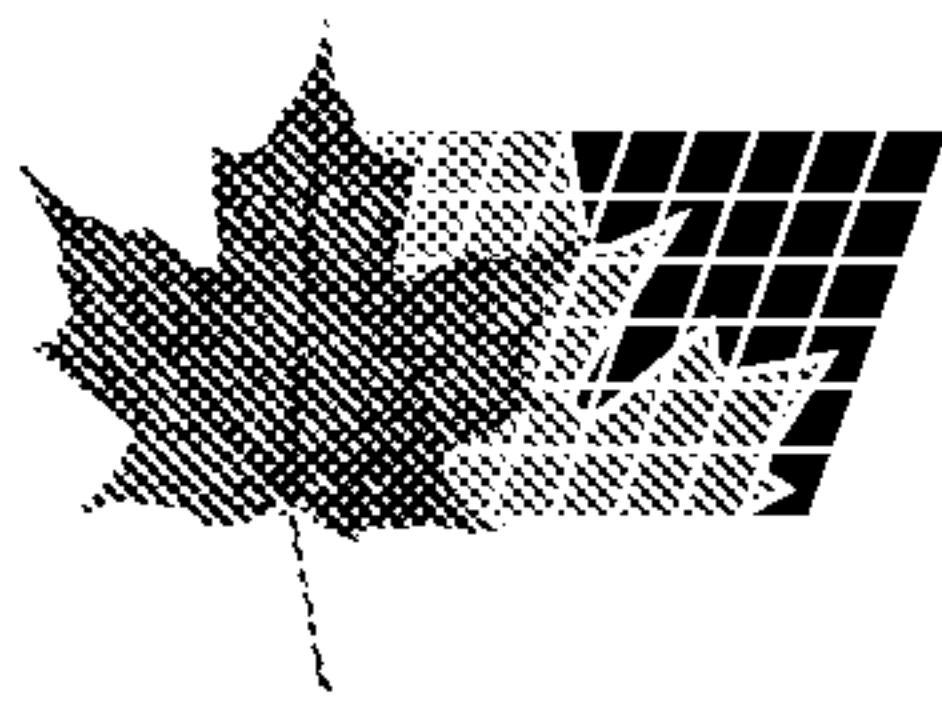




(11) (21) (C) **2,055,282**
(22) 1991/11/12
(43) 1992/05/14
(45) 2000/01/11

(72) David, Claire, FR

(73) Rhone-Poulenc Chimie, FR

(51) Int.Cl.⁶ C01F 17/00, C07C 55/07, C07F 5/00

(30) 1990/11/13 (90 14 030) FR

(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'OXALATES DOUBLES DE
TERRES RARES ET D'AMMONIUM ET LEURS
UTILISATIONS POUR LA FABRICATION D'OXYDES DE
TERRES RARES ET D'OXYDES DE TERRES RARES
OBTENUS**

(54) **PROCESS FOR THE PREPARATION OF RARE-EARTH AND
AMMONIUM TWIN OXALATES, THEIR USE IN PREPARING
RARE-EARTH OXIDES, AND RARE-EARTH OXIDES
THEREOF**

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oxalate double de terres rares et d'ammonium. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un oxalate double de terres rares et d'ammonium par transformation d'un oxalate neutre en présence d'ions oxalates et d'ammonium. Le produit obtenu peut être transformé en oxyde de terres rares par exemple par calcination.

2055282

PRECIS DE LA DIVULGATION:

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oxalate double de terres rares et d'ammonium. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un oxalate double de terres rares et d'ammonium par transformation d'un oxalate neutre en présence d'ions oxalates et d'ammonium. Le produit obtenu peut être transformé en oxyde de terres rares par exemple par calcination.

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'OXALATES DOUBLES DE
TERRES RARES ET D'AMMONIUM ET LEURS UTILISATIONS
POUR LA FABRICATION D'OXYDES DE TERRES RARES
ET OXYDES DE TERRES RARES OBTENUS.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oxalates doubles de terres rares et d'ammonium, leur utilisation pour l'obtention d'oxyde de terres rares.

10 Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé permettant d'obtenir des oxalates doubles présentant une morphologie et une granulométrie déterminées par transformation d'un oxalate neutre de terres rares.

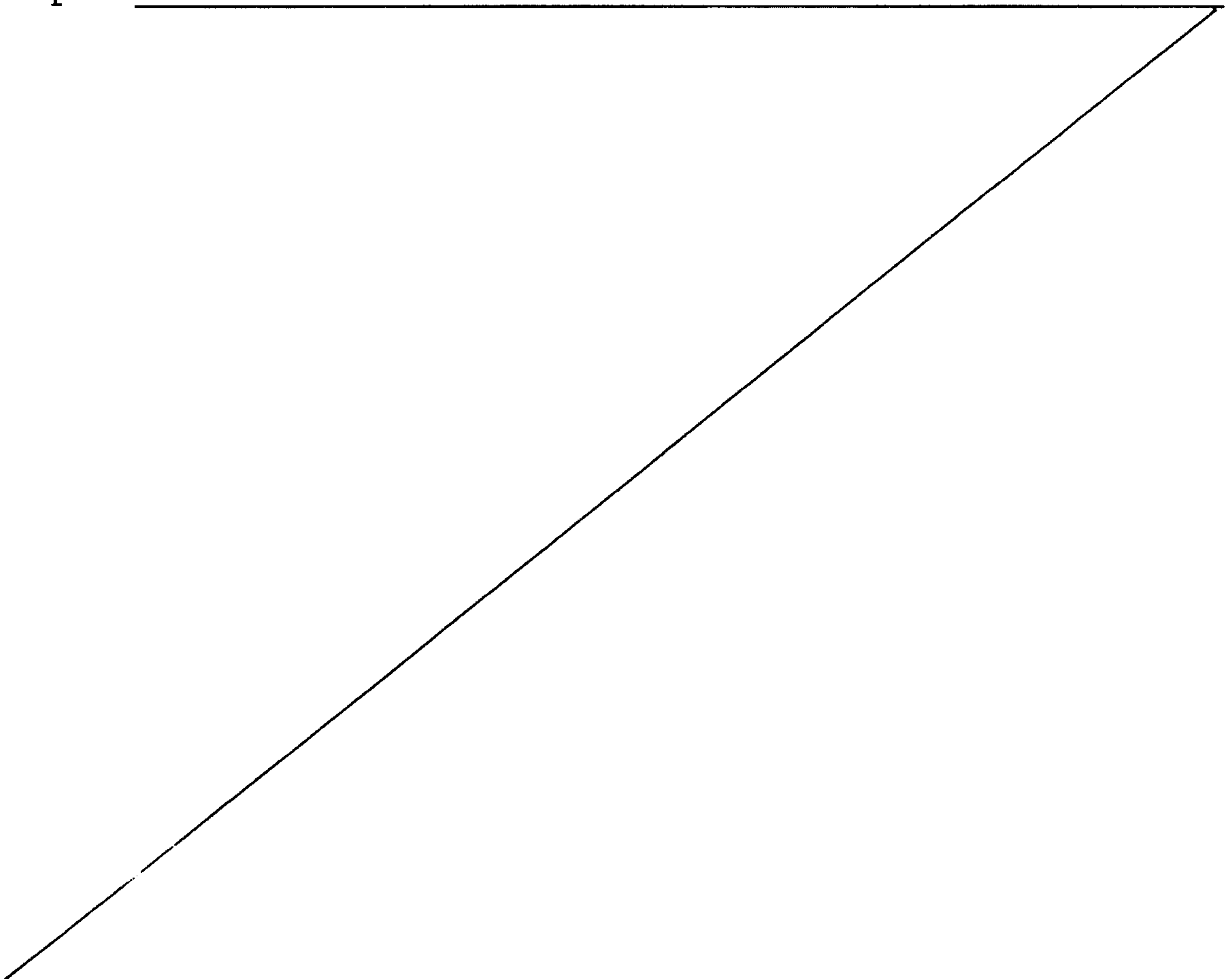
Les oxydes de terres rares trouvent de nombreuses applications dans le domaine notamment de la céramique et de l'électronique mais à l'heure actuelle, on constate sur le marché une demande croissante de produits à granulométrie contrôlée.

20 Une des voies classiques pour obtenir des oxydes de terres rares et qui est largement décrite dans la littérature, notamment dans le NOUVEAU TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE, Tome VII, (1959), P. 1007 de Paul PASCAL, consiste à calciner entre 500 et 900°C les oxalates de terres rares obtenus par précipitation à l'aide de l'acide oxalique, des sels de terres rares sous forme de solution aqueuse. Cependant, un tel procédé de fabrication ne conduit qu'à des oxydes de terres rares présentant une granulométrie comprise entre 3 et 6 μm .

Il est également connu selon JP 53 095911-A
30 (Chemical Abstracts 90, 40940 w) de préparer des oxydes de

1a

terres rares fins et plus particulièrement de l'oxyde d'yttrium fin par calcination d'un oxalate d'yttrium et d'ammonium qui consiste à partir d'une solution aqueuse d'un sel d'yttrium, à précipiter l'yttrium sous la forme de son hydroxyde préparé par réaction de la solution aqueuse d'un sel d'yttrium et d'une solution aqueuse basique comme l'ammoniaque puis à traiter la bouillie d'hydroxyde résultante par l'acide oxalique, et enfin à séparer le précipité obtenu, à le laver et à le calciner à une
10 température de 750°C. Ledit procédé conduit conformément à la description donnée dans JP 53-095911-A à l'obtention d'oxyde d'yttrium fin. Le diamètre des particules est compris _____



entre 0,9 et 4,5 μm , les cristaux ayant une forme de plaquettes à bords arrondis.

5 Toutefois dans certaines applications, des oxydes de terres rares comme l'oxyde d'yttrium présentant des dimensions de grains plus élevées sont demandés. De telles dimensions ne peuvent être obtenues avec les oxalates neutres de terres rares utilisés comme précurseur.

10 Un des buts de la présente invention est notamment de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de fabrication d'oxalates doubles d'ammonium et de terres rares présentant des dimensions de grains élevées comprises, par exemple, entre 5 et 10 μm .

15 Par oxalate double de terres rares et d'ammonium, il faut comprendre un composé comprenant une ou plusieurs terres rares associées avec des ions ammonium et oxalates permettant après calcination de produire des oxydes simples ou mixtes.

20 Dans la description qui va suivre, par l'expression terres rares il faut comprendre les éléments portant les numéros atomiques compris entre 57 et 71 (bornes incluses) appartenant à la famille des lanthanides, ainsi que l'yttrium portant le numéro atomique 39.

25 A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'un oxalate double de terres rares et d'ammonium caractérisé en ce qu'il consiste:

- à mélanger, en milieu aqueux, au moins un oxalate neutre de terres rares avec un composé capable de libérer des ions ammonium et un composé capable de libérer des ions oxalates en solution

30 - à séparer le précipité obtenu
- et, éventuellement le sécher.

Par oxalate neutre de terres rares, on entend un sel dans lequel toutes les fonctions acides de l'acide

oxalique ont été neutralisées par le ou les cations terres rares.

Selon une caractéristique de l'invention la quantité d'ions oxalates

5

ajoutés est suffisante pour avoir en fin de précipitation un rapport molaire des ions oxalates aux ions de terres rares avantageusement supérieur ou égal à 2. En effet, le rendement de la transformation de l'oxalate neutre en oxalate double sera plus élevé et égal à 100% si le rapport $C_2O_4^{2-}/TR$ est élevé et notamment supérieur à 2.

Les composés capables de libérer des ions ammonium en solution convenables pour l'invention sont tous les composés solubles ou non dans l'eau qui mis en présence
10 d'eau libèrent des ions ammonium.

On peut citer à titre d'exemple non limitatif, le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, l'acétate d'ammonium, l'hydroxyde d'ammonium ou analogue.

De manière analogue, les composés capables de libérer des ions oxalates convenables pour l'invention sont tous les composés solubles ou non dans l'eau qui mis en présence d'eau libèrent des ion oxalates.

On peut citer à titre d'exemple non limitatif, l'acide oxalique cristallisé ou en solution, les oxalates
20 d'alcalins ou analogue.

Dans un des modes de réalisation de l'invention, l'oxalate d'ammonium est utilisé comme composé pour l'apport simultané des ions ammonium et oxalate. Toutefois, il est possible d'utiliser cet oxalate d'ammonium en mélange avec un composé apportant des ions ammonium comme l'ammoniac, par exemple, ou un composé apportant des ions oxalates comme, par exemple, l'acide oxalique.

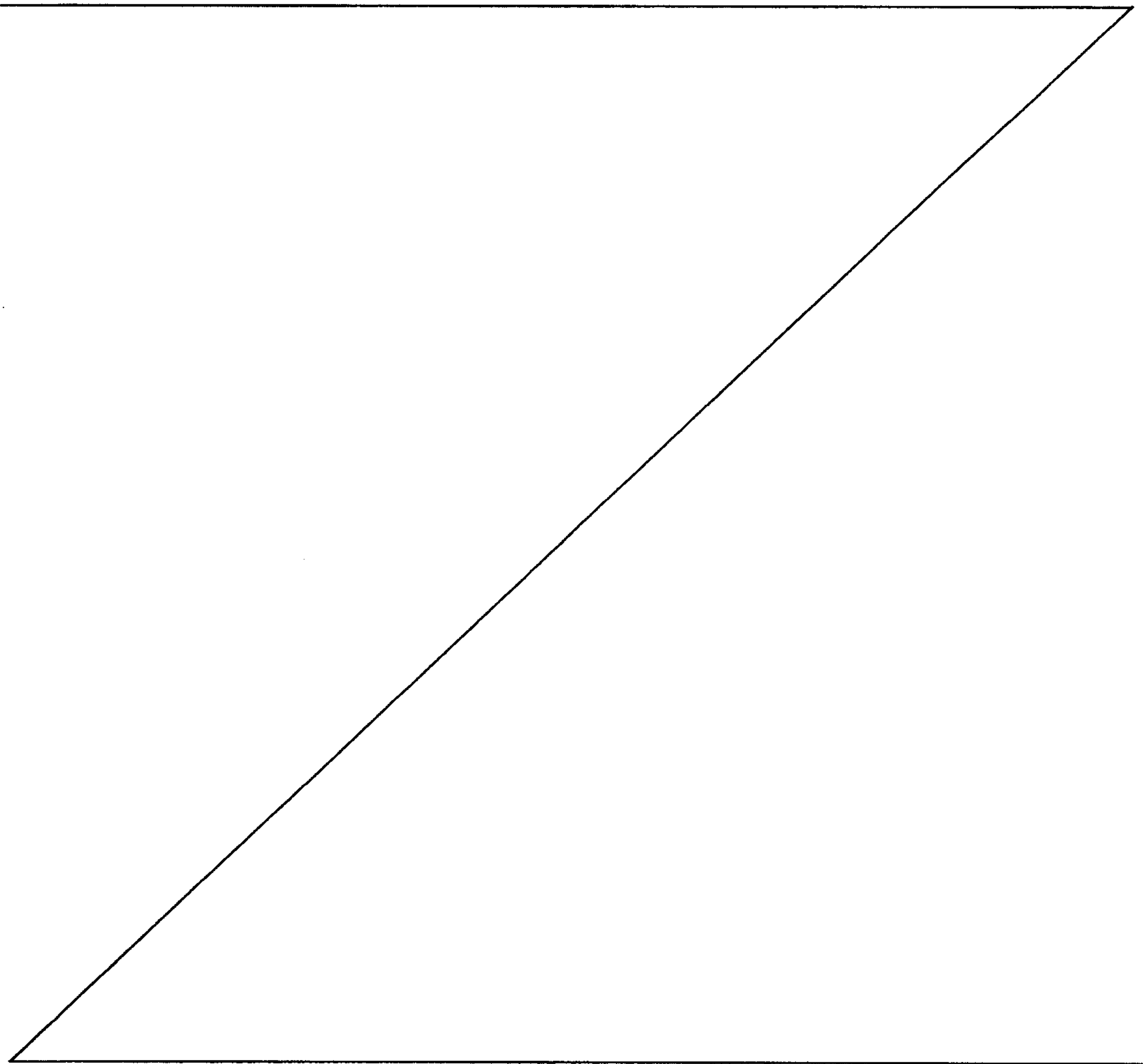
Selon une autre caractéristique de l'invention, les quantités de composés capables de libérer des ions

3a

oxalates et/ou des ions ammonium ajoutés dans le milieu contenant l'oxalate neutre de terres rares sont déterminées pour avoir en fin de précipitation des rapports molaires $C_2O_4^{2-}/TR$ et NH_4^+/TR supérieurs ou égaux à 2, de préférence supérieurs ou égaux à 2,5.

Les oxalates neutres de terres rares convenant avantageusement pour l'invention sont l'oxalate d'yttrium, europium, lanthane, néodyme, dysprosium, cérium, gadolinium, terbium ou un mélange de ceux-ci.

10



Bien que le procédé de l'invention s'applique tout-à-fait bien aux terres rares cériques, il convient plus particulièrement aux terres rares yttriques.

5 On entend par "terres rares cériques", les éléments les plus légers des terres rares commençant avec le lanthane et s'étendant jusqu'au néodyme conformément au numéro atomique et l'on désigne par "terres rares yttriques" les éléments les plus lourds des terres rares conformément au numéro atomique, commençant avec le samarium et finissant avec le
10 lutécium et comprenant l'yttrium.

La concentration en composé de terres rares n'est pas critique.

15 Les oxalates neutres de terres rares sont obtenus par tous procédés connus et classiques comme par exemple, par précipitation de l'oxalate de terres rares par addition d'acide oxalique dans une solution d'un sel soluble de terres rares comme un nitrate de terres rares .

20 Les composés capables de libérer des ions oxalate ou ammonium peuvent être ajoutés dans le milieu contenant l'oxalate neutre de terres rares sous forme cristallisée ou sous forme de solutions aqueuses .

Ces composés peuvent être ajoutés simultanément ou successivement, rapidement ou lentement sans influencer sur le rendement de la transformation de l'oxalate neutre en oxalate double . Toutefois, la
25 vitesse d'introduction peut avoir une influence sur la granulométrie de l'oxalate double, par exemple sur la répartition granulométrique .

Par ailleurs, les concentrations en ions $(C_2O_4)^{2-}$ et NH_4^+ dans les solutions ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges limites.
30

Les conditions de mise en oeuvre du procédé sont peu critiques pour obtenir un oxalate double. Toutefois, le contrôle de la vitesse de mélanges des différentes solutions ou la vitesse d'introduction des produits cristallisés dans le milieu contenant l'oxalate neutre, de la
35 température, de l'agitation du mélange permet de modifier et contrôler la morphologie de l'oxalate double précipité.

En outre, la température a une influence sur le rendement de la transformation car le coefficient de solubilité de l'oxalate double et de l'oxalate neutre augmente avec l'élévation de la température.

5 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le procédé est mis en oeuvre à une température comprise entre 50°C et 90°C, de préférence entre 60°C et 90°C .

10 Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, la séparation du précipité est réalisée entre 5 min et 2 H environ après la fin de précipitation. Pendant cette période, le milieu réactionnel peut être maintenu agité ou non.

15 Cette étape permet un réarrangement des cristaux et est généralement appelée une étape de mûrissement du précipité.

20 Le précipité obtenu est séparé du liquide surnageant par tout procédé de séparation solide/liquide comme par exemple, filtration, centrifugation, décantation ou analogue. Il peut également être soumis à un ou plusieurs lavages, pour, par exemple, éliminer les sels solubles.

25 L'oxalate double de terres rares et d'ammonium peut subir un séchage pour évaporer l'eau non lié par exemple par un traitement thermique entre 50°C et 100°C ou un séchage sous pression réduite.

30 Le procédé de l'invention permet de produire un oxalate double de terres rares et d'ammonium présentant une dimension moyenne de grains comprise entre 5 et 10µm environ, avantageusement comprise entre 7 et 10 µm. Ces grains ont une forme de cube.

35 Par ailleurs, la dimension des grains d'oxalate double de terres rares obtenus est fonction de la dimension des grains d'oxalate neutre utilisé, la dimension de l'oxalate double étant supérieure à celle de l'oxalate neutre de départ .

Une des utilisations de ces oxalates doubles de terres rares et d'ammonium est la production d'oxyde de terres rares obtenu par décomposition thermique de ceux-ci.

Tout particulièrement, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'oxyde de terres rares, caractérisé en ce qu'il consiste à calciner l'oxalate double d'ammonium et de terres rares obtenu par mise en oeuvre du

5 procédé précédemment défini, après un éventuel séchage.

La morphologie et granulométrie des oxydes de terres rares obtenus par décomposition d'un oxalate double est généralement semblable à celle dudit oxalate double utilisé comme précurseur. Toutefois, selon les conditions de traitement thermique de l'oxalate double, la granulométrie de l'oxyde peut être légèrement différente de celle de l'oxalate.

Ainsi, les oxydes obtenus par calcination des oxalates doubles de la présente invention ont des dimensions moyennes de grains comprises entre 5 et 10 μm environ, de préférence entre 7 et 10 μm , avec un σ compris entre 0,35 et 0,6. Ces oxydes sont également un objet de l'invention.

Le facteur σ représente la dispersibilité des tailles de particule ou grain et est calculé par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{2\phi_{50}}$$

dans laquelle :

ϕ_{84} représente le diamètre de grain pour lequel 84 % des grains ont un diamètre inférieur à ϕ_{84} .

ϕ_{16} représente le diamètre de grain pour lequel 16 % des grains ont un diamètre inférieur à ϕ_{16} .

ϕ_{50} représente le diamètre moyen des grains.

Le traitement thermique ou calcination est généralement réalisée à une température comprise entre 600 et 1200°C, avantageusement entre 800°C et 1000°C.

La durée de calcination est déterminée de manière classique par le contrôle du poids constant. A titre indicatif, la durée de la calcination peut varier entre 30 minutes et 6 heures environ.

L'invention sera illustrée par des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Exemple 1

Une suspension contenant un oxalate neutre d'yttrium préalablement séché à 30°C est portée à 85°C.

Une solution d'oxalate d'ammonium 0,255M est ajoutée pour avoir les rapports d'espèces suivants:

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Y} = 2$$

10

$$\text{NH}_4^+/\text{Y} = 2$$

Le milieu réactionnel est maintenu pendant une heure sous agitation.

Le précipité est récupéré par filtration et lavage à l'eau, puis séché à 100°C.

Sa structure d'oxalate double d'yttrium et d'ammonium est confirmée par analyse aux rayons X.

Ce sel est ensuite calciné à 900°C pendant une heure.

20 Les caractéristiques granulométriques de l'oxyde obtenu sont déterminées par analyse avec le granulomètre CILAS®.

L'oxyde d'yttrium présente un diamètre moyen $\phi 50$ égal à 5,9 μm et un $\frac{\sigma}{m}$ égal à 0,44.

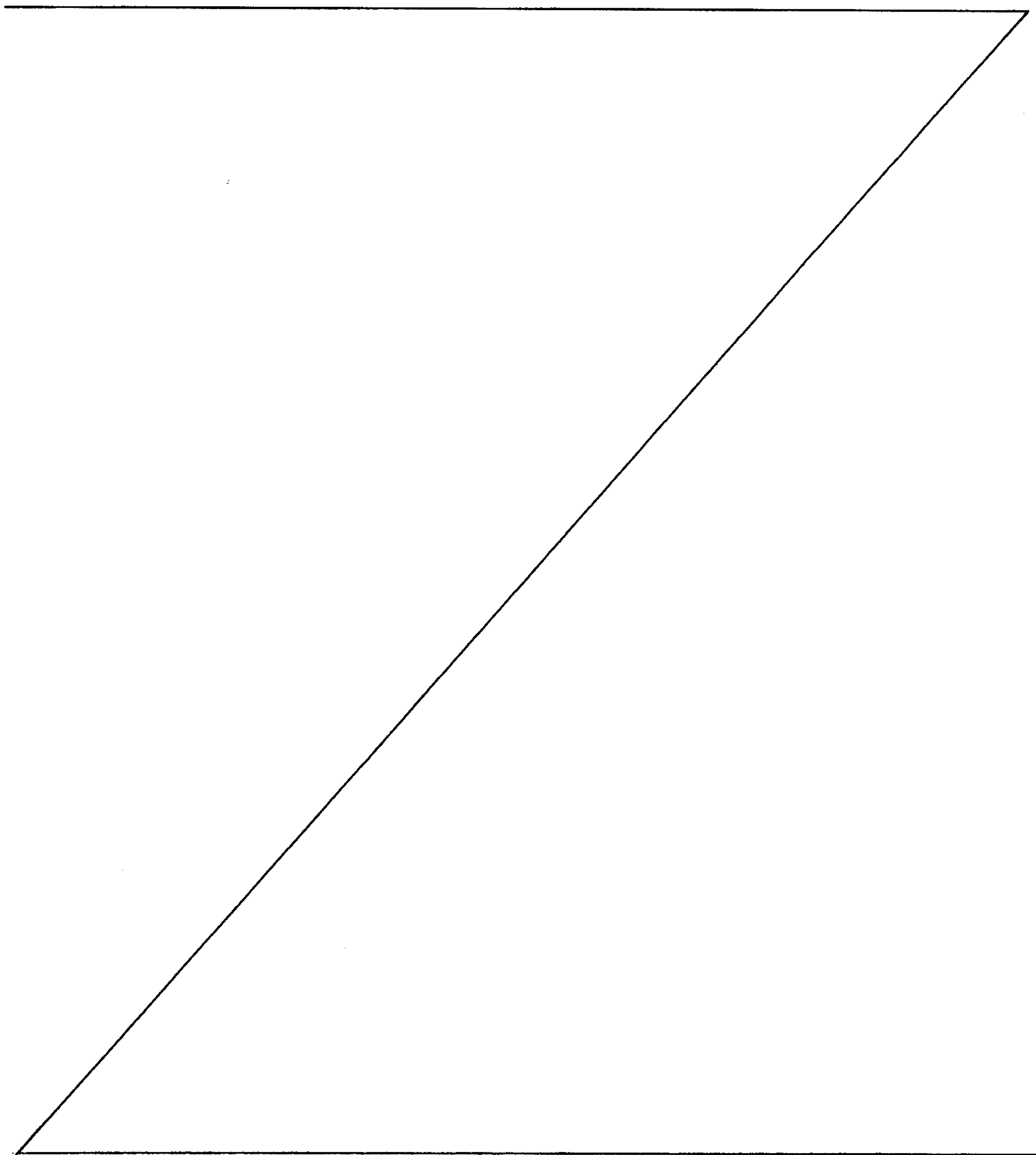
7a

Exemple 2

On reproduit l'exemple 1 mais avec les rapports d'espèces suivants:

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Y} = 2,63$$

$$\text{NH}_4^+/\text{Y} = 4$$



L'oxyde obtenu présente un ϕ 50 égal à 8 μ m et un $\frac{\sigma}{m}$ égal à 0,6.

Le présent exemple sera mieux compris avec référence aux Figures 1 et 2 ci-jointes qui représentent respectivement:

Figure 1: Photographie illustrant au grossissement 1200 fois l'oxyde d'yttrium obtenu par calcination de cet oxalate double;

Figure 2: Photographie illustrant au grossissement 1200 fois, à titre comparatif, l'oxyde obtenu par calcination de l'oxalate neutre de départ.

EXEMPLE 3

Dans une suspension d'oxalate neutre d'yttrium on ajoute de l'acide oxalique pour avoir un rapport $C_2O_4^{=}/Y$ égal à 2,35.

Cette suspension est chauffée à 85°C.

Une solution d'ammoniac 3,1N est ajoutée de manière à obtenir un rapport NH_4^{+}/Y égal à 1,13.

Le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes puis le précipité est filtré et lavé à l'eau.

Après séchage et calcination selon le procédé décrit dans les exemples 1 et 2, l'oxyde obtenu est analysé au granulomètre CILAS[®]. Il présente un ϕ 50 égal à 7 μ m et un $\frac{\sigma}{m}$ égal à 0,43.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Procédé de fabrication d'oxalate double de terres rares et/ou d'yttrium, et d'ammonium, caractérisé en ce qu'il consiste:

- à mélanger, en milieu aqueux, au moins un oxalate neutre de terres rares ou d'yttrium avec un composé capable de libérer des ions ammonium et un composé capable de libérer des ions oxalates en solution ,
- à séparer le précipité obtenu.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précipité obtenu et séparé est en outre séché.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire des ions oxalates aux ions de terres rares et/ou d'yttrium est supérieur ou égal à 2.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire des ions oxalates aux ions de terres rares et/ou d'yttrium est supérieur ou égal à 2.

5. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé capable de libérer des ions ammonium est choisi dans le groupe constitué par le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, l'acétate d'ammonium et l'hydroxyde d'ammonium.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé capable de libérer des ions ammonium est choisi dans le groupe constitué par le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, l'acétate d'ammonium et

l'hydroxyde d'ammonium.

7. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé capable de libérer des ions oxalates est choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique cristallisé, l'acide oxalique en solution et les oxalate d'alcalins.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé capable de libérer des ions oxalates est choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique cristallisé, l'acide oxalique en solution et les oxalate d'alcalins.

9. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'oxalate d'ammonium est utilisé comme composé capable de libérer simultanément des ions ammonium et oxalates.

10. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'oxalate d'ammonium est utilisé comme composé capable de libérer simultanément des ions ammonium et oxalates.

11. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 6, 8 ou 10, caractérisé en ce que les rapports molaires $C_2O_4^{=}/TR$ et/ou Y et NH_4^{+}/TR et/ou Y à la fin de la précipitation sont supérieurs ou égaux à 2.

12. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 6, 8 ou 10, caractérisé en ce que les rapports molaires $C_2O_4^{=}/TR$ et/ou Y et NH_4^{+}/TR et/ou Y à la fin de la précipitation sont supérieurs ou égaux à 2,5.

13. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 6,

8 ou 10, caractérisé en ce que l'oxalate neutre est un oxalate d'yttrium, un oxalate d'euporium, un oxalate de lanthane, un oxalate de néodyme, un oxalate de dysprosium, un oxalate de cérium, un oxalate de gadolinium, un oxalate de terbium ou un mélange de deux ou plusieurs de ceux-ci.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'oxalate neutre est un oxalate d'yttrium, un oxalate d'euporium, un oxalate de lanthane, un oxalate de néodyme, un oxalate de dysprosium, un oxalate de cérium, un oxalate de gadolinium, un oxalate de terbium ou un mélange de deux ou plusieurs de ceux-ci.

15. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 6, 8 ou 10, caractérisé en ce que la précipitation est réalisée à une température comprise entre 50°C et 90°C.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la précipitation est réalisée à une température comprise entre 60°C et 90°C.

17. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 ou 14, caractérisé en ce que la séparation du précipité est réalisée entre 5 min et 2 H après la fin de précipitation.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la séparation du précipité est réalisée entre 5 min et 2 H après la fin de précipitation.

19. Procédé de fabrication d'oxyde de terres rares et/ou d'yttrium, caractérisé en ce qu'il consiste à calciner l'oxalate double d'ammonium et de terre rare et/ou d'yttrium obtenu par la mise en oeuvre du procédé défini à

la revendication 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 14, 16 ou 18.

20. Procédé de fabrication d'oxyde de terres rares et/ou d'yttrium, caractérisé en ce qu'il consiste à calciner l'oxalate double d'ammonium et de terre rare et/ou d'yttrium obtenu par la mise en oeuvre du procédé défini à la revendication 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 14, 16 ou 18, après avoir en outre subi un séchage.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la température de calcination est comprise entre 600 et 1200°C.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la température de calcination est comprise entre 800°C et 1000°C.

23. Oxyde de terres rares et/ou d'yttrium obtenu par la mise en oeuvre de procédé défini à la revendication 19, caractérisé en ce qu'il présente une taille de grains comprise entre 5 et 10 μm , avec un indice de dispersion $\frac{\sigma}{m}$ compris entre 0,35 et 0,6.

24. Oxyde de terres rares et/ou d'yttrium obtenu par la mise en oeuvre de procédé défini à la revendication 20, caractérisé en ce qu'il présente une taille de grains comprise entre 5 et 10 μm , avec un indice de dispersion $\frac{\sigma}{m}$ compris entre 0,35 et 0,6.

25. Oxyde de terres rares et/ou d'yttrium obtenu par la mise en oeuvre de procédé défini à la revendication 21, caractérisé en ce qu'il présente une taille de grains comprise entre 5 et 10 μm , avec un indice de dispersion $\frac{\sigma}{m}$ compris entre 0,35 et 0,6.

26. Oxyde de terres rares et/ou d'yttrium obtenu par la mise en oeuvre de procédé défini à la revendication 22, caractérisé en ce qu'il présente une taille de grains comprise entre 5 et 10 μm , avec un indice de dispersion $\frac{\sigma}{m}$ compris entre 0,35 et 0,6.

27. Oxyde de terres rares et/ou d'yttrium selon la revendication 23, 24, 25 ou 26, caractérisé en ce qu'il présente une taille de grains comprise entre 7 et 10 μm .

Fig. 1



Fig. 2

