne d'extraction liquide-liquide multi-étages, fonctionnant de préférence à contre-courant.
- [0054] Le procédé de l'invention est de préférence réalisé à une température comprise entre 20°C et 90°C. Cette température est préférentiellement inférieure au point éclair du mélange.
- [0055] Le procédé selon l'invention permet de réduire les quantités de base et d'acide mises en œuvre dans le procédé.

Brève description des figures

- [0056] La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre indicatif et non limitatif, à l'appui des figures annexées.
- [0057] La [Fig.1] est une représentation schématique du procédé selon l'invention correspondant à l'exemple 1, dans deux batteries d'extraction liquide-liquide.
- [0058] La [Fig.2] est une représentation schématique du procédé correspondant à l'exemple comparatif 1, dans deux batteries d'extraction liquide-liquide.
- [0059] La [Fig.3] est une représentation schématique du procédé selon l'invention correspondant à l'exemple 2, dans deux batteries d'extraction liquide-liquide.
- [0060] La [Fig.4] est une représentation schématique du procédé correspondant à l'exemple comparatif 2, dans deux batteries d'extraction liquide-liquide.
- [0061] La [Fig.5] est une représentation schématique du procédé selon l'invention correspondant à l'exemple 3, dans trois batteries d'extraction liquide-liquide.
- [0062] La [Fig.6] est une représentation schématique du procédé correspondant à l'exemple comparatif 3, dans deux batteries d'extraction liquide-liquide.

Exemples de réalisation de l'invention

- [0063] Les exemples ci-dessous ont été simulés à l'aide d'un logiciel, en l'espèce dénommé « PAREX+ », développé par le Demandeur, dont les données de base nécessaires aux calculs ont préalablement été obtenues par des essais en laboratoire selon les différents systèmes chimiques présentés.
- [0064] Les batteries d'extraction liquide-liquide ont été alimentées par deux types de solutions :
- une solution de terres rares lourdes issue d'une matière première de type xénotime ;
 - une première solution de terre rares lourdes issue d'un minerai type bastnaésite et une deuxième solution de terres rares lourdes issue d'un minerai de type argiles ioniques.
- [0065] **Exemple 1 : Procédé de production de Dy à partir d'une solution d'un mélange de nitrates de terres rares lourdes, issue d'un minerai de type xénotime selon l'invention**
- [0066] Le procédé de l'exemple 1, mettant en œuvre l'invention, est réalisé à l'aide du dispositif suivant :
- une première batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 48 étages (32), d'une section de lavage de 33 étages (33) et d'une section d'extraction de 6 étages (34), ces trois sections étant reliées entre elles,
 - une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 13 étages (35), d'une section de lavage de 14 étages (36) et d'une section d'extraction de 6 étages

(37), ces trois sections étant reliées entre elles.

[0067] La première section d'extraction est alimentée avec une solution aqueuse constituée d'un mélange de nitrates de terres rares lourdes (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y), avec un débit de 240 L/h (1), dont la composition est détaillée aux tableaux 1 et 2.

La solution est extraite dans la section d'extraction (2).

Le solvant S1, composé à 30% d'Aliquat™ 336 sous forme nitrate et à 70% de Solvesso™ 150 en volume, est injecté à un débit de 6500 L/h (3). Ici, l'Aliquat™ 336 est l'agent d'extraction anionique. Ce produit est commercialisé sous la forme chlorure. Dans le cadre de l'invention, il est préalablement traité afin de le transformer sous la forme nitrate.

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les terres rares Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est obtenu (4).

Une partie du raffinat est réinjectée dans la section d'extraction à un débit de 385 L/h (5), après concentration afin de réaliser le chargement du solvant.

Environ 576 L/h d'eau sont évaporés (30).

Un extrait aqueux comprenant majoritairement les terres rares Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est obtenu et alimenté dans la deuxième batterie d'extraction avec un débit de 54 L/h (6).

Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage soit une partie de l'extrait, soit de l'eau avec un débit de 608 L/h (7).

Environ 317 L/h d'eau issus de l'extrait sont évaporés (31).

La section d'extraction de la seconde batterie est alimentée avec une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration en HO^- de 4 mol/L avec un débit de 120 L/h (8).

Une solution aqueuse acide nitrique de concentration en H^+ de 3,2 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 198 L/h (8).

Le solvant S2 est alimenté dans la seconde batterie à un débit de 1200 L/h (10). Le solvant S2 est composé de 67% de kérosène et 33% de HEH(EH)P, en volume. Ici, le HEH(EH)P est l'agent d'extraction cationique.

Un raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu, Gd et Tb est obtenu (11).

Un extrait comprenant 90,83 g/L de Dy est récupéré (12). L'extrait subit alors un autre lavage en étant réinjecté dans la section de lavage avec un débit de 114 L/h (13), ce lavage étant réalisé soit par une partie de l'extrait, soit par une solution acide.

Des effluents aqueux sont récupérés à la sortie de la section de la deuxième batterie (14). Ils contiennent essentiellement du nitrate d'ammonium, et peuvent être valorisés par exemple comme engrais.

[0068] Le procédé selon l'invention met en œuvre deux solvants S1 et S2, de manière

consécutive.

[0069] Le schéma récapitulatif du procédé de l'exemple 1 selon l'invention est reporté à la [Fig.1]. Les quantités de terres rares et les débits sont reportés dans les tableaux 1 et 2.

[0070] [Tab.1]

	1	2	3	4	5	30	6	7	31
Nature	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	240	867	6500	153	385		54	608	
Sm (g/L)	6.80			<0.001			30.04	45.82	
Eu (g/L)	1.47			<0.001			6.52	9.94	
Gd (g/L)	18.43			<0.001			81.47	124.25	
Tb (g/L)	3.98			<0.001			17.60	26.85	
Dy (g/L)	27.24			0.0024			120.41	183.65	
Ho (g/L)	5.83			9.17			0.03	0.05	
Er (g/L)	16.86			26.53			<0.001	<0.001	
Tm (g/L)	2.35			3.70			<0.001	<0.001	
Yb (g/L)	13.81			21.72			<0.001	<0.001	
Lu (g/L)	1.88			2.96			<0.001	<0.001	
Y (g/L)	162.77			256.07			<0.001	<0.001	
OH ⁻ (mol/L)									
H ⁺ (mol/L)	0.1	0.1		0.01			0.01	0.01	
Aliquat 336 (%vol)			30						
Solvesso 150 (%vol)			70						
HEH(EH) P (%vol)									
Kérosène (%vol)									

[0071] [Tab.2]

	8	9	10	11	12	13	14
Nature	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	120	198	1200	86	72	114	422
Sm (g/L)				19.10	<0.001	<0.001	
Eu (g/L)				4.14	<0.001	<0.001	
Gd (g/L)				51.82	<0.001	<0.001	
Tb (g/L)				11.19	0.01	0.01	
Dy (g/L)				<0.001	90.83	90.83	
Ho (g/L)							
Er (g/L)							
Tm (g/L)							
Yb (g/L)							
Lu (g/L)							
Y (g/L)							
OH ⁻ (mol/L)	4						
H ⁺ (mol/L)		3.2		0.084	1.734	1.734	0.060
Aliquat 336 (%vol)							
Solvesso 150 (% vol)							
HEH(EH)P (%vol)			33				
Kérosène (%vol)			67				

[0072] **Exemple comparatif 1 : Procédé de production de Dy à partir d'une solution d'un mélange de chlorures de terres rares lourdes issue d'un minerai de type xénotime**

[0073] Cet exemple comparatif résulte des procédés industriels connues à ce jour, qui fonctionne en voie chlorure.

[0074] Le procédé est réalisé à l'aide du dispositif suivant :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 15 étages (38), d'une section de lavage de 17 étages (39) et d'une section de réextraction de 6 étages (40), ces trois sections étant reliées entre elles,
- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 12 étages (41), d'une section de lavage de 12 étages (42) et d'une section de réextraction de 6 étages (43), ces trois sections étant reliées entre elles.

[0075] La première section d'extraction est alimentée avec une solution aqueuse constituée

d'un mélange de chlorures de terres rares lourdes, avec un débit de 427 L/h (1), dont la composition est détaillée aux tableaux 3 et 4.

Une solution aqueuse de soude de concentration en HO^- de 8 mol/L, est alimentée dans la première batterie avec un débit de 284 L/h (2).

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration en H^+ de 5,5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 482 L/h (3).

Le solvant S2, est alimenté dans la première batterie à un débit de 5680 L/h (4). Le solvant S2 est composé de 67% de kérosène et 33% de HEH(EH)P, en volume. Ici, le HEH(EH)P est l'agent d'extraction cationique.

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les terres rares Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est obtenu (5).

Des effluents aqueux (environ 719 L/h) sont récupérés à la sortie de la première batterie (8) et sont rejetés dans l'environnement.

Un extrait aqueux comprenant majoritairement les terres rares Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est obtenu et alimenté dans la deuxième batterie d'extraction (6).

Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage une partie de l'extrait, avec un débit de 136 L/h (7).

La section d'extraction de la seconde batterie est alimentée avec une solution aqueuse de soude de concentration en HO^- de 8 mol/L avec un débit de 50 L/h (9).

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration en H^+ de 5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 92 L/h (10).

Le solvant S2 est alimenté dans la seconde batterie à un débit de 1000 L/h (11).

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les éléments Sm, Eu, Gd et Tb est obtenu (12).

Un extrait composé de 158,99 g/L de Dy est récupéré (13). Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage une partie de l'extrait, avec un débit de 57 L/h (14).

Des effluents aqueux contenant uniquement du NaCl sont récupérés à la sortie de la section de la deuxième batterie (15) et sont rejetés dans l'environnement.

[0076] Ce procédé ne met en œuvre qu'un seul solvant, le solvant S2.

[0077] Le schéma récapitulatif du procédé de l'exemple comparatif 1 est reporté à la [Fig.2]. Les quantités de terres rares et les débits sont reportés dans les tableaux 3 et 4.

[0078] [Tab.3]

	1	2	3	4	5	6	7
Nature	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	427	284	482	5680	49	291	136
Sm (g/L)	3.82				26.22	<0.001	<0.001
Eu (g/L)	0.83				5.69	<0.001	<0.001
Gd (g/L)	10.37				71.11	<0.001	<0.001
Tb (g/L)	2.24				15.37	<0.001	<0.001
Dy (g/L)	15.32				105.05	0.01	0.01
Ho (g/L)	3.28				0.03	4.10	4.10
Er (g/L)	9.49				<0.001	11.87	11.87
Tm (g/L)	1.32				<0.001	1.65	1.65
Yb (g/L)	7.77				<0.001	1.29	1.29
Lu (g/L)	1.06				<0.001	0.07	0.07
Y (g/L)	91.56				<0.001	114.60	114.60
OH ⁻ (mol/L)		8					
H ⁺ (mol/L)	0.1		5.5		0.23	1.29	1.29
Aliquat 336 (%vol)							
Solvesso 150 (%vol)							
HEH(EH)P (%vol)				33			
Kérosène (%vol)				67			

[0079] [Tab.4]

	8	9	10	11	12	13	14	15
Nature	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	719	50	92	1000	28	35	57	135
Sm (g/L)					47.46	<0.001	<0.001	
Eu (g/L)					10.19	<0.001	<0.001	
Gd (g/L)					123.02	<0.001	<0.001	
Tb (g/L)					26.32	<0.001	<0.001	
Dy (g/L)					<0.001	158.99	158.99	
Ho (g/L)								
Er (g/L)								
Tm (g/L)								
Yb (g/L)								
Lu (g/L)								
Y (g/L)								
OH ⁻ (mol/L)		8						
H ⁺ (mol/L)	0.14		5		0.13	1.57	1.57	0.08
Aliquat 336 (% vol)								
Solvesso 150 (% vol)								
HEH(EH)P (%vol)				33				
Kérosène (% vol)				67				

[0080] Comparaison des procédés de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1 vis-à-vis de la consommation de réactifs et de la production d'effluents salins

[0081] Le procédé selon l'invention permet de diviser par 5 la consommation molaire d'acide (10,0 moles d'acide par kg de terres rares lourdes contre 50,0 moles pour le procédé qui n'est pas selon l'invention) et de diviser par 6,9 la consommation molaire de base (7,6 moles par kg de terres rares lourdes contre 52,5 moles pour le procédé qui n'est pas selon l'invention).

[0082] Par ailleurs le procédé selon l'invention génère du nitrate d'ammonium en quantité très nettement inférieure au chlorure de sodium généré par le procédé qui n'est pas selon l'invention (0,61 kg par kg de terres rares lourdes contre 3,07 kg pour le procédé qui n'est pas selon l'invention). Le nitrate d'ammonium peut facilement être valorisé dans l'industrie des engrais. Le NaCl est rejeté dans l'environnement.

[0083] Les valeurs sont reportées dans le tableau 5.

[0084] [Tab.5]

TR lourdes xénotime (purification Dy)												
Procédé	Capacité TR		Consommation par kg de TR								Effluents (kg/kg TR)	
			HCl 100%		NaOH 100%		HNO3 100%		NH3 100%			
	Kg/h	Kg/kg TR	Mg/kg TR	Kg/kg TR	Mg/kg TR	Kg/kg TR	Mg/kg TR	Kg/kg TR	Mg/kg TR			
	Selon le brevet		628				0,04	101	0,13	7,6		NaCl 100% NH4NO3 100%
Cassique	628	181	50	5232	210	5232					0,611	3,072

[0085] **Exemple 2 : Procédé de production d'un mélange de Tb et Dy à partir d'une solution d'un mélange de nitrates de terres rares lourdes issue d'un minerai de type xénotime selon l'invention**

[0086] Le procédé selon l'invention est réalisé à l'aide du dispositif suivant :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur

fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 48 étages (44), d'une section de lavage de 33 étages (45) et d'une section de réextraction de 6 étages (46), ces trois sections étant reliées entre elles,

– une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 12 étages (47), d'une section de lavage de 5 étages (48) et d'une section de réextraction de 6 étages (49), ces trois sections étant reliées entre elles.

[0087] La première section d'extraction est alimentée avec une solution aqueuse constituée d'un mélange de nitrates de terres rares lourdes, avec un débit de 240 L/h (1), dont la composition est détaillée aux tableaux 6 et 7.

Une solution aqueuse acide de concentration en H^+ de 0,1 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 867 L/h (3).

Le solvant S1, composé à 30% d'Aliquat[™] 336 et à 70% de Solvesso[™] 150 en volume, est injecté à un débit de 6500 L/h (3). Ici, l'Aliquat[™] 336 est l'agent d'extraction anionique. Il est préalablement transformé en nitrate.

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les terres rares Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est obtenu (4).

Une partie du raffinat contenant les terres rares non extraites est réinjectée dans la section d'extraction à un débit de 385 L/h (5).

Environ 576 L/h d'eau sont évaporés (30).

Un extrait aqueux comprenant majoritairement les terres rares Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est obtenu et alimenté dans la deuxième batterie d'extraction avec un débit de 54 L/h (6).

Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 608 L/h (7).

Environ 317 L/h d'eau issus de l'extrait sont évaporés (31).

La section d'extraction de la seconde batterie est alimentée avec une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration en HO^- de 4 mol/L avec un débit de 125 L/h (8).

Une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration en H^+ de 3,2 mol/L est alimentée dans la section de réextraction de la deuxième batterie avec un débit de 208 L/h (9).

Le solvant S2 est alimenté dans la seconde batterie à un débit de 1250 L/h (10). Le solvant S2 est composé de 67% de kérosène et 33% de HEH(EH)P, en volume. Ici, le HEH(EH)P est l'agent d'extraction cationique.

Un raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu et Gd est obtenu (11).

Un extrait comprenant 11,43 g/L de Tb et 78,16 g/L de Dy est récupéré (12). Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la

section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 111 L/h (13).

Des effluents aqueux sont récupérés à la sortie de la section de la deuxième batterie (14). Ils ne contiennent que du nitrate d'ammonium et peuvent être valorisés comme engrais.

[0088] Le schéma récapitulatif du procédé de l'exemple 2 est reporté à la [Fig.3]. Les quantités de terres rares et les débits sont reportés dans les tableaux 6 et 7.

[0089] [Tab.6]

	1	2	3	4	5	30	6	7	31
Nature	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	240	867	6500	153	385		54	608	
Sm (g/L)	6.80			<0.001			30.04	45.82	
Eu (g/L)	1.47			<0.001			6.52	9.94	
Gd (g/L)	18.43			<0.001			81.47	124.26	
Tb (g/L)	3.98			<0.001			17.60	26.85	
Dy (g/L)	27.24			0.0024			120.41	183.65	
Ho (g/L)	5.83			9.17			0.03	0.05	
Er (g/L)	16.86			26.53			<0.001	<0.001	
Tm (g/L)	2.35			3.70			<0.001	<0.001	
Yb (g/L)	13.81			21.72			<0.001	<0.001	
Lu (g/L)	1.88			2.96			<0.001	<0.001	
Y (g/L)	162.77			256.07			<0.001	<0.001	
OH ⁻ (mol/L)									
H ⁺ (mol/L)	0.1	0.1		0.01			0.01	0.01	
Aliquat 336 (%vol)			30						
Solvesso 150 (%vol)			70						
HEH(EH)P (%vol)									
Kérosène (%vol)									

[0090] [Tab.7]

	8	9	10	11	12	13	14
Nature	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	125	208	1250	74	84	111	434
Sm (g/L)				22.11	<0.001	<0.001	
Eu (g/L)				4.80	<0.001	<0.001	
Gd (g/L)				59.98	<0.001	<0.001	
Tb (g/L)				<0.001	11.43	11.43	
Dy (g/L)				<0.001	78.16	78.16	
Ho (g/L)							
Er (g/L)							
Tm (g/L)							
Yb (g/L)							
Lu (g/L)							
Y (g/L)							
OH ⁻ (mol/L)	4						
H ⁺ (mol/L)		3.2		0.07	1.75	1.75	0.05
Aliquat 336 (%vol)							
Solvesso 150 (%vol)							
HEH(EHP) (%vol)			33				
Kérosène (%vol)			67				

[0091] **Exemple comparatif 2 : Procédé de production d'un mélange de Tb et Dy à partir d'une solution d'un mélange de chlorures de terres rares lourdes issue d'un minerai de type xénotime**

[0092] Le procédé est réalisé à l'aide du dispositif suivant :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 15 étages (50), d'une section de lavage de 17 étages (51) et d'une section de réextraction de 6 étages (52), ces trois sections étant reliées entre elles,

- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 10 étages (53), d'une section de lavage de 4 étages (54) et d'une section de réextraction de 6 étages (55), ces trois sections étant reliées entre elles.

[0093] La première section d'extraction est alimentée avec un mélange de deux solutions

aqueuses comprenant un mélange de chlorures de terres rares lourdes, avec un débit de 427 L/h (1), dont la composition est détaillée aux tableaux 8 et 9.

Une solution aqueuse de soude de concentration en HO^- de 8 mol/L, est alimentée dans la première batterie (2).

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à une concentration en H^+ de 5,5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 482 L/h (3).

Le solvant S2, est alimenté dans la première batterie avec un débit de 5680 L/h (4). Le solvant S2 est composé de 67% de kérosène et 33% de HEH(EH)P, en volume. Ici, le HEH(EH)P est l'agent d'extraction cationique.

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les terres rares Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est obtenu et alimenté dans la deuxième batterie (5).

Des effluents aqueux (environ 719 L/h) sont récupérés à la sortie de la première batterie (8). Ils sont constitués de NaCl et sont rejetés dans l'environnement.

Un extrait aqueux comprenant majoritairement les terres rares Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est obtenu (6).

Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 136 L/h (7).

La section d'extraction de la seconde batterie est alimentée avec une solution aqueuse de soude de concentration en HO^- de 8 mol/L avec un débit de 63 L/h (9).

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée en H^+ à 5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 117 L/h (10).

Le solvant S2 est alimenté dans la deuxième batterie avec un débit de 1250 L/h (11).

Un raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu et Gd est obtenu (12).

Un extrait composé de 21,869 g/L de Tb et 149,58 g/L de Dy est récupéré (13). Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 73 L/h (14).

Des effluents aqueux (environ 169 L/h) sont récupérés à la sortie de la section de la deuxième batterie (15). Ils ne contiennent que du NaCl et sont rejetés dans l'environnement.

[0094] Ce procédé ne met en œuvre qu'un seul solvant, le solvant S2.

[0095] Le schéma récapitulatif du procédé de l'exemple comparatif 2 est reporté à la [Fig.4]. Les quantités de terres rares et les débits sont reportés dans les tableaux 8 et 9.

[0096] [Tab.8]

	1	2	3	4	5	6	7
Nature	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	427	284	482	5680	49	291	136
Sm (g/L)	3.8				26.2	<0.001	<0.001
Eu (g/L)	0.8				5.7	<0.001	<0.001
Gd (g/L)	10.4				71.1	<0.001	<0.001
Tb (g/L)	2.2				15.4	<0.001	<0.001
Dy (g/L)	15.3				105.1	0.01	0.01
Ho (g/L)	3.3				0.03	4.1	4.1
Er (g/L)	9.5				<0.001	11.9	11.9
Tm (g/L)	1.3				<0.001	1.7	1.7
Yb (g/L)	7.8				<0.001	1.3	1.3
Lu (g/L)	1.1				<0.001	0.1	0.1
Y (g/L)	91.6				<0.001	114.6	114.6
OH ⁻ (mol/L)		8					
H ⁺ (mol/L)	0.1		5.5		0.23	1.29	1.29
Aliquat 336 (%vol)							
Solvesso 150 (%vol)							
HEH(EH)P (%vol)				33			
Kérosène (%vol)				67			

[0097] [Tab.9]

	8	9	10	11	12	13	14	15
Nature	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	719	63	117	1250	25	44	73	169
Sm (g/L)					58.34	<0.001	<0.001	
Eu (g/L)					12.66	<0.001	<0.001	
Gd (g/L)					158.25	<0.001	<0.001	
Tb (g/L)					<0.001	21.869	21.869	
Dy (g/L)					<0.001	149.58	149.58	
Ho (g/L)								
Er (g/L)								
Tm (g/L)								
Yb (g/L)								
Lu (g/L)								
Y (g/L)								
OH ⁻ (mol/L)		8						
H ⁺ (mol/L)	0.14		5		0.10	1.62	1.62	0.06
Aliquat 336 (% vol)								
Solvesso 150 (% vol)								
HEH(EH)P (%vol)				33				
Kérosène (% vol)				67				

[0098] **Comparaison des procédés de l'exemple 2 et de l'exemple comparatif 2 vis-à-vis de la consommation de réactifs et de la production d'effluents salins**

[0099] Le procédé de l'invention permet de diviser par 4,8 la consommation molaire d'acide (10,6 moles d'acide par kg de TRL contre 51,0 moles pour le procédé qui n'est pas selon l'invention) et de diviser par 5,5 la consommation molaire de base (8,0 moles par kg de TRL contre 44,1 moles pour le procédé qui n'est pas selon l'invention).

[0100] Par ailleurs le procédé de l'invention génère du nitrate d'ammonium en quantité très nettement inférieure au chlorure de sodium généré par le procédé qui n'est pas selon l'invention (0,64 kg par kg de TRL contre 2,58 kg pour le procédé qui n'est pas selon l'invention). Ce nitrate d'ammonium peut être valorisé en tant qu'engrais, alors même que chlorure de sodium est rejeté dans l'environnement.

[0101] Les valeurs sont reportées dans le tableau 10.

[0102] [Tab.10]

TR boucles réactives (purification TbDy)											
Procédé	Capacité TR	Consommation par kg de TR								Effluents (kg/kg TR)	
		HO 100%		NaOH 100%		HNO3 100%		NH3 100%			
		Kg/kg TR	Mg/kg TR	Kg/kg TR	Mg/kg TR	Kg/kg TR	Mg/kg TR	Kg/kg TR	Mg/kg TR	NaOH 100%	NH4NO3 100%
Selon le brevet	628					0,67	10,6	0,14	8,0		0,637
Classique	628	1,88	51	176	44,11					2,90	

[0103] Exemple 3 : Procédé de production de Dy à partir d'une première solution de

nitrate de terres rares lourdes issue d'un minerai de type bastnaésite et d'une deuxième solution de nitrates de terres rares lourdes issue d'un minerai de type argiles ioniques, selon l'invention

[0104] Le procédé est réalisé à l'aide du dispositif suivant :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 25 étages (56), d'une section de lavage de 28 étages (57) et d'une section de réextraction de 6 étages (58), ces trois sections étant reliées entre elles,
- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 19 étages (59), d'une section de lavage de 14 étages (60) et d'une section de réextraction de 6 étages (61), ces trois sections étant reliées entre elles,
- une troisième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 18 étages (62), d'une section de lavage de 16 étages (63) et d'une section de réextraction de 6 étages (64), ces trois sections étant reliées entre elles.

[0105] La première section d'extraction est alimentée avec une solution aqueuse constituée d'un mélange de nitrates de terres rares lourdes issue d'un minerai de type argile ionique, avec un débit de 240 L/h (1), dont la composition est détaillée aux tableaux 11 et 12.

La solution est extraite dans la section de réextraction (2).

Le solvant S1, composé à 30% d'Aliquat™ 336 et à 70% de Solvesso™ 150 en volume, est injecté à un débit de 6100 L/h (3). L'Aliquat™ 336 est l'agent d'extraction anionique. Il subit un traitement en vue de sa transformation sous forme nitrate.

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les terres rares Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est obtenu (4).

Un extrait aqueux comprenant majoritairement les terres rares Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Y, est obtenu et alimenté dans la deuxième batterie d'extraction avec un débit de 368 L/h (5).

Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 330 L/h (6).

Environ 220 L/h d'eau sont évaporés (30).

La deuxième batterie est alimentée avec une solution comprenant un mélange de terres rares lourdes issue d'un minerai de type bastnaésite (7), dont la composition est reportée aux tableaux 11 et 12.

La section d'extraction de la seconde batterie est alimentée avec une solution aqueuse d'ammoniaque, de concentration en HO^- de 4 mol/L, avec un débit de 1227 L/h (8).

Une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration en H^+ de 3,5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 5171 L/h (9).

Le solvant S2 est alimenté dans la deuxième batterie à un débit de 12270 L/h (10). Le solvant S2 est composé de 67% de kérosène et 33% de HEH(EH)P, en volume. Ici, le HEH(EH)P est l'agent d'extraction cationique.

Un raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est obtenu (11).

Un extrait composé majoritairement de Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est récupéré (12). Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait avec un débit de 716 L/h (13).

Des effluents aqueux sont récupérés à la sortie de la section de la deuxième batterie (14). Ils sont constitués de nitrate d'ammonium et peuvent être valorisés comme engrais.

Le raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est alimenté dans la troisième batterie.

Une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration en HO^- de 4 mol/L, est alimentée dans la section d'extraction de la troisième batterie avec un débit de 800 L/h (15).

Une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration en H^+ de 3,2 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 1268 L/h (16).

Le solvant S2 est alimenté dans la troisième batterie avec un débit de 8000 L/h (17).

Un raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu, Gd et Tb est obtenu (18).

Un extrait comprenant 89,40 g/L de Dy est récupéré (19). Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 710 L/h (20).

Des effluents aqueux (2639 L/h) sont récupérés à la sortie de la troisième batterie (21). Ils sont constitués de nitrate d'ammonium, et peuvent être valorisés en tant qu'engrais.

[0106] Le schéma récapitulatif du procédé de l'exemple 3 selon l'invention est reporté à la [Fig.5]. Les quantités de terres rares et les débits sont reportés aux tableaux 11 et 12.

[0107] [Tab.11]

		Alim.	Réex.	S1	Raff.	Ext.	Lav.	Eau évap.	Alim.	HO ⁻	Réex.	S2.	Raff.	Ext.
		1	2	3	4	5	6	30	7	8	9	10	11	12
Nature		Aq.	Aq.	Org.	Aq.	Aq.	Aq.	Aq.	Aq.	Aq.	Aq.	Org.	Aq.	Aq.
Débit (L/h)		778	813	6106	1092	368	330	220	3987	1227	5171	12270	2630	4834
Compo. (g/L)	Sm	32,48			<0,001	68,70	114,69		24,83				36,55	<0,001
	Eu	1,98			<0,001	4,18	6,98		2,36				3,47	<0,001
	Gd	29,71			<0,001	62,84	104,90		20,28				29,85	<0,001
	Tb	4,85			<0,001	10,25	17,11		2,80				4,11	<0,001
	Dy	27,84			<0,001	58,87	98,28		12,55				18,4718	<0,001
	Ho	5,97			0,02	12,58	21,00		2,11				<0,001	1,71
	Er	17,96			7,81	17,25	28,8153		2,04				<0,001	2,50
	Tm	1,99			1,51	0,09	0,1533		0,04				<0,001	0,04
	Yb	14,03			10,90	<0,001	<0,001		0,52				<0,001	0,16
	Lu	2,01			1,56	<0,001	<0,001		0,09				<0,001	0,02
	Y	204,91			156,79	6,28	10,4313		17,27				<0,001	14,41
HO ⁻ (mol/L)										4				
H ⁺ (mol/L)		0,1	0,1		0,01	0,01	0,01		0,1		3,5			0,1238
Aliquat 336 (% vol)				50										
Solvesso 150 (% vol)				70										
HEH(EH)P (% vol)												33		
Kérosène												67		

[0108] [Tab.12]

		Lav.	Eff.	HO ⁺	Réex.	S2	Raff.	Est.	Lav.	Eff.
		13	14	15	16	17	18	19	20	21
Nature		Aq.	Aq.	Aq.	Aq.	Org.	Aq.	Aq.	Aq.	Aq.
Débit (L/h)		716	543	800	1269	8000	2068	543	710	2639
Compo. (g/L)	Sm	<0,001					46,44	<0,001	<0,001	
	Eu	<0,001					4,41	<0,001	<0,001	
	Gd	<0,001					37,93	<0,001	<0,001	
	Tb	<0,001					5,22	<0,001	<0,001	
	Dy	<0,001					<0,001	89,40	89,40	
	Ho	1,71								
	Er	2,50								
	Tm	0,04								
	Yb	0,16								
	Lu	0,02								
	Y	14,41								
HO ⁺ (mol/L)				4						
H ⁺ (mol/L)		2,947	0,08		3,2		0,07464	1,561	1,561	0,058
Aliquat 336 (% vol)										
Solvesso 150 (% vol)										
HEH(EHP)P (% vol)						33				
Kérosène						67				

[0109] **Exemple comparatif 3 : Procédé de production de Dy à partir d'une solution mixte composée d'un mélange de chlorures de terres rares lourdes issu d'un minerai de type bastnaésite et d'un mélange de chlorures de terres rares lourdes issu d'un minerai de type argiles ioniques**

[0110] Le procédé est réalisé à l'aide du dispositif suivant :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 14 étages (65), d'une section de lavage de 13 étages (66) et d'une section de réextraction de 6 étages (67), ces trois sections étant reliées entre elles,
- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide de type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, constituée d'une section d'extraction de 12 étages (68), d'une section de lavage de 8 étages (69) et d'une section de réextraction de 6 étages (70), ces trois sections étant reliées entre elles.

[0111] La première section d'extraction est alimentée avec un mélange de deux solutions aqueuses constituées de chlorures de terres rares lourdes, l'une issue d'un minerai de type bastnaésite et d'autre issue d'un minerai de type argile ionique, avec un débit de

2480 L/h (1), dont la composition est détaillée aux tableaux 13 et 14.

Une solution aqueuse de soude de concentration en HO^- de 8 mol/L, est alimentée dans la première batterie avec un débit de 1825 L/h (2).

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration en H^+ de 5,5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 5188 L/h (3).

Le solvant S2, est alimenté dans la première batterie avec un débit de 36500 L/h (4).

Le solvant S2 est composé de 67% de kérosène et 33% de HEH(EH)P, en volume. Ici, le HEH(EH)P est l'agent d'extraction cationique.

Un raffinat aqueux comprenant majoritairement les terres rares Sm, Eu, Gd, Tb et Dy est obtenu et alimenté dans la deuxième batterie (5).

Des effluents aqueux (5468 L/h) sont récupérés à la sortie de la première batterie (8).

Ces effluents sont composés de chlorure de sodium et sont rejetés dans l'environnement.

Un extrait aqueux comprenant majoritairement les terres rares Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y est obtenu (6).

Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait avec un débit de 1165 L/h (7).

La section d'extraction de la seconde batterie est alimentée avec une solution de soude de concentration en HO^- de 8 mol/L avec un débit de 400 L/h (9).

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration en H^+ de 5 mol/L est alimentée dans la section de réextraction avec un débit de 713 L/h (10).

Le solvant S2 est alimenté dans la deuxième batterie avec un débit de 8000 L/h (11).

Un raffinat aqueux composé majoritairement de Sm, Eu, Gd et Tb est obtenu (12).

Un extrait comprenant 237,35 g/L de Dy est récupéré (13). Le solvant subit un lavage avant d'être introduit en réextraction en injectant dans la section de lavage d'une partie de l'extrait, avec un débit de 404 L/h (14).

Des effluents aqueux (environ 1172 L/h) sont récupérés à la sortie de la section de la deuxième batterie (15). Ils sont constitués de chlorure de sodium et sont rejetés dans l'environnement.

[0112] Ce procédé ne met en œuvre qu'un seul solvant, le solvant S2.

[0113] Le schéma récapitulatif du procédé de l'exemple comparatif 3 est reporté à la [Fig.6]. Les quantités de terres rares et les débits sont reportés dans les tableaux 13 et 14.

[0114] [Tab.13]

	1	2	3	4	5	6	7
Nature	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	2480	1825	5188	36500	1048	3591	1165
Sm (g/L)	38.76				91.75	<0.001	<0.001
Eu (g/L)	3.68				8.71	<0.001	<0.001
Gd (g/L)	31.66				74.95	<0.001	<0.001
Tb (g/L)	4.36				10.31	<0.001	<0.001
Dy (g/L)	19.59				46.39	<0.001	<0.001
Ho (g/L)	3.37				0.001	2.32	2.32
Er (g/L)	8.22				<0.001	5.67	5.67
Tm (g/L)	0.68				<0.001	0.47	0.47
Yb (g/L)	5.21				<0.001	2.76	2.76
Lu (g/L)	0.77				<0.001	0.11	0.11
Y (g/L)	91.23				<0.001	63.01	63.01
OH ⁻ (mol/L)		8					
H ⁺ (mol/L)	0.1		5.5		0.19	3.67	3.67
Aliquat 336 (%vol)							
Solvesso 150 (%vol)							
HEH(EH)P (%vol)				33			
Kérosène (%vol)				67			

[0115] [Tab.14]

	8	9	10	11	12	13	14	15
Nature	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Organique	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Débit (L/h)	5468	400	713	8000	178	205	404	1172
Sm (g/L)					118.31	<0.001	<0.001	
Eu (g/L)					11.24	<0.001	<0.001	
Gd (g/L)					96.66	<0.001	<0.001	
Tb (g/L)					13.31	0.003	0.003	
Dy (g/L)					<0.001	237.35	237.35	
Ho (g/L)								
Er (g/L)								
Tm (g/L)								
Yb (g/L)								
Lu (g/L)								
Y (g/L)								
OH ⁻ (mol/L)		8						
H ⁺ (mol/L)	0.12		5		0.11	1.48	1.48	0.08
Aliquat 336 (%vol)								
Solvesso 150 (%vol)								
HEH(EH)P (%vol)				33				
Kérosène (%vol)				67				

[0116] **Comparaison des procédés de l'exemple 3 et l'exemple comparatif 3 vis-à-vis de la consommation de réactifs et de la production d'effluents salins**

[0117] Le procédé selon l'invention permet de réduire de 30% la consommation molaire d'acide (43,0 moles d'acide par kg de terres rares lourdes contre 62,0 moles pour le procédé qui n'est pas selon l'invention) et de 54% la consommation molaire de base (15,8 moles par kg de terres rares lourdes contre 34,6 moles pour le procédé qui n'est pas selon l'invention).

[0118] Par ailleurs le procédé de l'invention génère du nitrate d'ammonium en quantité sensiblement inférieure au chlorure de sodium généré par le procédé qui n'est pas selon l'invention (1,26 kg par kg de terres rares lourdes contre 2,02 kg pour le procédé qui n'est pas selon l'invention). En outre, le nitrate d'ammonium peut être valorisé comme engrais, alors que le chlorure de sodium est rejeté dans l'environnement.

[0119] Les valeurs sont reportées dans le tableau 15.

[0120] [Tab.15]

Terres rares (TR) lourdes (ex. bastnaésite) + TR lourdes (ex. argiles ioniques)											
	Capacité TR (kg/h)	Consommation par kg de TR								Effluents	
		HCl 100%		NaOH 100%		HNO ₃ 100%		NH ₃ 100%		NaCl 100%	NH ₄ NO ₃ 100%
		kg/kg de TR	M/kg de TR	kg/kg de TR	M/kg de TR	kg/kg de TR	M/kg de TR	kg/kg de TR	M/kg de TR	kg/kg de TR	kg/kg de TR
Procédé selon l'invention	514.7					2.71	43.0	0.27	15.8		1.261
Procédé classique	514.7	2.28	62	1.38	34.58					2.023	

[0121] Le tableau 16 synthétise les différents exemples détaillés ci-dessus.

[0122] [Tab.16]

Exemple	Produit obtenu	Matière première 1	Matière première 2	% molaire de terres rares lourdes
Exemple 1 (invention)	Dy	Xénotime	—	81,9%
Comparatif 1 (C1)	Dy	Xénotime	—	81,9%
Exemple 2 (invention)	Tb et Dy	Xénotime	—	81,9%
Comparatif 2 (C2)	Tb et Dy	Xénotime	—	81,9%
Exemple 3 (invention)	Dy	Bastnaésite	Argile ionique	63,0%
Comparatif 3 (C3)	Dy	Mixte bastnaésite et argile ionique		63,0%

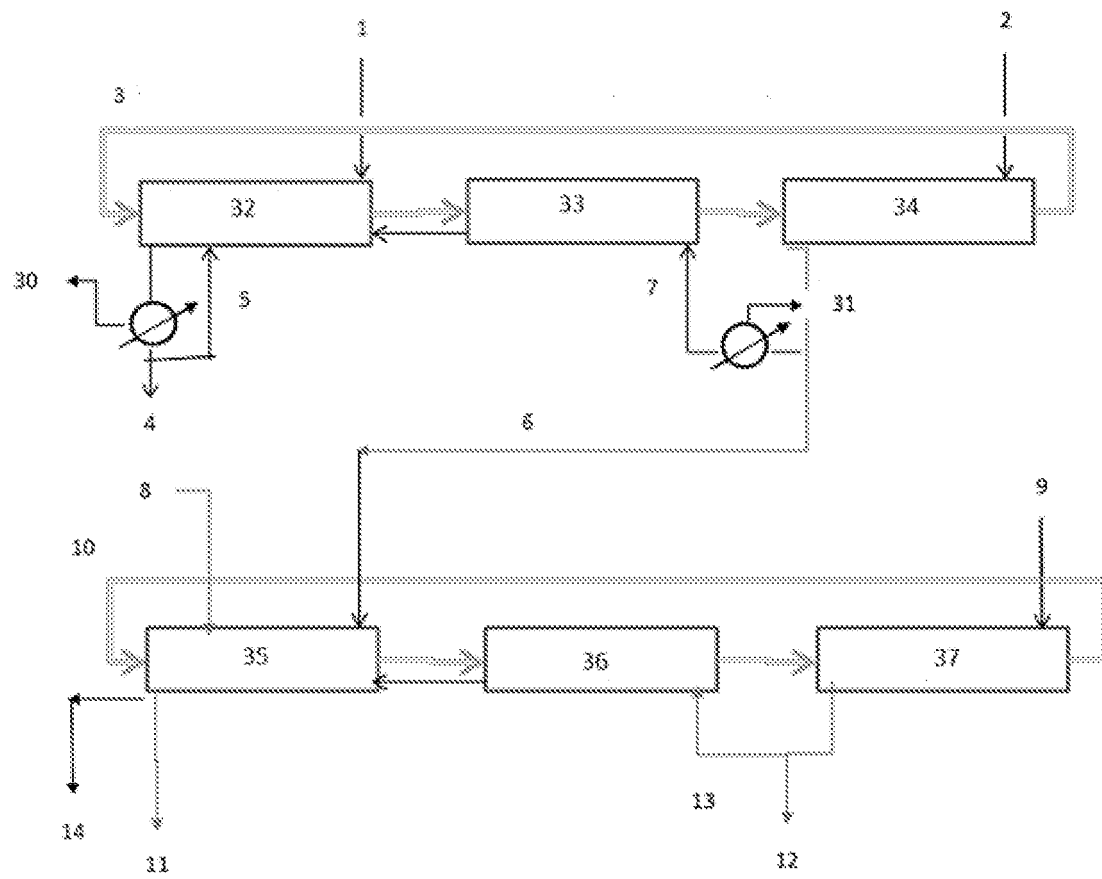
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium à partir d'un mélange de terres rares en solution, ledit procédé comprenant au moins deux étapes consécutives de séparation par extraction liquide-liquide, réalisées à l'aide de deux solvants différents, S1 et S2 :
- la première étape de séparation est réalisée à l'aide du solvant S1 qui comprend au moins un agent d'extraction anionique,
 - la deuxième étape de séparation est réalisée à l'aide du solvant S2 qui comprend au moins un agent d'extraction cationique.
- [Revendication 2] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon la revendication 1 dans lequel le mélange de terres rares en solution comprend un premier groupe de terres rares TRL_M comprenant les éléments Sm, Eu, Gd, Tb et Dy, et un deuxième groupe de terres rares TRL_L comprenant les éléments Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y.
- [Revendication 3] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon la revendication 2, dans lequel la première étape de séparation sépare les éléments compris dans le groupe TRL_L des éléments compris dans le groupe TRL_M .
- [Revendication 4] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 2 et 3, dans lequel la deuxième étape de séparation sépare entre eux les éléments compris dans le groupe TRL_M pour isoler le mélange terbium-dysprosium ou le dysprosium.
- [Revendication 5] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le mélange de terres rares en solution est une solution issue de minerais riches en terres rares lourdes, de préférence le xénotime ou les argiles ioniques.
- [Revendication 6] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 2 à 5, dans lequel le mélange de terres rares en solution comprend au moins 50% molaire de TRL_L , de préférence au moins 70% molaire de TRL_L .
- [Revendication 7] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 2 à 6, dans lequel le mélange de terres rares en solution est soumis à une première étape de séparation au moyen du solvant S1, générant une fraction comprenant les éléments compris dans le groupe TRL_M , ladite fraction étant par la suite soumise à

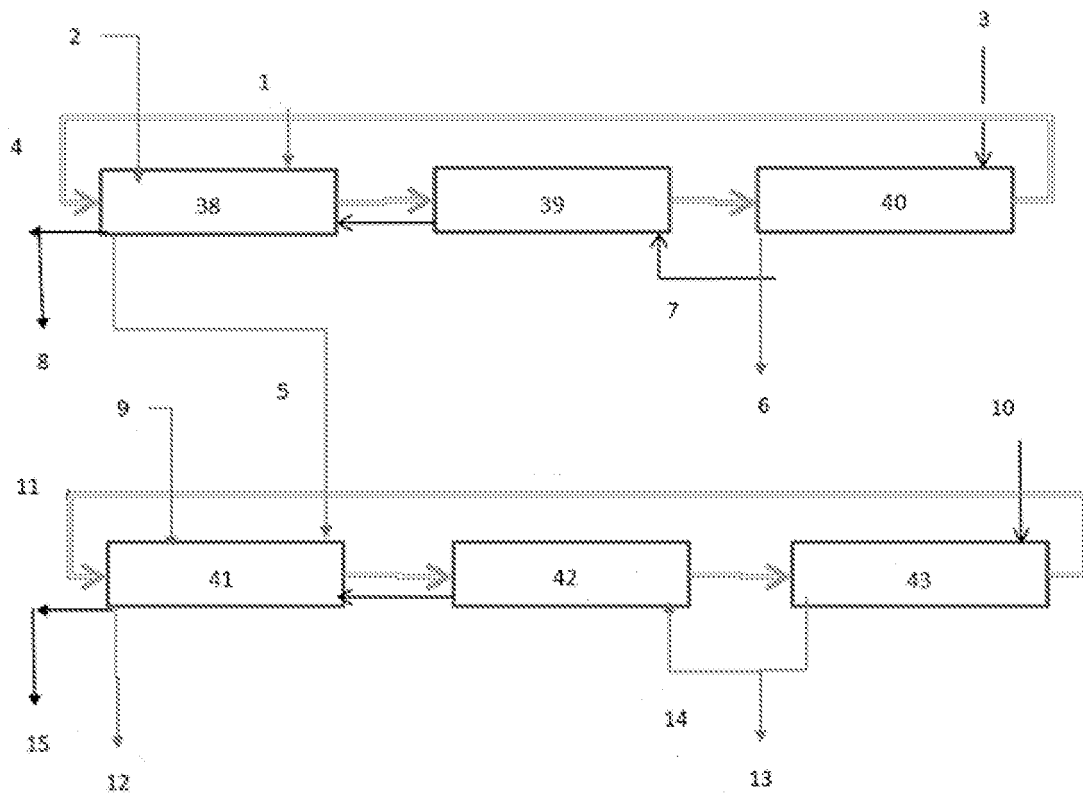
une deuxième étape de séparation au moyen du solvant S2, le produit de ladite deuxième séparation étant un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium.

- [Revendication 8] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 2 à 5, dans lequel, le mélange de terres rares en solution est soumis à une première étape de séparation au moyen du solvant S1, générant une fraction comprenant les éléments compris dans le groupe TRL_M, ladite fraction étant mélangée par la suite avec une solution pré-enrichie en terres rares lourdes issue de minerais riches en terres rares légères, de préférence la monazite ou la bastnaésite, ladite fraction étant soumise à une deuxième étape de séparation au moyen du solvant S2.
- [Revendication 9] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon la revendication 8, dans lequel le produit de la deuxième étape de séparation contenant le terbium et le dysprosium est soumis à une troisième étape de séparation à l'aide du solvant S2 générant un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium.
- [Revendication 10] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel lesdites étapes de séparation sont réalisées au moyen de batteries de mélangeurs-décanteurs ou de colonnes d'extraction liquide-liquide.
- [Revendication 11] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel l'agent d'extraction anionique est le nitrate de méthyl trialkyl ammonium.
- [Revendication 12] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel l'agent d'extraction cationique est choisi dans le groupe composé des dérivés alkyl-phosphoniques, des dérivés alkyl-phosphiniques et de leurs mélanges.
- [Revendication 13] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le mélange de terres rares en solution est un mélange de nitrates de terres rares en solution.
- [Revendication 14] Procédé de production d'un mélange de terbium-dysprosium ou de dysprosium selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel les solvants S1 et S2 comprennent en outre des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques de 5 à 16 atomes de carbone, et optionnellement au moins un modificateur choisi parmi les alcools gras.

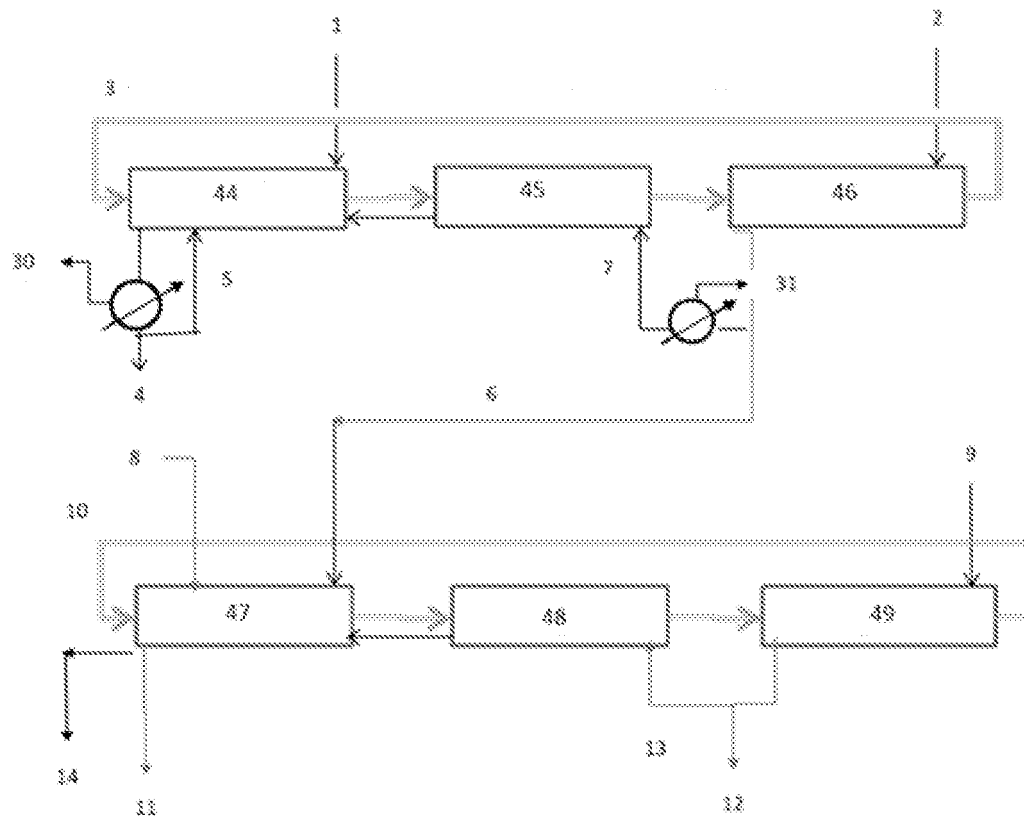
[Fig. 1]



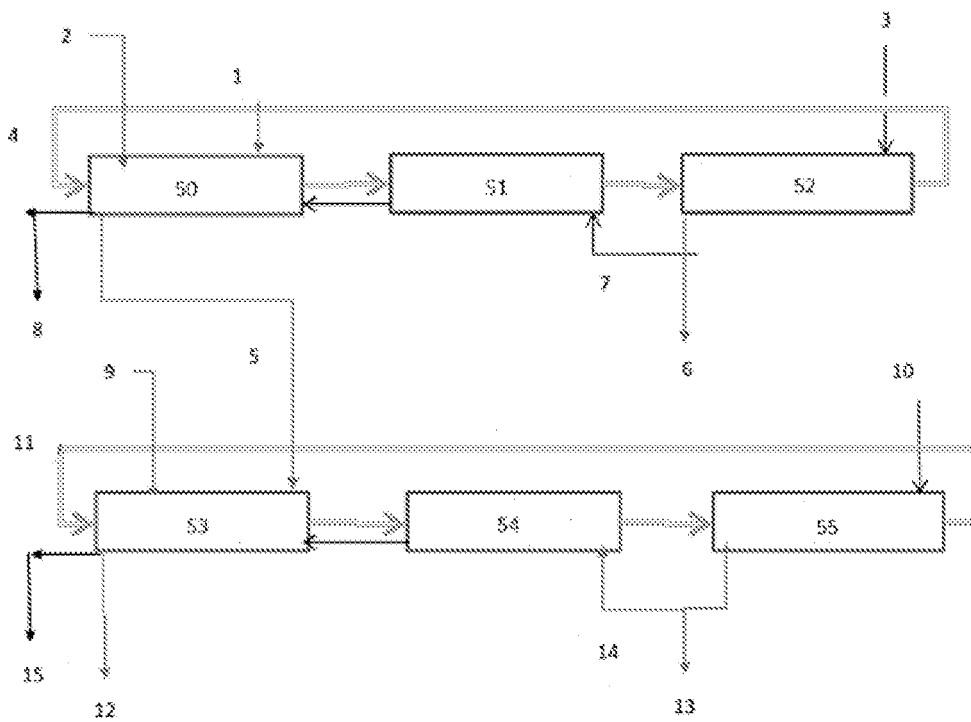
[Fig. 2]



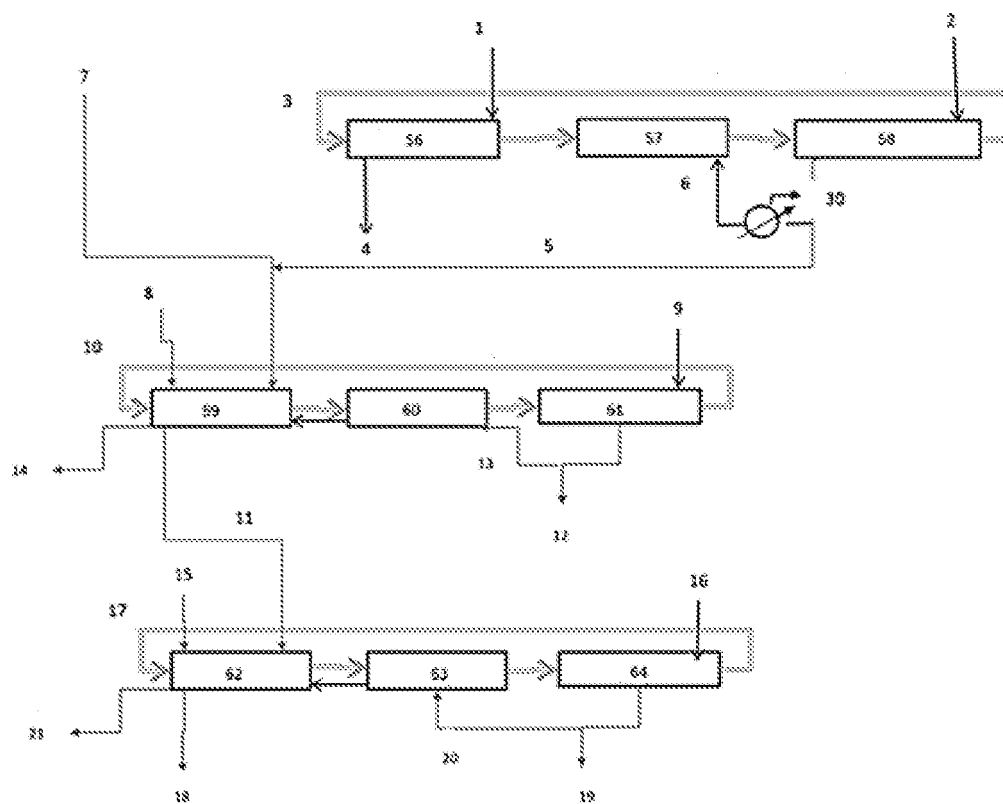
[Fig. 3]



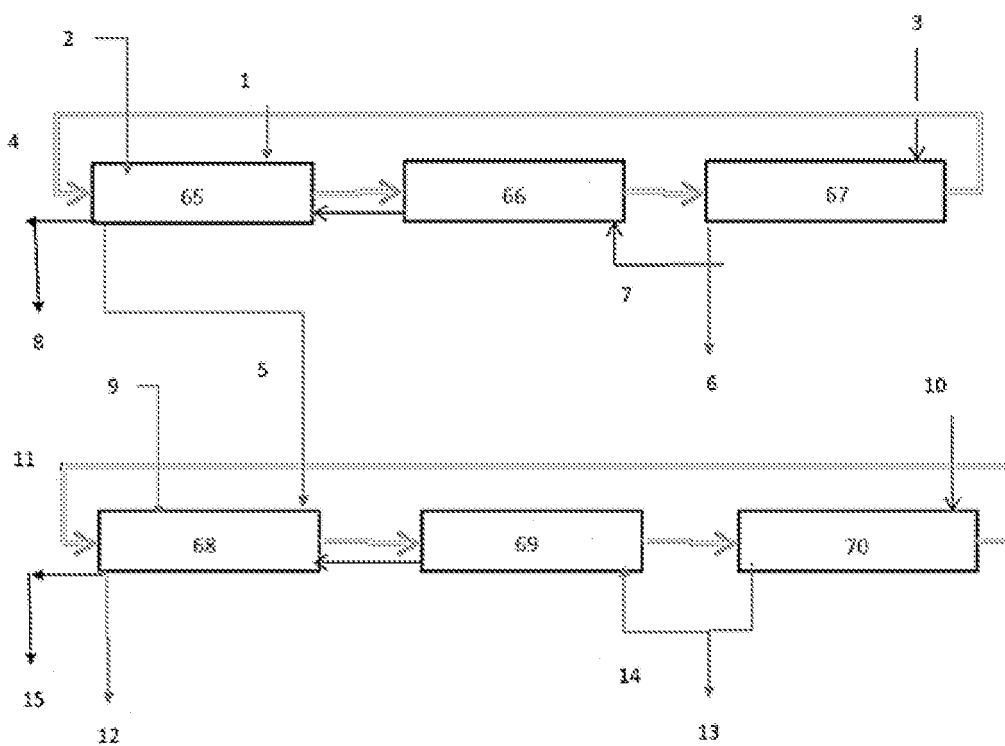
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 919176
FR 2304516

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 156 735 A1 (RHONE POULENC SPEC CHIM [FR]) 2 octobre 1985 (1985-10-02) * exemple 3 * * page 6, ligne 14 – ligne 20 * * revendication 6 * -----	1-14	C01F 17/17 C22B 3/26 C22B 3/28 C22B 3/38
A	FENG XIE ET AL: "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions", MINERALS ENGINEERING, vol. 56, 1 février 2014 (2014-02-01), pages 10-28, XP055304802, AMSTERDAM, NL ISSN: 0892-6875, DOI: 10.1016/j.mineng.2013.10.021 * page 14; tableau 4 * -----	1-14	
A	US 11 401 579 B2 (SEREN TECH LIMITED [GB]) 2 août 2022 (2022-08-02) * le document en entier * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 2 460 275 A1 (DAIHACHI CHEM IND) 23 janvier 1981 (1981-01-23) * le document en entier * -----	1-14	C22B C01G C01F
A	JHA MANIS KUMAR ET AL: "Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals", HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL, vol. 165, 27 août 2016 (2016-08-27), pages 2-26, XP029701438, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2016.01.035 * le document en entier * -----	1-14	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 octobre 2023		Martinez Miró, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 919176
FR 2304516

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	BELOVA V V: "Development of solvent extraction methods for recovering rare earth metals", THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING, PLEIADES PUBLISHING, MOSCOW, vol. 51, no. 4, 31 août 2017 (2017-08-31), pages 599-609, XP036309006, ISSN: 0040-5795, DOI: 10.1134/S004057951605002X [extrait le 2017-08-31] * le document en entier * -----	1-14	
A	US 2021/285072 A1 (NOCKEMANN PETER [GB] ET AL) 16 septembre 2021 (2021-09-16) * le document en entier * -----	1-14	
A	WO 2016/065433 A1 (UNIV LEUVEN KATH [BE]) 6 mai 2016 (2016-05-06) * le document en entier * -----	1-14	
A	G. Balachandran: "Extraction of Rare Earths for Advanced Applications" In: "Extraction of Rare Earths for Advanced Applications", 1 janvier 2014 (2014-01-01), Elsevier Science, XP055644687, ISBN: 978-0-08-096988-6 pages 1291-1340, DOI: 10.1016/B978-0-08-096988-6.09983-1, * le document en entier * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 3 640 678 A (TRIMBLE CARTER H ET AL) 8 février 1972 (1972-02-08) * le document en entier * -----	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 octobre 2023		Martinez Miró, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304516 FA 919176

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-10-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0156735	A1	02-10-1985	AT	E36008 T1	15-08-1988
			AU	569212 B2	21-01-1988
			BR	8501508 A	26-11-1985
			CA	1233025 A	23-02-1988
			CN	85101652 A	17-01-1987
			EP	0156735 A1	02-10-1985
			FI	77898 B	31-01-1989
			FR	2562059 A1	04-10-1985
			GB	2156795 A	16-10-1985
			JP	H0329006 B2	22-04-1991
			JP	S60251126 A	11-12-1985
			KR	850007381 A	04-12-1985
			MY	101158 A	31-07-1991
			NO	164666 B	23-07-1990
			US	4647438 A	03-03-1987
			ZA	852441 B	27-11-1985

US 11401579	B2	02-08-2022	AR	115556 A1	03-02-2021
			AU	2019285391 A1	14-01-2021
			CN	112639141 A	09-04-2021
			EP	3807431 A1	21-04-2021
			GB	2607851 A	21-12-2022
			JP	2021528359 A	21-10-2021
			TW	202000928 A	01-01-2020
			US	2021254191 A1	19-08-2021
			WO	2019239152 A1	19-12-2019

FR 2460275	A1	23-01-1981	AUCUN		

US 2021285072	A1	16-09-2021	AR	115554 A1	03-02-2021
			AU	2019285390 A1	14-01-2021
			CN	112639142 A	09-04-2021
			EP	3807430 A1	21-04-2021
			GB	2607551 A	14-12-2022
			JP	7357949 B2	10-10-2023
			JP	2021528491 A	21-10-2021
			TW	202000930 A	01-01-2020
			US	2021285072 A1	16-09-2021
			WO	2019239151 A1	19-12-2019

WO 2016065433	A1	06-05-2016	AUCUN		

US 3640678	A	08-02-1972	AT	306677 B	25-04-1973
			CA	929752 A	10-07-1973
			DE	2101690 A1	09-12-1971
			FI	54499 B	31-08-1978

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304516 FA 919176

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

FR	2093934	A1	04-02-1972
JP	S5021290	B1	22-07-1975
US	3640678	A	08-02-1972