

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 août 2012 (09.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/104246 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22B 61/00 (2006.01) C01G 55/00 (2006.01)
G21F 9/06 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/051435

(22) Date de dépôt international :
30 janvier 2012 (30.01.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 50871 3 février 2011 (03.02.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25, rue Le-blanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GOETT-MANN, Frédéric** [FR/FR]; Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). **SMUTEK, Bernhard** [DE/DE]; Brunnenweg 21, 83342 Tacherting (DE). **GRANDJEAN, Agnès** [FR/FR]; Route d'Uzès, F-30330 Saint Marcel De Careiret (FR).

(74) Mandataires : **ILGART, Jean-Christophe** et al.; Brevalex, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR SEPARATING AT LEAST ONE PLATINOID ELEMENT FROM AN ACIDIC AQUEOUS SOLUTION COMPRISING, BESIDES THIS PLATINOID ELEMENT, ONE OR MORE OTHER CHEMICAL ELEMENTS

(54) Titre : PROCEDE DE SEPARATION D'AU MOINS UN ELEMENT PLATINOÏDE D'UNE SOLUTION AQUEUSE ACIDE COMPRENANT, OUTRE CET ELEMENT PLATINOÏDE, UN OU PLUSIEURS AUTRES ELEMENTS CHIMIQUES

(57) Abstract : The invention relates to a process for recovering at least one platinum element contained in an acidic aqueous solution comprising chemical elements other than said platinum element, said process comprising the following steps: - a step of bringing said acidic aqueous solution into contact with a reducing amount of a reducing agent which is a non-sulphurous and non-glucidic alcoholic compound chosen from cyclic, optionally aromatic, alcohols and aliphatic polyols, by means of which said platinum element is reduced to its 0 oxidation state; - a step of separating said thus reduced platinum element from said acidic aqueous solution.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de récupération d'au moins un élément platinoïde contenu dans une solution aqueuse acide comprenant d'autres éléments chimiques que ledit élément platinoïde, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : -une étape de mise en contact de ladite solution aqueuse acide avec une quantité réductrice d'un agent réducteur qui est un composé alcoolique non soufré et non glucidique choisi parmi les alcools cycliques, éventuellement aromatiques, et les polyols aliphatiques, moyennant quoi ledit élément platinoïde est réduit à son degré d'oxydation 0; -une étape de séparation dudit élément platinoïde ainsi réduit de ladite solution aqueuse acide.

WO 2012/104246 A1

**PROCEDE DE SEPARATION D'AU MOINS UN ELEMENT PLATINOÏDE
D'UNE SOLUTION AQUEUSE ACIDE COMPRENANT, OUTRE CET
ELEMENT PLATINOÏDE, UN OU PLUSIEURS AUTRES ELEMENTS
CHIMIQUES**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé
5 de séparation d'au moins un élément platinoïde d'une
solution aqueuse acide comprenant, outre cet élément
platinoïde, un ou plusieurs autres éléments chimiques.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on
précise que par « élément platinoïde », on entend un
10 élément pouvant être choisi parmi le platine, le
palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium,
l'osmium.

L'invention est susceptible de trouver
application dans le domaine du traitement et du
15 recyclage des combustibles nucléaires irradiés où elle
présente un intérêt tout particulier pour récupérer de
façon sélective un élément platinoïde à partir de
solutions aqueuses de haute activité comme, par
exemple, des raffinats issus du traitement de
20 combustibles nucléaires irradiés.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les procédés, qui permettent d'extraire et
de purifier l'uranium et le plutonium présents dans les
liqueurs de dissolution de combustibles nucléaires
25 irradiés, génèrent des effluents auxquels on donne le
nom de raffinats.

Ces raffinats sont des solutions aqueuses à forte acidité nitrique, typiquement de 2 à 5 M, qui contiennent deux actinides mineurs, à savoir l'américium et le curium, des lanthanides comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'euporium, des produits de fission autres que les lanthanides comme le molybdène, le zirconium, le rubidium, le ruthénium, le rhodium, le palladium et l'yttrium, ainsi que des produits de corrosion comme le fer et le chrome.

Leur gestion consiste actuellement à les concentrer au maximum puis à les conditionner dans des matrices vitreuses en vue d'un entreposage avant un stockage ultime.

Toutefois, la présence d'éléments platinoïdes (tels que le palladium, le rhodium et le ruthénium) génère, au niveau de la vitrification, entre autres, les difficultés suivantes :

-ils présentent une solubilité limitée dans les verres de confinement ;

-ils tendent à former des particules qui précipitent dans les creusets de vitrification et perturbent, de ce fait, fortement le fonctionnement des procédés de vitrification.

C'est pour surmonter ces difficultés et aussi en vue de recycler les éléments platinoïdes (eu égard, notamment, à la raréfaction prévisible des ressources naturelles en ces éléments) que certains auteurs ont mis en place des procédés de récupération de ces éléments à partir d'une solution les contenant en sus également d'autres éléments radioactifs.

Différentes techniques de séparation ont été mises en œuvre, parmi lesquelles on peut citer :

-des techniques de réduction électrochimique en milieu acide nitrique, de sorte à
5 déposer sur une électrode les éléments platinoïdes, que l'on veut séparer, telles que décrites dans US 2003/0099322, avec, toutefois, pour inconvénient, une mise en œuvre relativement complexe ;

-des techniques d'extraction liquide-
10 liquide impliquant l'utilisation d'agents extractants, tels que du nitrate de tricaprylméthylammonium (comme décrit dans US 4,162,231) ou du sulfure de dialkyle (comme décrit dans US 5,503,812), ces techniques présentant toutefois l'inconvénient de générer une
15 quantité importante d'effluents secondaires ;

-des techniques de précipitation par réduction chimique des éléments platinoïdes en milieu acide nitrique impliquant l'utilisation d'un réducteur chimique, tel que le saccharose comme US 4,290,967, ce
20 mode de réalisation engendrant des problèmes de réaction de dénitrification, laquelle réaction présente un caractère hautement exothermique pouvant être à l'origine d'une auto-inflammation du milieu acide nitrique.

25 En vue de surmonter les inconvénients inhérents aux techniques mises en œuvre dans l'art antérieur, les auteurs de la présente invention se sont proposé de mettre au point un nouveau procédé de récupération d'un ou plusieurs éléments platinoïdes
30 contenus dans une solution aqueuse acide, par exemple, une solution aqueuse nitrique, comprenant d'autres

éléments chimiques, tels que des éléments radioactifs.

Ils ont ainsi découvert, de façon
surprenante, qu'en utilisant certains alcools
organiques, il est possible d'extraire sélectivement
5 les éléments platinoïdes contenus dans une solution
aqueuse acide, par une mise en œuvre simple et peu
coûteuse, sans que cela génère de grandes quantités
d'effluents secondaires et sans que cela n'induisse les
inconvénients liés à d'importantes réactions de
10 dénitration, lorsque la solution aqueuse acide est une
solution aqueuse nitrique.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi l'invention a trait à un procédé de
récupération d'au moins un élément platinoïde contenu
15 dans une solution aqueuse acide comprenant d'autres
éléments chimiques que ledit élément platinoïde, ledit
procédé comprenant les étapes suivantes :

-une étape de mise en contact de ladite
solution aqueuse acide avec une quantité réductrice
20 d'un agent réducteur qui est un composé alcoolique non
soufré et non glucidique choisi parmi les alcools
cycliques, éventuellement aromatiques, et les polyols
aliphatiques, moyennant quoi ledit élément platinoïde
est réduit à son degré d'oxydation 0 ;

25 -une étape de séparation dudit élément
platinoïde ainsi réduit de ladite solution aqueuse
acide.

Avant d'entrer plus en détail dans la
description de l'invention, nous précisons les
30 définitions suivantes.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on

entend, par élément platinoïde, un élément métallique existant sous un degré d'oxydation différent de 0, lequel élément métallique est choisi parmi le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium.

Grâce au choix d'alcools spécifiques utilisés dans des quantités spécifiques (à savoir, des quantités permettant la réduction à son degré d'oxydation 0 du ou des éléments platinoïdes présents dans la solution aqueuse acide), il est possible d'obtenir une réduction sélective du ou desdits éléments platinoïdes par rapport à d'autres éléments chimiques présents dans la solution aqueuse acide, sans qu'il y ait de pollution de ladite solution par du soufre (du fait que les alcools sont non soufrés), ce qui serait rédhibitoire pour la vitrification de la solution ainsi obtenue après extraction desdits éléments platinoïdes.

Comme mentionné ci-dessus, les alcools non soufrés et non glucidiques utilisables pour le procédé de l'invention peuvent être des alcools cycliques, éventuellement aromatiques, soit en d'autres termes :

*des composés hydrocarbonés cycliques, éventuellement aromatiques, comprenant au moins un cycle porteur directement d'au moins un groupe hydroxyle ; ou

*des composés hydrocarbonés cycliques, éventuellement aromatiques, dont le cycle est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, lequel groupe hydrocarboné est porteur d'au moins un groupe hydroxyle.

Concernant les composés hydrocarbonés cycliques, comprenant au moins un cycle porteur directement d'au moins un groupe hydroxyle, on peut citer des composés alicycliques et monocycliques
5 comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, porteur d'au moins un groupe hydroxyle. A titre d'exemple de composés conformes à cette définition, on peut citer le cyclohexanol.

Concernant les composés hydrocarbonés cycliques, éventuellement aromatiques, dont le cycle
10 est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, porteur d'au moins un groupe hydroxyle, on peut citer des composés aromatiques monocycliques, dont le cycle est porteur
15 d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, porteur d'au moins un groupe hydroxyle et dont le cycle est également éventuellement porteur d'un ou plusieurs groupes autres que le groupe hydrocarboné susmentionné, tels que des groupes alcoxy, -OH.

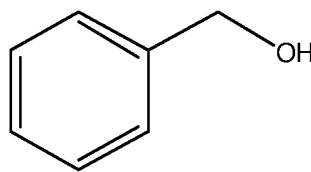
Plus précisément, il peut s'agir de
20 composés phényliques, dont le groupe phényle est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre de 4 à 10 atomes de carbone, lequel groupe hydrocarboné est
25 porteur d'au moins un groupe hydroxyle, lequel groupe phényle peut être également porteur d'un ou plusieurs groupes autres que le groupe hydrocarboné susmentionné.

Selon une première variante, des composés spécifiques conformes à la définition donnée ci-dessus
30 peuvent être des composés phényliques, dont le groupe phényle est porteur d'un groupe hydrocarboné, linéaire

ou ramifié, saturé comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lequel groupe hydrocarboné est porteur d'un groupe hydroxyle.

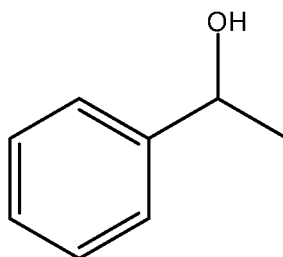
Plus précisément, des composés spécifiques
5 conformes à cette définition peuvent être des composés phényliques, dont le groupe phényle est porteur d'un groupe $-CH_2-OH$ et éventuellement d'au moins un groupe choisi parmi les groupes alcoxy ou $-OH$.

Lorsque le composé consiste en un groupe
10 phényle, porteur uniquement d'un groupe $-CH_2OH$, il correspond à l'alcool benzylique de formule suivante :



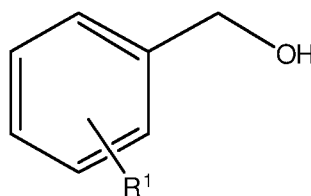
D'autres composés spécifiques conformes à
15 cette définition peuvent être des composés phényliques, dont le groupe phényle est porteur d'un groupe $-CH(OH)-CH_3$ et éventuellement d'au moins un groupe choisi parmi les groupes alcoxy ou $-OH$.

Lorsque le composé consiste en un groupe
20 phényle, porteur uniquement d'un groupe $-CH(OH)-CH_3$, il correspond à l'alcool de formule suivante :



communément désigné sous la terminologie de 1-phényl-1-éthanol.

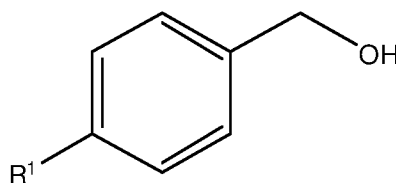
Lorsque le composé consiste en un groupe phényle, porteur d'un groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ et d'au moins un
5 groupe autre qu'un groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$, il peut correspondre à un dérivé d'alcool benzylique de formule suivante :



dans laquelle R^1 est un groupe alcoxy ou un groupe
10 hydroxyle.

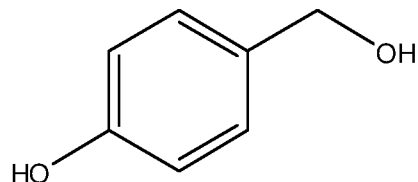
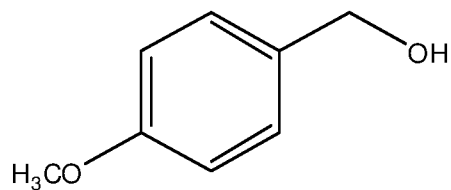
R^1 peut être situé en position ortho, méta ou para par rapport au groupe $-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Avantageusement, R_1 est situé en position para par rapport au groupe $-\text{CH}_2-\text{OH}$, auquel cas le
15 composé répond à la formule suivante :



R^1 étant tel que défini ci-dessus.

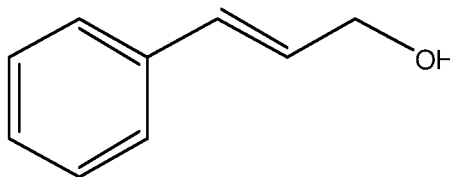
Des composés spécifiques répondant à la
20 définition donnée ci-dessus peuvent être l'alcool 4-méthoxybenzylique ou l'alcool 4-hydroxybenzylique, lesquels correspondent respectivement aux formules suivantes :



Selon une deuxième variante, des composés
5 spécifiques répondant à la définition donnée ci-dessus
(à savoir, des composés appartenant à la famille des
composés phényliques, dont le groupe phényle est
porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou
ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre de 1 à
10 4 atomes de carbone, lequel groupe est porteur d'au
moins un groupe hydroxyle) peuvent être des composés
phényliques, dont le groupe phényle est porteur d'au
moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié,
insaturé pouvant comprendre de 2 à 4 atomes de carbone,
15 lequel groupe hydrocarboné est porteur d'au moins un
groupe hydroxyle.

Plus précisément, des composés spécifiques
conformes à cette définition peuvent être des composés
phényliques, dont le groupe phényle est porteur d'un
20 groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, monoinsaturé
pouvant comprendre de 2 à 4 atomes de carbone, tel
qu'un groupe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, un exemple spécifique de
tels composés étant l'alcool cinnamylique de formule

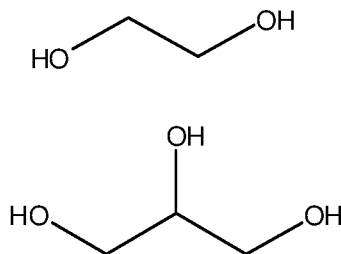
suivante :



- 5 Comme mentionné ci-dessus, les alcools non soufrés et non glucidiques utilisables pour le procédé de l'invention peuvent être des polyols aliphatiques, à savoir des composés hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, comprenant au moins deux groupes hydroxyles.
- 10 Ces composés peuvent comprendre de 2 à 4 atomes de carbone.

Avantageusement, ces composés peuvent être l'éthylène glycol ou la glycérine de formules respectives suivantes :

15



En particulier, l'élément platinoïde selon l'invention peut être le palladium.

- 20 La quantité réductrice d'agent réducteur nécessaire pour réduire le ou les éléments platinoïdes à leur degré d'oxydation 0 peut être choisie par l'homme du métier, par des essais expérimentaux simples (la réduction à l'état d'oxydation 0 pouvant se
- 25 matérialiser visuellement par une précipitation du ou

des éléments platinoïdes).

Selon l'invention, la solution aqueuse acide peut être une solution nitrique (soit, en d'autres termes, une solution aqueuse d'acide
5 nitrique).

Dans ce cas de figure, l'utilisation d'alcools spécifiques tels que définis ci-dessus contribue à éviter, en plus, les réactions de dénitrification fortement exothermiques de la solution
10 nitrique, lesquelles sont classiquement engendrées par la présence dans une solution nitrique de glucides réducteurs (comme le saccharose).

Selon l'invention, la solution nitrique destinée à être traitée selon le procédé de l'invention
15 peut être un raffinat (ou solution aqueuse) issu de procédés de traitement de combustibles nucléaires irradiés, lequel procédé comprend classiquement:

-une étape de dissolution dans une solution aqueuse d'acide nitrique très concentrée d'un
20 combustible usé, moyennant quoi l'on obtient une solution aqueuse nitrique comprenant de l'uranium, du plutonium, des produits de fission (tels que des éléments lanthanides, de l'yttrium, un ou plusieurs éléments platinoïdes), des actinides mineurs (tels que
25 l'américium et le curium), des produits de corrosion;

-une étape de coextraction de l'uranium et du plutonium de ladite solution aqueuse au moyen d'une phase organique extractante, à l'issue de laquelle il subsiste une phase organique comprenant l'uranium et le
30 plutonium et une phase aqueuse correspondant au raffinat susmentionné comprenant, outre le ou les

éléments platinoïdes susmentionnés (tel que palladium, le ruthénium, le rhodium), deux actinides mineurs, à savoir l'américium et le curium, des lanthanides comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'euporium, des produits de fission autres que les lanthanides et les platinoïdes comme le molybdène, le zirconium, le rubidium et l'yttrium, ainsi que des produits de corrosion comme le fer et le chrome.

La solution aqueuse d'acide nitrique peut être une solution aqueuse à forte acidité nitrique, typiquement de 2 à 5 M.

Une fois l'étape d'ajout d'un agent réducteur mise en œuvre, le procédé de l'invention comprend une étape de séparation dudit élément platinoïde ainsi réduit de ladite solution aqueuse acide, cette étape pouvant être réalisée, par exemple, par une simple filtration, une opération de décantation ou une opération de centrifugation.

La solution ainsi obtenue débarrassée de tout ou partie des éléments platinoïdes peut être ensuite utilisée en vue d'être vitrifiée par un processus classique de vitrification.

L'invention va maintenant être décrite par rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 illustre l'évolution de la quantité de palladium C1 (en g/L) en fonction de la quantité ajoutée d'alcool benzylique B1 (en g) après 16 heures de réaction, dans le cadre de l'exemple 1 ci-

dessous.

La figure 2 illustre l'évolution de la quantité de cérium C2 (en g/L) en fonction de la quantité ajoutée d'alcool benzylique B2 (en g) après 16 heures de réaction, dans le cadre de l'exemple 1 ci-dessous.

La figure 3 illustre la concentration des ions métalliques (palladium et cérium) restés en solution C3 (en g/L) après chauffage à 150°C pendant 16 heures pour les différents alcools testés dans l'exemple 2.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

Le présent exemple a pour but l'étude de la séparation palladium/cérium en solution nitrique mettant en œuvre l'utilisation de l'alcool benzylique.

Dans cet exemple, on utilise du chlorure de palladium ($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$) et du nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), le palladium étant un élément platinoïde et le cérium étant un des produits de fission présents dans les raffinats et considéré comme représentatif de tous les lanthanides.

Pour chacun des tests de cet exemple, on utilise 10 mL d'une solution d'acide nitrique à 1 mol/L dans laquelle on ajoute 71 mg de chlorure de palladium et 87 mg de nitrate de cérium soit 0,2 mmol de palladium et 0,2 mmol de cérium. Après ajout de la quantité voulue d'alcool benzylique, les solutions sont placées dans des bombes de digestion Parr et chauffées à une température voulue pendant 16 heures.

Différentes séries de tests sont effectuées

avec des quantités variables d'alcool benzylique à une température donnée :

-une série de tests à 150°C avec des quantités d'alcool benzylique respectives de 0 ; 0,35 ;
5 0,4 ; 0,5 et 0,7 g;

-une série de tests à 180°C avec des quantités d'alcool benzylique respectives de 0 ; 0,35 ;
0,4 ; 0,5 et 0,7 g.

Pour chacune de ces séries, il a été
10 procédé respectivement à la mesure (par ICP-AES) de la quantité de palladium et de la quantité de cérium après 16 heures de réaction, les résultats de ces mesures étant reportés respectivement sur les figures suivantes:

15 -la figure 1 illustrant l'évolution de la quantité de palladium C1 (en g/L) en fonction de la quantité ajoutée d'alcool benzylique B1 (en g) après 16 heures de réaction;

-la figure 2 illustrant l'évolution de la
20 quantité de cérium C2 (en g/L) en fonction de la quantité ajoutée d'alcool benzylique B2 (en g) après 16 heures de réaction.

Comme on peut le constater sur ces figures, une température de 180°C permet de précipiter tout le
25 palladium pour des quantités d'alcool benzylique à partir de 0,3 g et aussi une quantité non négligeable de cérium, tandis qu'une température de 150°C permet de précipiter tout le palladium à partir d'alcool benzylique à partir de 0,3 g tant en permettant une
30 précipitation du cérium en des quantités moindres qu'à 180°C.

Il a également été constaté que le palladium précipite sous forme de particules d'une centaine de nanomètres de diamètre au sein d'une matrice organique constituée d'un polymère aromatique
5 issu de la polycondensation de l'alcool benzylique et de ses produits d'oxydation. La formation de cette matrice facilite grandement la séparation entre la solution contenant le cérium et le palladium ayant précipité. Par ailleurs, on ne constate pas de
10 surpression sensible dans le réacteur en fin de réaction, ce qui atteste de l'absence de dénitrification ou, à tout le moins, d'un phénomène de dénitrification très limitée, ce qui prouve l'aspect sécuritaire du procédé de l'invention.

15

EXEMPLE 2

Le présent exemple a pour but l'étude de la séparation palladium/cérium en solution nitrique mettant en œuvre l'utilisation de différents alcools :
20 l'alcool benzylique (partie b de la figure 3), l'alcool 4-méthoxybenzylique (partie c de la figure 3), la glycérine (partie d de la figure 3), le 1-phényl-1-éthanol (partie e de la figure 3), l'éthylèneglycol (partie f de la figure 3), l'alcool cinnamylique
25 (partie g de la figure 3), l'alcool 4-hydroxybenzylique (partie h de la figure 3) et le cyclohexanol (partie i de la figure 3). Un test a été effectué sans alcool (partie a de la figure 3).

Dans cet exemple, on utilise du chlorure de
30 palladium ($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$) et du nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), le palladium étant un élément platinoïde et

le cérium étant un des produits de fission présents dans les raffinats et considéré comme représentatif de tous les lanthanides.

Pour chacun des tests de cet exemple, on
5 utilise 10 mL d'une solution d'acide nitrique à 1 mol/L dans laquelle on ajoute 71 mg de chlorure de palladium et 87 mg de nitrate de cérium soit 0,2 mmol de palladium et 0,2 mmol de cérium. Après ajout de la quantité voulue d'alcool (ici, 4,8 mmol), les solutions
10 sont placées dans des bombes de digestion Parr et chauffées à une température de 150°C pendant 16 heures.

La figure 3 illustre la concentration des ions métalliques (palladium et cérium) restés en solution (en g/L) après chauffage à 150°C pendant 16
15 heures pour les différents alcools testés susmentionnés.

Comme il ressort de cette figure, tous les alcools testés présentent une bonne sélectivité vis-à-vis du palladium.

20

EXEMPLE 3

Afin de se rapprocher le plus possible d'un système rencontré dans le traitement des effluents aqueux issus du retraitement des combustibles usés, il
25 a été procédé à des essais de précipitation sélective du palladium sur une solution modèle d'acide nitrique (1,5 M) correspondant à la composition décrite dans le tableau ci-dessous et une charge totale en nitrates de 3,5 mol/L.

30

Oxyde utilisé	Concentration en oxyde (g/L)	Elément métallique	Concentration en élément métallique (g/L)
Na ₂ O	18,739	Na	13,90
Al ₂ O ₃	7,378	Al	3,90
ZnO	0,209	Zn	0,17
ZrO ₂	9,479	Zr	7,02
TeO ₂	1,272	Te	1,02
Cs ₂ O	5,757	Cs	5,43
SrO	1,703	Sr	1,44
BaO	3,632	Ba	3,25
SnO ₂	0,128	Sn	0,10
Cr ₂ O ₃	0,222	Cr	0,15
Fe ₂ O ₃	1,698	Fe	1,19
MnO ₂	1,997	Mn	1,26
La ₂ O ₃	6,444	La	5,49
Nd ₂ O ₃	14,878	Nd	12,75
Ce ₂ O ₃	5,195	Ce	4,44
Pr ₂ O ₃	2,821	Pr	2,41
MoO ₃	9,413	Mo	6,27
P ₂ O ₅	0,925	P	0,40
-	-	Pd	2,98
Total	91,89		70,61

Pour réaliser les essais, 10 mL de la solution ont été utilisés. Après ajout de 500 mg d'alcool benzylique, la solution a été placée dans une bombe de digestion Parr et chauffée à 150°C pendant 16 heures. Cette manipulation a été réalisée 4 fois pour pallier d'éventuelles erreurs expérimentales.

Les quantités de palladium et de cérium présentes dans la solution en fin d'essai ont été mesurées par ICP-AES (c'est-à-dire par spectroscopie d'émission atomique). Les résultats moyens calculés sur
5 la base de 4 essais sont les suivants :

*Palladium 0,05 g/L

*Cérium 4,09 g/L

10 Comme il ressort de ces résultats, le palladium a été presque totalement éliminé, alors que le cérium subsiste très largement dans la solution.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération d'au moins un élément platinoïde contenu dans une solution aqueuse acide comprenant d'autres éléments chimiques que ledit élément platinoïde, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape de mise en contact de ladite solution aqueuse acide avec une quantité réductrice d'un agent réducteur qui est un composé alcoolique non soufré et non glucidique choisi parmi les alcools cycliques, éventuellement aromatiques, et les polyols aliphatiques, moyennant quoi ledit élément platinoïde est réduit à son degré d'oxydation 0 ;
- une étape de séparation dudit élément platinoïde ainsi réduit de ladite solution aqueuse acide.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les alcools cycliques, éventuellement aromatiques sont des composés hydrocarbonés cycliques, éventuellement aromatiques, comprenant au moins un cycle porteur directement d'au moins un groupe hydroxyle.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les composés hydrocarbonés cycliques, éventuellement aromatiques, comprenant au moins un cycle porteur directement d'au moins un groupe hydroxyle, sont des composés alicycliques et monocycliques comprenant de 4 à 10 atomes de carbone,

porteur d'au moins un groupe hydroxyle.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le composé alicyclique et monocyclique est le
5 cyclohexanol.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les alcools cycliques, éventuellement aromatiques sont des composés hydrocarbonés cycliques,
10 éventuellement aromatiques, dont le cycle est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, porteur d'au moins un groupe hydroxyle.

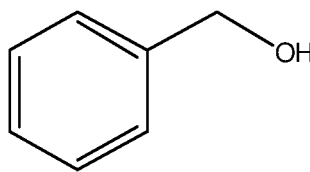
15 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel lesdits composés sont des composés aromatiques monocycliques, dont le cycle est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, porteur d'au moins un groupe hydroxyle et
20 dont le cycle est également éventuellement porteur d'un ou plusieurs groupes autres que le groupe hydrocarboné susmentionné, tels que des groupes alcoxy, -OH.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel lesdits composés sont des composés phényliques,
25 dont le groupe phényle est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre de 1 à 4 atomes de carbone, lequel groupe hydrocarboné est porteur d'au moins un groupe
30 hydroxyle, lequel groupe phényle peut être également porteur d'un ou plusieurs groupes autres que le groupe

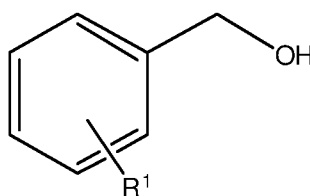
hydrocarboné susmentionné.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel lesdits composés sont des composés phényles, dont le groupe phényle est porteur d'un groupe $-\text{CH}_2-\text{OH}$ et éventuellement d'au moins un groupe choisi parmi les groupes alcoxy ou $-\text{OH}$.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel un tel composé correspond à l'alcool benzylique de formule suivante :



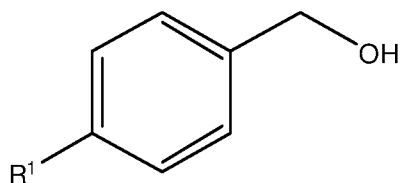
10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel un tel composé correspond à un dérivé d'alcool benzylique de formule suivante :



dans laquelle R^1 est un groupe alcoxy ou un groupe hydroxyle.

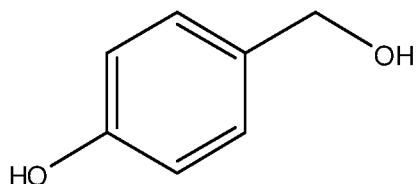
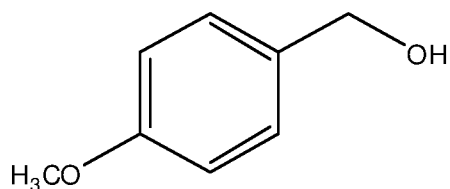
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel R^1 est situé en position ortho, méta ou para par rapport au groupe $-\text{CH}_2-\text{OH}$.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel R_1 est situé en position para par rapport au groupe $-\text{CH}_2\text{-OH}$, auquel cas le composé répond à la formule suivante :



R^1 étant tel que défini à la revendication 10.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel un tel composé est choisi parmi l'alcool 4-méthoxybenzylique ou l'alcool 4-hydroxybenzylique, lesquels correspondent respectivement aux formules suivantes :



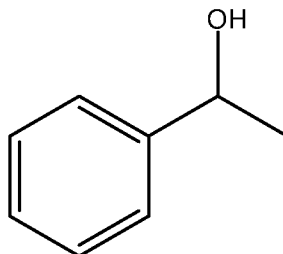
15

14. Procédé selon la revendication 7, lequel lesdits composés sont des composés phényles, dont le groupe phényle est porteur d'un groupe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ et éventuellement d'au moins un groupe choisi parmi les groupes alcoxy ou $-\text{OH}$.

20

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel un tel composé correspond à un composé de formule suivante :

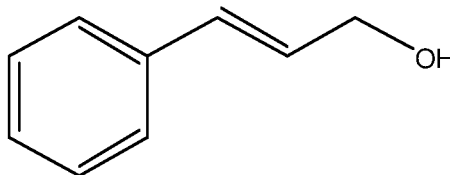
5



16. Procédé selon la revendication 7, dans lequel de tels composés sont des composés phényles, dont le groupe phényle est porteur d'au moins un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, insaturé pouvant comprendre de 2 à 4 atomes de carbone.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel de tels composés sont des composés phényles, dont le groupe phényle est porteur d'un groupe $-CH=CH-CH_2-OH$.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel un tel composé est l'alcool cinnamylique de formule suivante :



25

19. Procédé selon la revendication 1, dans

lequel les polyols aliphatiques comprennent de 2 à 4 atomes de carbone.

20. Procédé selon la revendication 19, dans
5 lequel un tel composé est l'éthylène glycol.

21. Procédé selon la revendication 19, dans lequel un tel composé est la glycérine.

10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément platinoïde est le palladium.

23. Procédé selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes, dans lequel la solution aqueuse acide est une solution nitrique.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel la solution nitrique est un raffinat issu de
20 procédés de traitement de combustibles nucléaires irradiés.

1 / 2

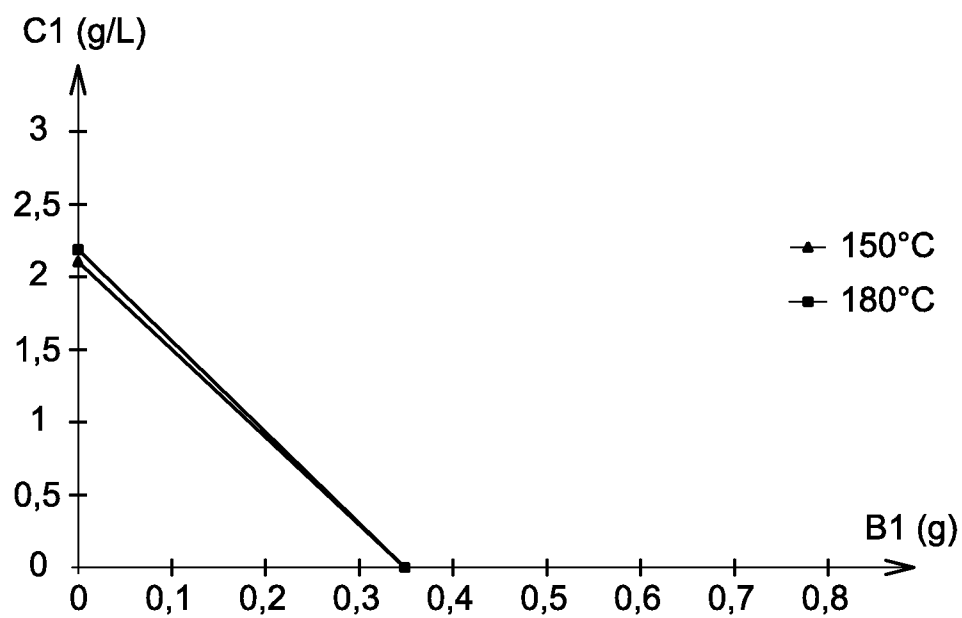


FIG. 1

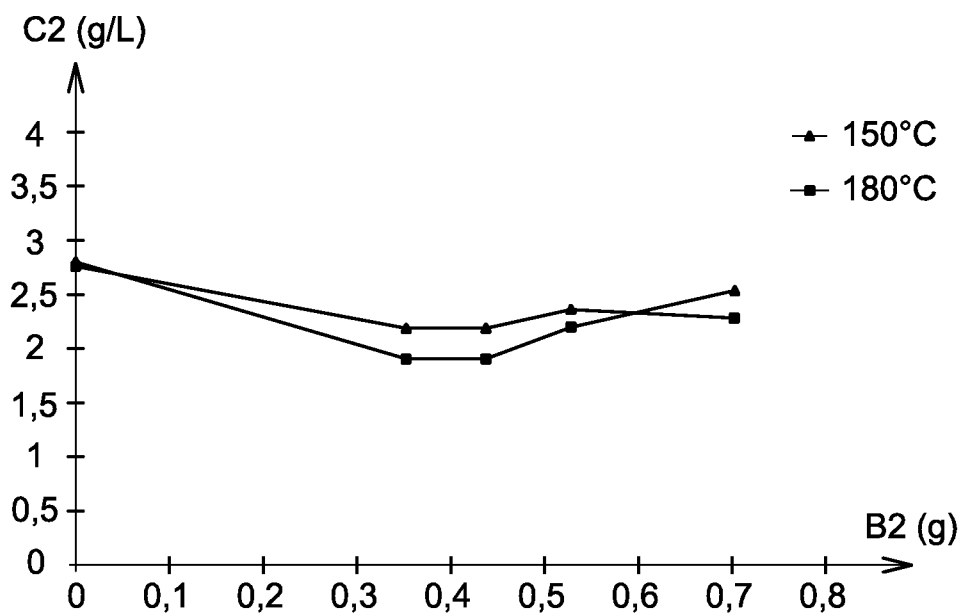


FIG. 2

2 / 2

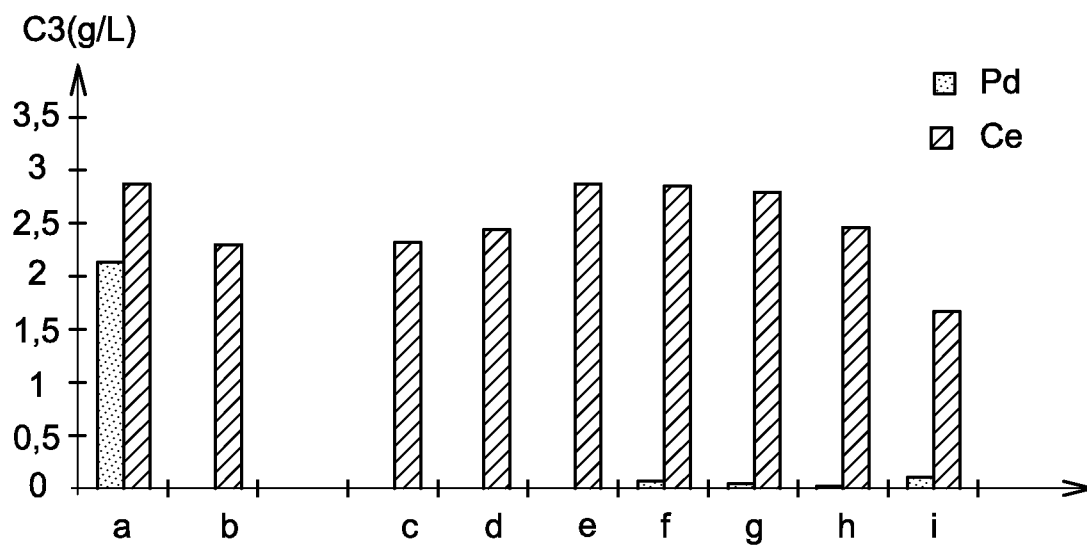


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C22B61/00 G21F9/06 C01G55/00 C22B3/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B G21F C01G C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 290 967 A (CAMPBELL DAVID O ET AL) 22 September 1981 (1981-09-22) cited in the application the whole document -----	1-24
A	GB 2 113 252 A (PERRIN ROBERT HENRY) 3 August 1983 (1983-08-03) the whole document -----	1-24
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 April 2012	Date of mailing of the international search report 04/05/2012	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Besana, Sonia	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051435

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4290967	A	22-09-1981	NONE	

GB 2113252	A	03-08-1983	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/051435

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22B61/00 G21F9/06 C01G55/00 C22B3/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22B G21F C01G C02F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 290 967 A (CAMPBELL DAVID O ET AL) 22 septembre 1981 (1981-09-22) cité dans la demande le document en entier -----	1-24
A	GB 2 113 252 A (PERRIN ROBERT HENRY) 3 août 1983 (1983-08-03) le document en entier -----	1-24
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
18 avril 2012	04/05/2012	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Besana, Sonia

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/051435

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4290967	A	22-09-1981	AUCUN	

GB 2113252	A	03-08-1983	AUCUN	
