

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 532 295**

②1 N° d'enregistrement national :

**82 14629**

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 : BOP I « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

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

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC SPECIALITES CHIMI-  
QUES. — 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 sulfates ou sulfonates substitués.

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 sul-  
fates ou sulfonates substitués.

Les solutions aqueuses basiques traitées sont les lessives  
d'aluminate de sodium du procédé Bayer de fabrication de  
l'alumine.

**FR 2 532 295 - A1**

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 sulfates ou sulfonates substitués.

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.

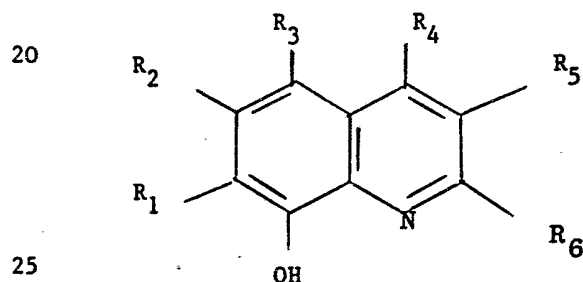
20 La présente invention concerne un procédé d'extraction liquide/liquide du gallium contenu dans des solutions aqueuses basiques par mise en contact de la solution aqueuse avec une phase organique contenant principalement un solvant organique, au moins une hydroxyquinoléine substituée, caractérisé en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

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  
30 est particulièrement intéressant pour extraire le gallium contenu 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  
35 "d'attaque" correspondant, généralement, à des teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  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 chloroforme et le tétrachlorure de carbone, le dichloro-  
éthane et le trichloropropane.

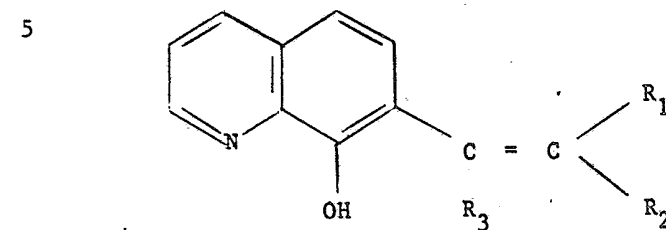
Les hydroxyquinoléines substituées selon l'invention sont celles pouvant extraire le gallium par complexation dans les conditions de l'invention, elles doivent, de plus, dans ces conditions être plus solubles dans la phase organique que dans la phase aqueuse.

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

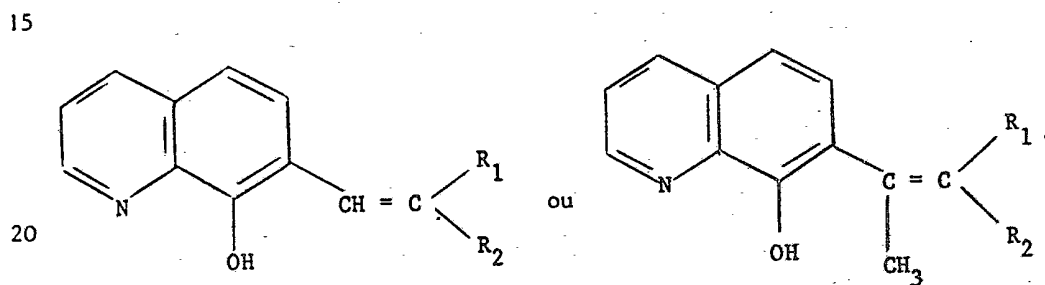


dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques ou différents sont choisis parmi le groupe constitué par l'hydrogène, les halogènes, les radicaux alkyle, alcényle, alicyclique, aryle ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</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.

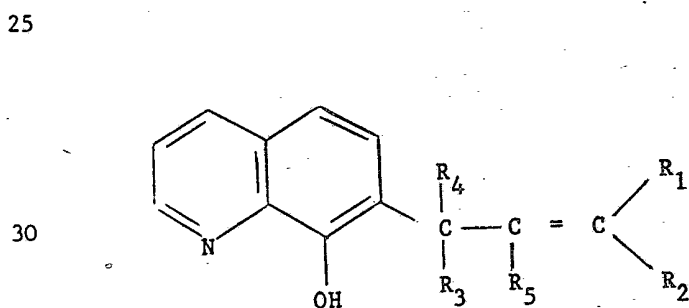
Les  $\alpha$  alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées selon l'invention ont pour formule générale



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 :



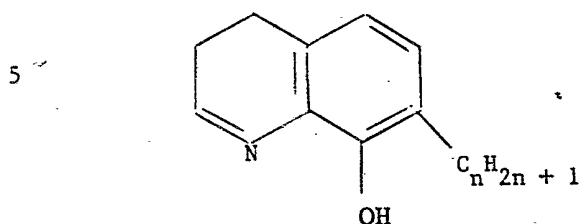
Les  $\beta$  alcényl hydroxy-8 quinoléines préférées selon l'invention ont pour formule générale



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

35

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



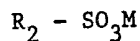
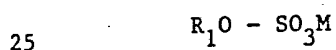
10

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 rapportés à la phase organique convient généralement, une proportion comprise entre 6 et 12 % étant économiquement favorable.

20 Les sulfates ou sulfonates substitués que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention sont représentés par les formules générales suivantes :



dans lesquelles  $R_1$  est un radical alkyle ou alicyclique et  $R_2$  un radical alkyle, alicyclique ou aryle.  $R_1$  et  $R_2$  comportent de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence entre 5 et 18.

30 M représente l'atome d'hydrogène ou un atome métallique. La plupart des métaux conviennent, cependant on choisira de préférence un atome alcalin. C'est ainsi que les sels de sodium des acides sulfuriques et sulfoniques substitués conviennent particulièrement.

35 Parmi les composés précédents, on peut citer les sulfates d'alcoyle, par exemple le laurylsulfate de sodium et les alkylbenzène sulfonates par exemple le dodécylbenzène sulfonate de sodium. Ces deux sels de sodium sont des agents tensioactifs particulièrement bon marché.

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 aqueuse.

5 La proportion de sulfate ou sulfonate substitué 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 la phase organique convient généralement ; une proportion comprise entre 0 (exclu) et 10 % étant favorable  
10 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 modifieurs. Parmi ceux-ci, on peut citer les corps à fonction alcool,  
15 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 les sulfoxydes.

20 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  
25 10°C et 50°C permet d'obtenir des taux d'extraction du gallium très satisfaisants.

La nature de l'atmosphère dans laquelle est mis en oeuvre le procédé de l'invention n'est pas critique. Toutefois, si l'on veut éviter une certaine dégradation de l'agent d'extraction par oxyda-  
30 tion 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 atmosphère d'argon ou d'azote.

Le procédé de l'invention permet la récupération du gallium de  
35 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 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 sulfate ou sulfonate substitué caractérisé en ce que, 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, et qu'ensuite on récupère le gallium de la phase aqueuse.

10 Les acides forts que l'on peut mettre en oeuvre sont, de préférence, 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 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

20 selon différentes variantes, de récupérer un gallium plus 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

30 ou nitrique ou perchlorique, leur concentration doit, de préférence, être supérieure à 1,2 M ; lorsque l'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.

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

35

phase aqueuse, le gallium restant dans la phase organique, et, après 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 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 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.

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 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 mise 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.

- 5 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

10 Une solution aqueuse de composition  $\text{Al}_2\text{O}_3$  76 g/l,  $\text{Na}_2\text{O}$  155 g/l, Ga 1 g/l est agitée à 25°C avec un volume égal d'une phase organique ayant la composition en poids suivante:

	- hydroxyquinoléine A	:	5 %
	- n-butanol	:	27 %
15	- laurylsulfate de sodium (SDS)	:	x %
	- kérosène	:	(68 - x) %

Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium  
20 obtenu est donné dans le tableau 1 ci-dessous en fonction du temps de mélange et de la proportion x (en poids) de SDS mise en oeuvre.

25

30

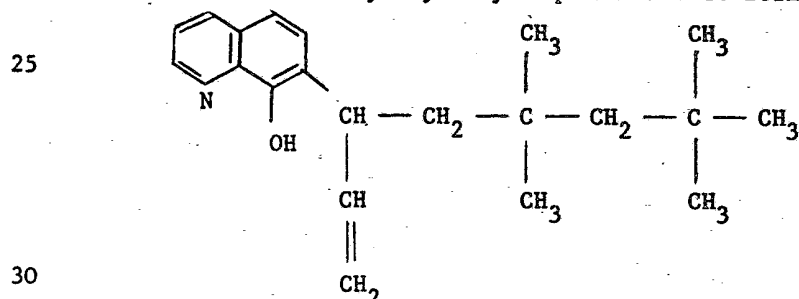
35

TABLEAU 1 : Taux d'Extraction du Gallium en %

5	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	TEMPS DE MELANGE EN MN				
	:	COMPOSITION DE LA	:	:	:	:	:
	:	PHASE ORGANIQUE	:	:	:	:	:
	:	:	2	5	10	20	30
10	:	:	:	:	:	:	:
	:	x = 0 %	1	2	5	10	20
	:	:	:	:	:	:	:
	:	x = 4 %	15	30	45	48	49
	:	:	:	:	:	:	:
15	:	x = 12 %	30	45	48	50	50
	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:

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 sulfate substitué par rapport au procédé traditionnel correspondant à  $x = 0$ .

A est une  $\beta$  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

Cet exemple illustre également l'accroissement, par rapport au procédé traditionnel ( $x = 0$ ), de la vitesse d'extraction du gallium selon le procédé de l'invention lorsque l'on met en oeuvre une autre hydroxyquinoléine que celle de l'exemple 1.

Une solution aqueuse de même composition que celle donnée dans l'exemple 1 est agitée à 50°C avec un volume égal d'une phase organique ayant la composition en volume suivante :

5	- hydroxyquinoléine B	:	8 %
	- n-butanol	:	27 %
	- SDS	:	x %
	- kérosène	:	(65 - x) %

10 Après séparation des phases, le taux d'extraction du gallium obtenu est donné dans le tableau 2 ci-après en fonction du temps de mélange et de la proportion x (en poids) de SDS mis en oeuvre.

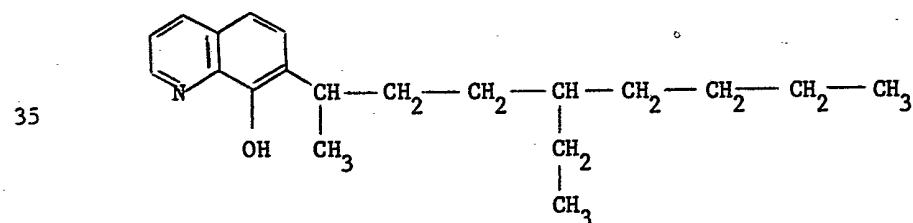
TABLEAU 2

15

	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	TEMPS DE MELANGE EN MN				:
	:	COMPOSITION DE LA	:	:	:	:	:
20	:	PHASE ORGANIQUE	:	:	:	:	:
	:		:	2	:	5	:
	:		:	:	:	10	:
	:		:	:	:	20	:
	:		:	:	:	30	:
	:		:	:	:	:	:
	:	x = 0 %	:	3	:	11	:
	:		:	:	:	22	:
	:		:	:	:	30	:
25	:		:	:	:	:	:
	:		:	:	:	:	:
	:	x = 12 %	:	45	:	47	:
	:		:	:	:	49	:
	:		:	:	:	48	:
	:		:	:	:	49	:
	:		:	:	:	:	:

30

B est une alkylhydroxyquinoléine de formule



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 un acide alkylbenzènesulfonique (sous forme sel de sodium) ainsi qu'une autre hydroxyquinoléine.

10

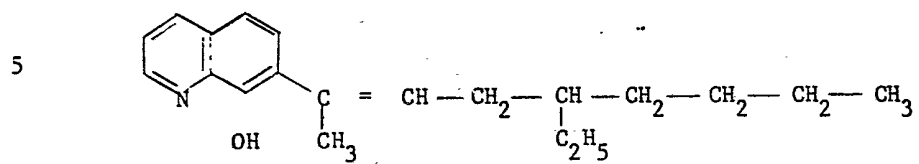
15

20

25

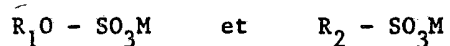
COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE		TEMPS DE MELANGE EN MN				
		2	5	10	20	30
25	x = 0					
	x = 4	9	19	35	45	47
35	x = 11	14	29	44	48	48

C est une  $\alpha$  alcényl hydroxyquinoléine de formule



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 sulfate ou un sulfonate substitué.
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sulfate et le sulfonate substitués répondent respectivement à la formule générale



- dans laquelle  $R_1$  est un radical alkyle ou alicyclique et  $R_2$  un radical alkyle, alicyclique ou aryle ;  $R_1$  et  $R_2$  comportent de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence de 5 à 18 ; M représente l'atome d'hydrogène ou un atome métallique de préférence choisi parmi les alcalins.
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le sulfate ou le sulfonate substitué sont respectivement les sels de sodium des acides sulfuriques ou sulfoniques substitués.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le sulfate substitué est choisi parmi les sulfates d'alcoyle et de préférence le laurylsulfate de sodium et le sulfonate substitué est choisi parmi les alkylbenzène sulfonates et de préférence le dodécylbenzène sulfonate de sodium.
- 5) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la proportion en sulfate ou sulfonate substitué est inférieure à 20 % en volume rapportée à la phase organique et de préférence à 10 %.