

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 532 296**

②1 N° d'enregistrement national :

**82 14630**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : C 01 G 15/00; B 01 D 11/00.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 août 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : RHONE POULENC SPE-  
CIALITES CHIMIQUES. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Denise Bauer, Patrick Fourre et Jean-  
Louis Sabot.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Savina.

⑤4 Procédé d'extraction du gallium à l'aide d'hydroxyquinoléines substituées et de composés organophosphorés.

⑤7 La présente invention concerne un procédé d'extraction  
liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses  
basiques à l'aide d'hydroxyquinoléines substituées et de com-  
posés organophosphorés.

Les solutions aqueuses traitées selon le procédé de l'inven-  
tion sont les lessives d'aluminate de sodium du procédé Bayer  
de fabrication de l'alumine.

FR 2 532 296 - A1

D

PROCEDE D'EXTRACTION DU GALLIUM  
A L'AIDE D'HYDROXYQUINOLEINES SUBSTITUEES  
ET DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

5 La présente invention concerne un procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques à l'aide d'hydroxyquinoléines substituées et de composés organophosphorés.

10 On connaît d'après le brevet européen N° 2970 au nom de la demanderesse que le gallium présent dans des solutions aqueuses alcalines peut être extrait dans des conditions cinétiques améliorées au moyen d'une phase organique contenant des hydroxyquinoléines substituées et des composés organiques comportant au moins une fonction acide carboxylique.

15 Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert que d'autres composés que ceux comportant au moins une fonction acide carboxylique pouvaient également améliorer la vitesse d'extraction du gallium des solutions aqueuses basiques, sans altérer les excellents taux d'extraction de celui-ci.

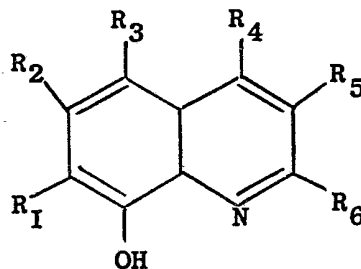
20 La présente invention concerne un procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par mise en contact de la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant organique, au moins une hydroxyquinoléine substituée caractérisé en ce que la phase  
25 organique contient en outre au moins un composé organophosphoré.

Les solutions aqueuses basiques, traitées selon le procédé de l'invention sont celles dans lesquelles la concentration en  $\text{OH}^-$  peut aller jusqu'à 13-14 ions g/l. Ainsi, le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour extraire le gallium contenu  
30 dans les lessives d'aluminate de sodium du procédé BAYER de fabrication de l'alumine. La composition de ces lessives correspondant, généralement, à des teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  comprises entre 100 et 400 g/l et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 40 à 150 g/l, les lessives dites "d'attaque" correspondant, généralement, à des teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$   
35 voisines de 300 g/l et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 150 g/l, les lessives dites "décomposition" à des teneurs comprises entre 150 et 200 g/l pour  $\text{Na}_2\text{O}$  et entre 70 et 100 g/l pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les solvants organiques que l'on met en oeuvre selon l'invention sont les diluants utilisés en extraction liquide/liquide, ils peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Parmi ceux-ci, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme, par exemple, l'heptane et les coupes pétrolières du type kérosène ; les hydrocarbures aromatiques comme, par exemple, le benzène, le toluène, le xylène et les coupes du type SOLVESSO (marque déposée par la Société EXXON) et, enfin, les dérivés halogénés de ces composés comme, par exemple, le tétrachlorure de carbone, le dichloroéthane et le trichloropropane.

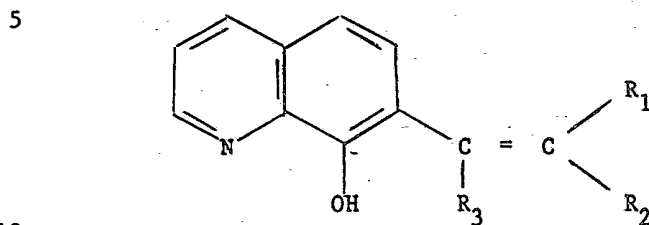
Les hydroxyquinoléines substituées selon l'invention sont celles pouvant extraire le gallium par complexation dans les conditions de l'invention, elles doivent, de plus, dans ces conditions être plus solubles dans la phase organique que dans la phase aqueuse.

Les hydroxyquinoléines substituées convenant aux fins de l'invention sont notamment celles de formule générale

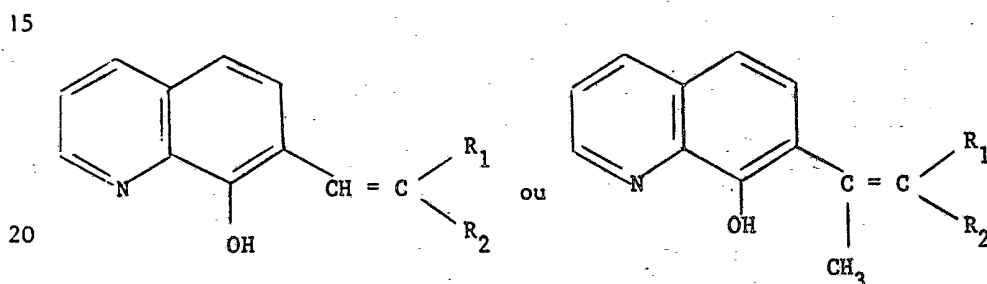


dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques ou différents sont choisis parmi le groupe constitué par l'hydrogène, les halogènes, les radicaux alkyle, alcényle, alicyclique, aryle ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ne pouvant représenter simultanément H. Parmi ces hydroxyquinoléines substituées, celles convenant particulièrement bien aux fins de l'invention sont notamment les  $\alpha$  alcényl hydroxy-8 quinoléines, les  $\beta$  alcényl hydroxy-8 quinoléines et les alkyl hydroxy-8 quinoléines.

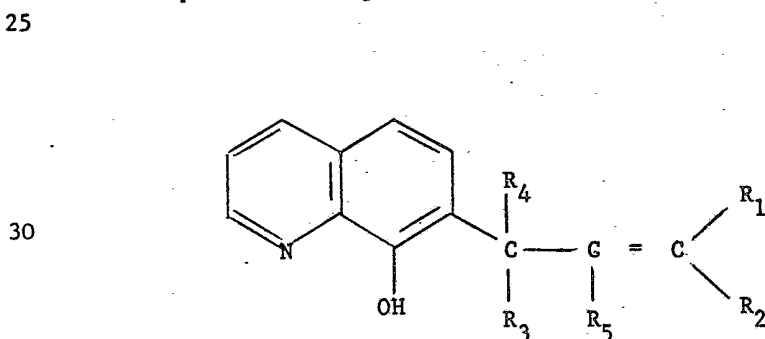
Les  $\alpha$  alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées selon l'invention ont pour formule générale



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  représentent un hydrogène ou un groupement hydrocarboné. Parmi celles-ci on utilisera notamment celles de formule générale :

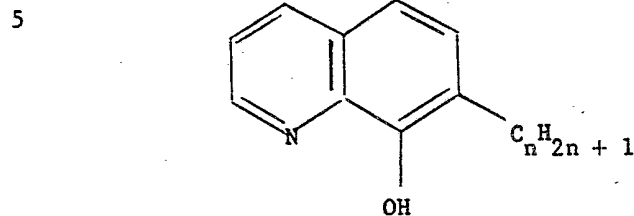


Les  $\beta$  alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées selon l'invention ont pour formule générale



35 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  représentent un hydrogène ou un groupement hydrocarboné.

Les alkyl hydroxy-8 quinoléines préférées selon l'invention ont pour formule :

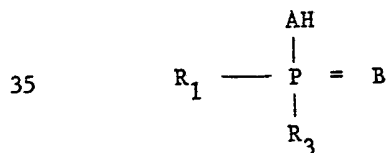
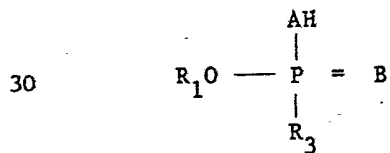
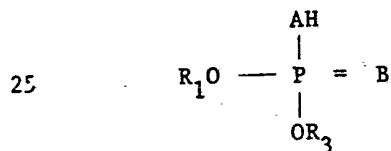


dans laquelle n est compris entre 1 et 20, et, de préférence, entre 5 et 15.

Ces hydroxyquinoléines peuvent être mises en oeuvre selon l'invention seules ou en mélange.

15 La proportion en hydroxyquinoléine substituée dans la phase organique n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Toutefois, une proportion comprise entre 1 et 50 % en volume rapportée à la phase organique convient généralement, une proportion comprise entre 6 et 12 % étant économiquement favorable.

20 Les composés organophosphorés que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention sont représentés par les formules générales suivantes



dans lesquelles  $R_3$  représente  $R_2$  ou l'hydrogène, et  $R_1$  et  $R_2$  sont des radicaux alkyles, alcényles, alicycliques, aryles comportant de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence entre 5 et 15.

5 A et B, qui peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou de soufre.

Parmi ces composés organophosphorés, on peut ainsi employer, les monoesters ou les diesters, ou les mélanges de monoesters et de diesters des acides phosphoriques, phosphoniques ou phosphiniques ainsi que des acides thiophosphoriques, thiophosphoniques et thio-  
10 phosphiniques.

Parmi ces composés on peut citer également l'acide diéthyl-2-hexylphosphorique (HDEHP), l'acide tridécylphosphorique, l'acide éthyl-2-hexyléthyl-2-hexylphosphonique (HEMEHP), (vendu dans le commerce sous la marque PC 88A), l'acide dioctylphosphinique  
15 (HDOP), (vendu dans le commerce sous la marque CYANEX 272), l'acide diéthyl-2-hexyldithiophosphorique (HDEHDTP), l'acide dioctyldithiophosphinique (HDODTP).

Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ils doivent, de plus, dans les conditions de mise en oeuvre de l'invention, être plus solubles dans la phase organique que dans la phase  
20 aqueuse.

La proportion de composé organophosphoré dans la phase organique n'est pas critique, et peut varier dans de larges limites. Toutefois, une proportion inférieure à 20 % en volume rapportée à  
25 la phase organique convient généralement ; une proportion comprise entre 0 (exclu) et 10 % étant favorable économiquement.

Ainsi qu'il est bien connu dans le domaine de l'extraction liquide/liquide, il peut être avantageux d'ajouter dans la phase organique, selon le procédé de l'invention, divers agents modifi-  
30 fieurs. Parmi ceux-ci, on peut citer les corps à fonction alcool, en particulier, les alcools lourds dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 4 et 15, et les phénols lourds ainsi que divers autres composés solvatants, tels que certains esters phosphoriques comme le tri-butyl phosphate, les oxydes de phosphine et  
35 les sulfoxydes.

La température de mise en oeuvre de l'invention n'est pas un facteur critique. C'est même un des avantages procuré par le procédé de l'invention par rapport à la technique antérieure que de permettre d'opérer l'extraction à n'importe quelle température.

Ainsi, généralement, une température d'extraction comprise entre 10°C et 50°C permet d'obtenir des taux d'extraction du gallium très satisfaisante.

La nature de l'atmosphère dans laquelle est mis en oeuvre le  
5 procédé de l'invention n'est pas critique. Toutefois, si l'on veut éviter une certaine dégradation de l'agent d'extraction par oxydation au cours du temps, il est avantageux, selon le procédé de l'invention, d'opérer l'extraction en atmosphère inerte. L'atmosphère inerte pouvant être constituée en particulier par une atmo-  
10 sphère d'argon ou d'azote.

Le procédé de l'invention permet la récupération du gallium de solutions aqueuses basiques lorsque l'étape d'extraction proprement dite est suivie d'une étape de régénération de la phase organique au moyen d'acides forts. Ainsi, la présente invention concerne  
15 également un procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par mise en contact de la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant organique, au moins une hydroxyquinoléine substituée et au moins un composé organophosphoré caractérisé en ce que,  
20 en outre, on opère la séparation de la phase organique de la phase aqueuse, qu'au moins une fois, d'une part, on met en contact la phase organique avec une solution d'acide fort, et, d'autre part, on sépare la phase organique restante de la phase aqueuse. Les acides forts que l'on peut mettre en oeuvre sont, de préférence,  
25 choisis parmi le groupe comprenant : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique et l'acide perchlorique.

Dans le cas particulier où la solution aqueuse basique est une lessive d'aluminate de sodium du procédé BAYER de fabrication de  
30 l'alumine, il s'avère qu'une certaine quantité d'aluminium et de sodium, transfère notamment, en plus du gallium, de la lessive dans la phase organique au cours de l'étape d'extraction selon l'invention. L'étape de régénération subséquente permet alors, notamment selon différentes variantes, de récupérer un gallium plus  
35 ou moins purifié;

Selon une première variante, après avoir séparé la phase organique de la phase aqueuse, on met en contact la phase organique avec une solution d'acide fort, on sépare la phase aqueuse de la

phase organique et on récupère le gallium de la phase aqueuse. La concentration de la solution acide utilisée dépend en particulier de la proportion d'hydroxyquinoléine substituée mise en oeuvre dans la phase organique. Pour les proportions préférées d'hydroxyquinoléine lorsque l'on met en oeuvre des solutions d'acide sulfurique ou nitrique ou perchlorique, leur concentration doit, de préférence, être supérieure à 1,2 M ; lorsqu'on met en oeuvre des solutions d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, leur concentration doit, de préférence, être comprise entre 1,2 M et 2,2 M.

10 Selon une deuxième variante, après avoir séparé la phase organique de la phase aqueuse, on met en contact la phase organique avec une première solution aqueuse diluée d'un acide pour transférer le sodium et l'aluminium de la phase organique dans la phase aqueuse, le gallium restant dans la phase organique, et, après  
15 séparation des phases organique et aqueuse, on met en contact la phase organique restante avec une deuxième solution aqueuse d'acide plus concentrée afin de transférer le gallium de la phase organique dans la phase aqueuse, le gallium étant ensuite séparé de la phase aqueuse. La concentration des solutions acides utilisées dépend, en  
20 particulier, de la proportion d'hydroxyquinoléine substituée mise en oeuvre dans la phase organique. Pour les proportions préférées d'hydroxyquinoléine, la concentration de la première solution aqueuse d'acide est, de préférence, comprise entre 0,2 M et 0,7 M ; celle de la deuxième solution étant, de préférence, supérieure à  
25 1,2 M, lorsque l'on met en oeuvre des solutions d'acide sulfurique ou nitrique ou perchlorique, et, de préférence, comprise entre 1,2 M et 2,2 M, lorsque l'on met en oeuvre des solutions d'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

30 Selon une troisième variante, après avoir séparé la phase organique de la phase aqueuse, on met en contact la phase organique avec une première solution aqueuse concentrée d'un acide capable de complexer le gallium sous forme anionique, le gallium restant en solution dans la phase organique tandis que le sodium et l'aluminium passent dans la phase aqueuse, après séparation des phases  
35 organique et aqueuse, on met en contact la phase organique restante avec une deuxième solution aqueuse diluée d'acide afin de transférer le gallium de la phase organique dans la phase aqueuse, le gallium étant ensuite séparé de la phase aqueuse ; les acides

mis en oeuvre dans cette troisième variante, sont, de préférence, les acides chlorhydrique ou bromhydrique. La concentration des solutions acides utilisées dépend en particulier de la proportion d'hydroxyquinoléine substituée mis en oeuvre dans la phase organique. Pour les proportions préférées d'hydroxyquinoléine, la concentration de la première solution est, de préférence, comprise entre 4 M et 8 M et celle de la deuxième solution comprise entre 1,2 M et 2,2 M.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en oeuvre dans les dispositifs industriels classiques utilisés en extraction liquide/liquide. La présente invention permet notamment par rapport au procédé traditionnel de réduire la taille des réacteurs de mélange dans des proportions très appréciables en bénéficiant d'un gain de productivité important ; il est ainsi possible, en particulier avec un système d'extraction multi-étages d'encombrement réduit fonctionnant à contre-courant, de réaliser l'extraction quasi-totale du gallium de solutions aqueuses basiques.

D'autres avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples qui vont suivre : ces derniers ne sauraient, en aucune façon, être considérés comme limitant l'invention.

#### EXEMPLE 1

Une lessive BAYER de composition  $Al_2O_3$  : 80 g/l ;  $Na_2O$  : 205 g/l ; Ga : 225 mg/l est agitée à 25°C avec un volume égal d'une phase organique ayant la composition en volume suivante :

25

- hydroxyquinoléine A	:	8 %
- n-décanol	:	10 %
- HDEHP (acide diethyl-2-hexylphosphorique)	:	x %
- kérosène	:	(82 - x) %

30

Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium obtenu est donné dans le tableau 1 ci-après en fonction du temps de mélange et de la proportion x de HDEHP mise en oeuvre :

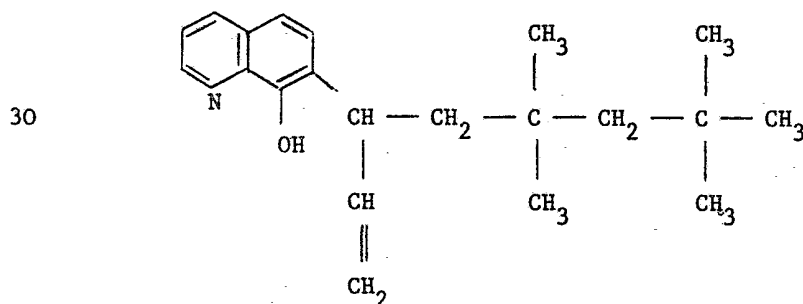
35

TABLEAU 1 : Taux d'Extraction du Gallium en %

5	COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE	TEMPS DE MELANGE				
		2	5	10	20	30
10	x = 0	1	2	4	8	23
	x = 3	5	10	22	42	60
15	x = 6	10	20	35	60	80
	x = 10	19	36	59	82	89

20 Les résultats consignés dans ce tableau montrent l'accroissement considérable de la vitesse d'extraction du gallium procuré par le procédé selon l'invention mettant en oeuvre un composé organophosphoré par rapport au procédé traditionnel correspondant à x = 0.

25 A est une alcényl hydroxy-8 quinoléine de formule



c'est le composé actif du produit vendu par la Société SCHERING sous la marque KELEX 100.

EXEMPLE 2

Une lessive BAYER de même composition que celle donnée dans l'exemple 1 est agitée à 30°C avec un volume égal d'une phase organique ayant la composition en volume suivante :

5	- hydroxyquinoléine A	:	8 %
	- n décanol	:	10 %
	- acide éthyl-2-hexyléthyl-2-hexylphosphonique (HEHEHP)	:	6 %
10	- kérosène	:	76 %

Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium obtenu est donné dans le tableau 1 ci-après en fonction du temps de mélange.

TABLEAU 2

	:	:	:	:	:	:	
20	:	:	TEMPS DE MELANGE EN MN			:	
	:	ADDITIF	:	:	:	:	
	:	:	:	:	:	:	
	:	:	2	5	10	20	30
	:	:	:	:	:	:	:
25	:	:	:	:	:	:	:
	:	HEHEHP 6 %	15	30	55	85	90
	:	:	:	:	:	:	:

EXEMPLE 3

30 Une lessive BAYER de même composition que celle donnée dans l'exemple 1 est agitée à 26°C avec un volume égal d'une phase organique ayant la composition suivante :

	- hydroxyquinoléine A	:	8 %
35	- n décanol	:	10 %
	- acide dioctylphosphinique (HDOP)	:	3 %
	- kérosène	:	79 %

Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium obtenu est donné dans le tableau 3 ci-après en fonction du temps de mélange

TABLEAU 3

5	:	:	TEMPS DE MELANGE EN MN					:
			:	:	:	:	:	
	:	ADDITIF	:	:	:	:	:	:
10	:		:	:	:	:	:	:
	:		:	2	5	10	20	30
	:		:	:	:	:	:	:
	:		:	:	:	:	:	:
	:	HDOP 3 %	:	6	10	18	35	55
15	:		:	:	:	:	:	:

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre également l'accroissement par rapport au procédé traditionnel, de la vitesse d'extraction du gallium selon le procédé de l'invention lorsque l'on met en oeuvre une autre hydroxyquinoléine ainsi qu'un mélange de mono et diesters de l'acide phosphorique.

Une lessive BAYER de même composition que celle donnée dans l'exemple 1 est agitée à 30°C avec un volume égal d'une phase organique ayant la composition en volume suivante :

30	- hydroxyquinoléine B	:	10 %
	- n-décanol	:	10 %
	- acide tridécylphospho-		
	rique (mélange équimoléculaire de H <sub>2</sub> TDP		
	et HDTDP)	:	6 %
	- kérosène	:	74 %

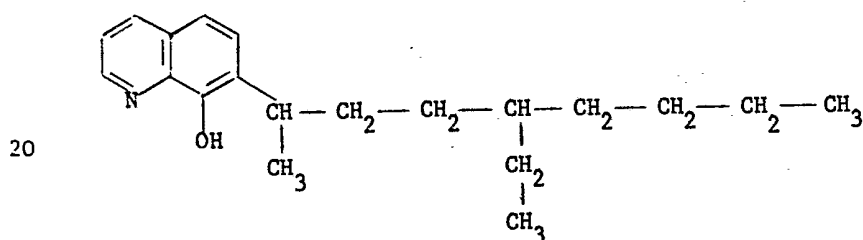
Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium est donné dans le tableau 4 ci-après en fonction du temps de mélange.

TABLEAU 4 : Taux d'Extraction du Gallium en %

5	ADDITIF	TEMPS DE MELANGE EN MN				
		2	5	10	20	30
10	H <sub>2</sub> TDP + HDTDP 6 %	10	25	45	72	87

B est une alkylhydroxyquinoléine de formule

15

EXEMPLE 5

25 Une lessive BAYER de même composition que celle donnée dans l'exemple 1 est agitée à 26°C avec un volume égal de phase organique ayant la composition suivante :

30

- hydroxyquinoléine C	:	8 %
- n décanol	:	10 %
- acide diéthyl-2-hexyl- dithiophosphorique (HDEHDP)	:	6 %
- kérosène	:	76 %

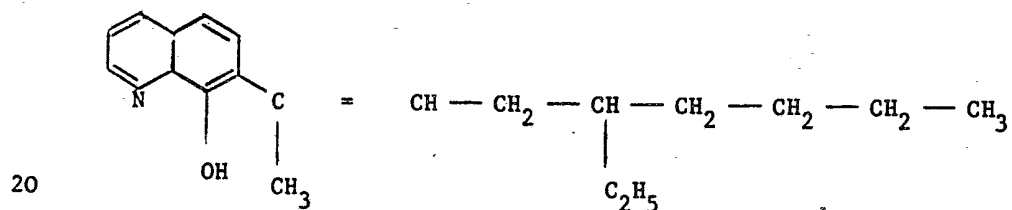
35 Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium est donné ci-après dans le tableau 5, en fonction du temps de mélange

TABLEAU 5 : Taux d'Extraction du Gallium en %

5	ADDITIF	TEMPS DE MELANGE EN MN				
		2	5	10	20	30
10	H DEH DTP 6 %	20	35	60	85	89

C est une alcényl hydroxyquinoléine de formule

15

EXEMPLE 6

25 Une lessive BAYER de même composition que celle donnée dans l'exemple 1 est agitée à 26°C avec un volume égal de phase organique ayant la composition suivante

30

- hydroxyquinoléine A	:	8 %
- n décanol	:	10 %
- acide dioctyldithio-		
phosphinique		
(HDODTP)	:	3 %
- kérosène	:	79 %

35 Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium est donné ci-après dans le tableau 6, en fonction du temps de mélange

TABLEAU 6

5	:	:	TEMPS DE MELANGE EN MN					:
			:	:	:	:	:	
	:	ADDITIF	:	:	:	:	:	:
	:		:	2	5	10	20	30
	:		:	:	:	:	:	:
10	:		:	:	:	:	:	:
	:	HDODTP 3 %	:	10	22	33	56	75
	:		:	:	:	:	:	:

15

20

25

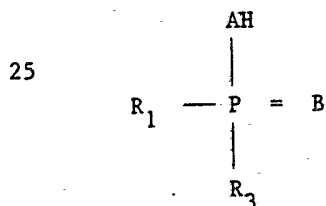
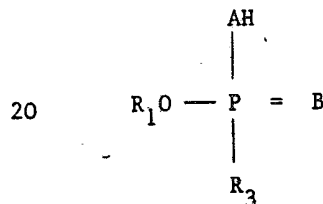
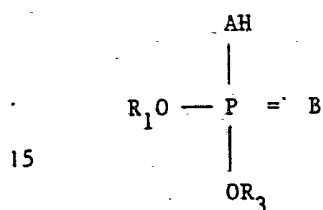
30

35

REVENDICATIONS

1) Procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par mise en contact de la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant organique, au moins une hydroxyquinoléine substituée caractérisé en ce que la phase organique contient en outre au moins un composé organophosphoré.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé organophosphoré est choisi parmi les composés de formule générale :



dans lesquelles  $\text{R}_3$  représente  $\text{R}_2$  ou l'hydrogène, et  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont des radicaux alkyles, alcényles, alicycliques, aryles comportant de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence entre 5 et 15.

A et B, qui peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou de soufre.

3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le composé organophosphoré est choisi parmi les monoesters ou les diesters ou les mélanges de monoesters et de diesters des acides phosphoriques, phosphoniques, phosphiniques, thiophosphoriques, thiophosphoniques et thiosphosphiniques.

4) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le composé organophosphoré est choisi parmi l'acide diéthyl-2-hexylphosphorique, l'acide tridécylphosphonique, l'acide éthyl-2-hexyléthyl-2-hexylphosphonique, l'acide dioctylphosphinique, l'acide diéthyl-2-hexyldithiophosphorique, l'acide dioctyldithiophosphinique.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la proportion en composé organophosphoré est inférieure à 20 % et de préférence 10 % en volume rapportée à la phase organique.

15

20

25

30

35