

(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
09 juin 2022 (09.06.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/117948 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C22B 3/38 (2006.01) C22B 60/02 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01) C22B 3/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2021/052151

(22) Date de dépôt international :

30 novembre 2021 (30.11.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2012536 02 décembre 2020 (02.12.2020) FR

(71) **Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR] ; Bât le Ponant, 25 rue Leblanc, 75015 PARIS (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel-Ange, 75794 PARIS Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE MONTPELLIER** [FR/FR] ; 163 rue Auguste Broussonnet, 34090 MONTPELLIER (FR). **ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER** [FR/FR] ; 240 avenue du Professeur Emile Jeanbrau, 34090 MONTPELLIER (FR).

(72) **Inventeurs : MOSSAND, Guillaume** ; 70, rue Anatole France, 30133 LES ANGLÉS (FR). **PELLET-ROSTAIN, Stéphane** ; 200 avenue André Ampère, 34170 CASTELNAU-LE-LEZ (FR). **REY, Julien** ; Les Condamines, 84120 PERTUIS (FR). **DOURDAIN, Sandrine** ; 74 rue Francis Robert, 30630 VERFEUIL (FR). **ARRA-CHART, Guilhem** ; 619 route de St Geniès, 30126 SAINT-LAURENT-DES-ARBRES (FR).

(74) **Mandataire : AHNER, Philippe** ; BREVALEX, 95, rue d'Amsterdam, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) **Title:** METHOD FOR SELECTIVELY RECOVERING RARE EARTH METALS AND URANIUM(VI) FROM AN AQUEOUS SOLUTION OF PHOSPHORIC ACID

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DES TERRES RARES ET DE L'URANIUM(VI) D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE PHOSPHORIQUE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for recovering rare earth metals and uranium(VI) present in an aqueous phosphoric acid solution by liquid-liquid extraction that enables not only highly efficient co-extraction of the rare earth metals and the uranium(VI) from this aqueous solution but also subsequent selective recovery of the rare earth metals and of the uranium(VI). Applications: treatment of aqueous solutions from the leaching of natural phosphates by sulfuric acid in order to utilize the rare earth metals and uranium(VI) present in these aqueous solutions.

(57) **Abrégé :** L'invention se rapporte à un procédé de récupération des terres rares et de l'uranium(VI) présents dans une solution aqueuse d'acide phosphorique par extraction liquide-liquide qui permet, non seulement de co-extraire très efficacement les terres rares et l'uranium(VI) de cette solution aqueuse, mais aussi de récupérer ensuite sélectivement les terres rares d'une part, et l'uranium(VI) d'autre part. Applications : traitement de solutions aqueuses issues de la lixiviation de phosphates naturels par l'acide sulfurique en vue de valoriser les terres rares et l'uranium(VI) présents dans ces solutions aqueuses.



WO 2022/117948 A1

PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DES TERRES RARES ET DE L'URANIUM(VI) D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Description

5 **Domaine technique**

L'invention se rapporte au domaine de l'extraction minière.

Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à un procédé de récupération des terres rares et de l'uranium(VI) présents dans une solution aqueuse d'acide phosphorique par extraction liquide-liquide qui permet, non seulement de co-extraire très efficacement
10 les terres rares et l'uranium(VI) de cette solution aqueuse, mais aussi de récupérer ensuite sélectivement les terres rares d'une part, et l'uranium(VI) d'autre part.

L'invention trouve notamment application dans le traitement de solutions aqueuses issues de la lixiviation de phosphates naturels par l'acide sulfurique en vue de valoriser les terres rares et l'uranium(VI) présents dans ces solutions aqueuses.

15 **État de la technique antérieure**

Les terres rares regroupent des métaux qui se caractérisent par des propriétés voisines, à savoir le scandium (Sc), l'yttrium (Y) ainsi que l'ensemble des lanthanides, ces derniers correspondant aux 15 éléments chimiques répertoriés dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev qui ont un numéro atomique allant de 57 pour le lanthane
20 (La) à 71 pour le lutécium (Lu).

Les propriétés voisines des terres rares sont liées à leur configuration électronique particulière et, notamment, à leur sous-couche électronique 4f non saturée qui leur confère des propriétés chimiques, structurales et physiques uniques. Ces propriétés sont mises à profit dans des applications industrielles aussi variées que sophistiquées :
25 métallurgie, catalyse, verre, optique, céramique, luminescence, magnétisme, électronique, etc.

Les terres rares font, par conséquent, partie des métaux dits « technologiques » dont l'approvisionnement est stratégique, mais également menacé sous l'effet de la croissance de la demande mondiale en ces métaux particuliers.

Contrairement à ce que laisse à penser leur appellation, les terres rares sont largement répandues dans la nature. Elles sont, en effet, présentes dans de nombreux minerais naturels et, notamment, dans les phosphates naturels (ou minerais de phosphate) qui sont exploités pour la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés à hauteur d'une centaine à plusieurs milliers de ppm.

En plus de contenir des terres rares valorisables, les phosphates naturels contiennent de l'uranium(VI) de l'ordre d'une dizaine à quelques centaines de ppm. Le potentiel de récupération de l'uranium contenu dans ces minerais de phosphate est de 14 000 t/an, ce qui représente une source d'approvisionnement en uranium non négligeable.

Le traitement des phosphates naturels en vue de la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés commence par une attaque acide, ou lixiviation, de ces phosphates, préalablement concassés et broyés, par un acide, lequel est le plus souvent l'acide sulfurique qui transforme le phosphate tricalcique en acide phosphorique H_3PO_4 , à 30% d'anhydride de phosphate P_2O_5 , ainsi qu'en sulfate de calcium insoluble (gypse).

Cette attaque acide solubilise, partiellement ou totalement, les métaux présents dans les phosphates naturels, dont les terres rares et l'uranium, qui se retrouvent donc dans la solution aqueuse d'acide phosphorique. De même, un grand nombre d'autres métaux se retrouvent également solubilisés, tels que le fer, le vanadium, le molybdène, l'aluminium, etc.

L'un des moyens de récupérer un ou des éléments métalliques d'intérêt présents dans une solution aqueuse acide consiste à soumettre cette solution aqueuse, après filtration et concentration, à un traitement hydrométallurgique basé sur la technique d'extraction liquide-liquide. Cette technique consiste à mettre la solution aqueuse en contact avec une solution organique, aussi appelée solvant, comprenant un ou plusieurs extractants dans un diluant, pour obtenir un transfert de l'élément ou des éléments d'intérêt dans la solution organique, une telle extraction devant être, de préférence,

simultanément performante et sélective vis-à-vis des autres métaux présents dans la solution aqueuse. Puis, l'élément ou les éléments d'intérêt sont ensuite désextraits de la solution organique par un mécanisme inverse.

Compte-tenu du caractère stratégique que présentent non seulement l'approvisionnement des terres rares mais aussi celui de l'uranium, il serait souhaitable de disposer d'un procédé industrialisable qui permette de récupérer très efficacement à la fois les terres rares et l'uranium présents dans une solution aqueuse d'acide phosphorique résultant de la lixiviation de phosphates naturels par l'acide sulfurique et ce, avec non seulement une bonne sélectivité vis-à-vis des autres métaux présents dans ce type de solution mais également une bonne sélectivité terres rares/uranium puisque les terres rares et l'uranium n'ont pas les mêmes destinations industrielles.

De récentes études concernant la valorisation de l'uranium issu des filières de production d'acide phosphorique ont permis de réaliser des avancées majeures par le biais du développement de composés bifonctionnels, comprenant à la fois une fonction amide et une fonction acide phosphonique ou phosphonate. Parmi ces composés, qui sont décrits dans la demande internationale PCT WO-A-2013/167516, ci-après référence [1], se trouve notamment le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)nonylphosphonate de butyle, ou DEHCNPB, qui a montré d'excellentes propriétés pour l'extraction de l'uranium(VI) à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique avec un coefficient de distribution de l'uranium(VI) et une sélectivité vis-à-vis du fer élevés.

Certains composés bifonctionnels décrits dans la référence [1] ont, par ailleurs, été étudiés en mélange avec un tensioactif tel que le di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium, ou AOT, pour l'extraction des terres rares d'une solution aqueuse d'acide phosphorique. Il a été montré dans la demande internationale PCT WO-A-2018/051026, ci-après référence [2], qu'un tel mélange permet d'extraire très efficacement les terres rares, lourdes et légères, d'une solution aqueuse d'acide phosphorique comprenant des terres rares et du fer – du fait de l'existence d'un effet synergique entre les composés bifonctionnels et le tensioactif – et ce, avec une excellente sélectivité vis-à-vis du fer.

Or, dans le cadre de leurs travaux, les Inventeurs ont constaté, d'une part, que l'effet synergique et la sélectivité vis-à-vis du fer qui sont rapportés dans la référence [2]

pour l'extraction des terres rares par les mélanges décrits dans cette référence sont totalement conservés lorsque la solution aqueuse d'acide phosphorique dont sont extraites ces terres rares comprend de plus de l'uranium(VI), et, d'autre part, que l'extraction de l'uranium(VI) d'une solution aqueuse d'acide phosphorique par les
5 mélanges décrits dans la référence [2] est quantitative tout en étant sélective vis-à-vis du fer.

Ils ont, en outre, constaté qu'il est possible, une fois les terres rares et l'uranium(VI) co-extraits de ladite solution aqueuse d'acide phosphorique par lesdits mélanges, de les désextraire sélectivement de cette solution en sorte qu'il est possible de
10 récupérer séparément les terres rares d'une part, et l'uranium(VI) d'autre part.

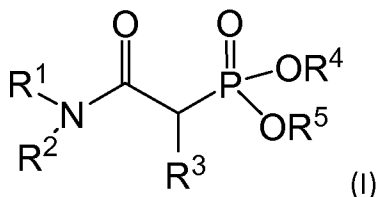
Et c'est sur ces constations expérimentales qu'est basée la présente invention.

Exposé de l'invention

L'invention a donc pour objet un procédé de récupération des terres rares et de l'uranium(VI) présents dans une solution aqueuse A1 d'acide phosphorique, qui
15 comprend :

a) une co-extraction des terres rares et de l'uranium(VI) de la solution aqueuse A1 par au moins une mise en contact de la solution aqueuse A1 avec une solution organique non miscible à l'eau, qui comprend un extractant dans un diluant organique, suivie d'une séparation de la solution aqueuse A1 de la solution organique, l'extractant de la solution
20 organique comprenant :

– un composé de formule (I) ci-après :



dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;

R^3 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, monocyclique, comprenant de 3 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

— un tensioactif anionique ou zwitterionique ; puis

b) une séparation des terres rares de l'uranium(VI) présents dans la solution organique issue de a), cette séparation comprenant :

— soit une dés extraction des terres rares de la phase organique issue de l'étape a) suivie d'une dés extraction de l'uranium(VI) de la phase organique issue de la dés extraction des terres rares ;

— soit une dés extraction de l'uranium(VI) de la phase organique issue de l'étape a) suivie d'une dés extraction des terres rares de la phase organique issue de la dés extraction de l'uranium(VI).

Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « *groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone* », tout groupe alkyle qui comprend au total 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone et qui présente une chaîne linéaire ou à une ou plusieurs ramifications.

De manière analogue, on entend :

— par « *groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone* », tout groupe alkyle qui comprend au total 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone et qui présente une chaîne linéaire ou à une ou plusieurs ramifications ; et

— par « *groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone* », tout groupe alkyle qui comprend au total 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et qui présente une chaîne linéaire ou à une ou plusieurs ramifications.

On entend par « *groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, monocyclique, comprenant de 3 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes* », tout groupe hydrocarboné cyclique qui ne comprend qu'un seul cycle et dont le cycle comprend 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone. Ce cycle peut être saturé ou, au contraire, comporter une ou plusieurs doubles ou triples liaisons, et peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes ou être substitué par un ou plusieurs hétéroatomes ou par un ou plusieurs substituants comprenant un hétéroatome, ce ou ces hétéroatomes étant typiquement N, O ou S. Ainsi, ce groupe peut notamment être un groupe cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle (par exemple, un groupe cyclopropane, cyclopentane, cyclohexane, cyclopropényle, cyclopentényle ou cyclohexényle), un groupe hétéro-cyclique saturé (par exemple, un groupe tétrahydrofuryle, tétrahydrothiophényle, pyrrolidinyle ou pipéridinyle), un groupe hétérocyclique insaturé mais non aromatique (par exemple, pyrrolinyle ou pyridinyle), un groupe aromatique ou encore un groupe hétéroaromatique.

À cet égard, on précise qu'on entend par « *groupe aromatique* », tout groupe dont le cycle répond à la règle d'aromaticité de Hückel et présente donc un nombre d'électrons π délocalisés égal à $4n + 2$ (par exemple, un groupe phényle ou tolyle), tandis que par « *groupe hétéroaromatique* », on entend tout groupe aromatique tel qu'il vient d'être défini mais dont le cycle comprend un ou plusieurs hétéroatomes, cet hétéroatome ou ces hétéroatomes étant typiquement choisis parmi les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre (par exemple, un groupe furyle, thiophényle ou pyrrolyle).

Par ailleurs, les termes « *solution aqueuse* » et « *phase aqueuse* » sont équivalents et interchangeables tout comme les termes « *solution organique* » et « *phase organique* » sont équivalents et interchangeables.

Conformément à l'invention, dans la formule (I) ci-avant, on préfère que R^1 et R^2 , identiques ou différents, soient un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone.

Plus encore, on préfère que R^1 et R^2 soient identiques entre eux et soient un groupe alkyle ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, le groupe 2-éthylhexyle étant tout particulièrement préféré.

Par ailleurs, dans la formule (I) ci-avant, R³ est avantageusement un groupe alkyle linéaire, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe aromatique monocyclique à 6 chaînons, de préférence un groupe phényle ou *ortho*-, *mé*ta- ou *para*-tolyle.

Plus encore, on préfère que R³ soit un groupe méthyle, *n*-octyle ou phényle.

5 Enfin, dans la formule (I) ci-avant, R⁴ est, de préférence, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone et, mieux encore, de 2 à 4 atomes de carbone tel qu'un groupe éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle ou *tert*-butyle, les groupes éthyle et *n*-butyle étant tout particulièrement préférés, tandis que R⁵ est préférentiellement un atome d'hydrogène.

10 Des composés de formule (I) ci-avant qui présentent ces caractéristiques sont notamment :

 – le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)éthylphosphonate d'éthyle, noté DEHCEPE, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe 2-éthylhexyle, R³ est un groupe méthyle, R⁴ est un groupe éthyle et R⁵ est un atome
15 d'hydrogène ;

 – le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)nonylphosphonate d'éthyle, noté DEHCNPE, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe 2-éthylhexyle, R³ est un groupe *n*-octyle, R⁴ est un groupe éthyle et R⁵ est un atome d'hydrogène ;

20 – le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)nonylphosphonate de butyle, noté DEHCNPB, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe 2-éthylhexyle, R³ est un groupe *n*-octyle, R⁴ est un groupe *n*-butyle et R⁵ est un atome d'hydrogène ;

 – le 1-(*N,N*-dioctylcarbamoyl)nonylphosphonate de butyle, noté DOCNPB, qui
25 répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹, R² et R³ sont un groupe *n*-octyle, R⁴ est un groupe *n*-butyle et R⁵ est un atome d'hydrogène ; et

 – le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)benzylphosphonate d'éthyle, noté DEHCPBE, qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe

2-éthylhexyle, R³ est un groupe phényle, R⁴ est un groupe éthyle et R⁵ est un atome d'hydrogène.

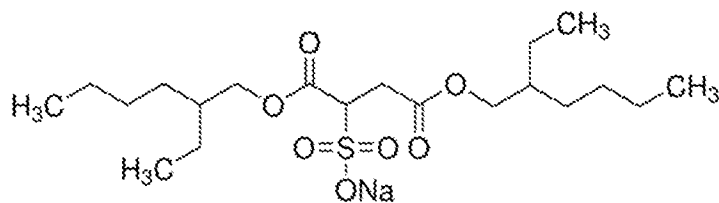
Parmi ces composés, on préfère tout particulièrement le DEHCNPB.

Comme précédemment indiqué, le tensioactif peut être choisi parmi les tensioactifs cationiques ou zwitterioniques (aussi dits amphotères) pour autant qu'il permette de former une microémulsion dans une solution organique non miscible à l'eau, c'est-à-dire une dispersion eau-dans-huile qui est isotropique et thermodynamiquement stable.

Pour le choix d'un tel tensioactif, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages « Chemistry and Technology of Surfactants » (Richard J. Farn, 2006 Blackwell Publishing Ltd, ISBN-13: 978-14051-2696-0) et « Self-Organized Surfactant Structures » (Tharwat F. Tadros, 2011, John Wiley & Sons, ISBN: 978-3-527-63265-7), ci-après références [3] et [4].

De préférence, le tensioactif est un tensioactif anionique, c'est-à-dire un tensioactif qui se dissocie en solution aqueuse en un cation amphiphile et un anion, auquel cas il peut notamment être choisi parmi les sels (de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, d'ammonium, ...) d'alkylsulfates, d'alkylaryléthersulfates, d'alkyléthersulfates, d'alkylaryléthersulfates, d'alkyléthercarboxylates, d'alkylaryléther-carboxylates, d'alkylsulfosuccinates, d'alkylarylsulfosuccinates, de sulfonates de paraffine, d'alkylisothionates, d'alkylsarcosinates, le(s) groupe(s) alkyle(s) de ces composés comprenant, de préférence, de 6 à 24 atomes de carbone et, mieux encore, de 6 à 12 atomes de carbone, et le(s) groupe(s) aryle(s) de ces composés étant, de préférence, un (des) groupe(s) phényle(s).

Conformément à l'invention, le tensioactif est, de préférence, un sel d'un dialkyl(C₆-C₁₂)sulfosuccinate tel qu'un sel, par exemple d'un métal alcalin (Na, K, ...), de di(*n*-hexyl)sulfosuccinate, de di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate, de di(*n*-octyl)sulfosuccinate (encore appelé docusate), de di(*i*-octyl)sulfosuccinate ou de di(*n*-décyl)sulfosuccinate, les sels de di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate et, en particulier, le sel de sodium de di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate, encore appelé AOT et dont la formule est rappelée ci-après, étant tout particulièrement préférés.



Par ailleurs, l'extractant présente préférentiellement un rapport molaire du composé de formule (I) au tensioactif allant de 20/80 à 80/20 et, mieux encore, de 40/60 à 60/40, un rapport molaire de 60/40 étant tout particulièrement préféré dans le cas d'un extractant comprenant du DEHCNPB en tant que composé de formule (I) et de l'AOT en tant que tensioactif puisqu'il conduit à un effet synergique maximal dans l'extraction des terres rares et de l'uranium(VI) d'une solution aqueuse d'acide phosphorique.

Conformément à l'invention, le diluant organique que comprend la solution organique utilisée à l'étape a) peut être tout hydrocarbure aliphatique ou aromatique ou tout mélange d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, pour autant que l'hydrocarbure ou le mélange d'hydrocarbures ne soit pas miscible à l'eau. Ainsi, il peut notamment s'agir de *n*-octane, d'*iso*-octane, de *n*-décane, de *n*-dodécane, de tétrapropylène hydrogéné, d'isoparaffines telles que celles commercialisées sous la dénomination commerciale Isane (Isane™ IP-175, Isane™ IP-185, etc.), ou bien de toluène.

Par ailleurs, la solution organique utilisée à l'étape a) comprend, de préférence, de 0,005 mol/L à 1 mol/L et, mieux encore, de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'extractant.

Conformément à l'invention, la dés extraction des terres rares de la solution organique issue de l'étape a) ou de la solution organique issue de la dés extraction de l'uranium(VI) comprend, de préférence, au moins une mise en contact de cette solution organique avec une solution aqueuse A2 suivie d'une séparation de la solution organique de la solution aqueuse, la solution aqueuse A2 comprenant au moins composé choisi parmi :

- l'acide oxalique et les sels de celui-ci tels que les oxalates de sodium, de potassium ou d'ammonium ;

- les acides aminopolycarboxyliques tels que l'acide nitrilotriacétique (ou NTA), l'acide éthylènediaminetétraacétique (ou EDTA), l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique

(ou DTPA) et les sels de ceux-ci tels que leurs sels de métaux alcalins, par exemple, de sodium ou de potassium ;

--- l'acide nitrilotriméthylphosphonique (ou NTMP) ;

— les acides hydroxamiques tels que l'acide acétohydroxamique ;

5 — les diglycolamides hydrophiles, c'est-à-dire les diglycolamides de formule : $R^{10}(R^{11})N-C(O)-CH_2-O-CH_2-C(O)-N(R^{12})R^{13}$ ou $R^{10}(R^{11})N-C(O)-CH_2-O-CH_2-COOH$ dans laquelle R^{10} , R^{11} , R^{12} et R^{13} , qui peuvent être identiques ou différents, sont typiquement des groupes alkyles et le nombre total d'atomes de carbone est au plus égal à 16 ; de tels diglycolamides hydrophiles sont, par exemple, le *N,N,N',N'*-tétraméthyldiglycolamide (ou TMDGA), le
10 *N,N,N',N'*-tétraéthyldiglycolamide (ou TEDGA), le *N,N,N',N'*-tétrapropyl-diglycolamide (ou TPDGA) et l'acide *N,N*-dipropyldiglycolamique (ou DPDGAc).

On préfère que la solution aqueuse A2 comprenne un oxalate, lequel est avantageusement un oxalate de sodium, de potassium ou d'ammonium et, mieux encore, de l'oxalate d'ammonium que l'on utilise, de préférence, à une concentration allant de 0,05
15 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 0,2 mol/L.

Quant à la dés extraction de l'uranium(VI) de la solution organique issue de l'étape a) ou de la solution organique issue de la dés extraction des terres rares, elle comprend, de préférence, au moins une mise en contact de cette solution organique avec une solution aqueuse A3 suivie d'une séparation de la solution organique de la solution aqueuse, la
20 solution aqueuse A3 comprenant un carbonate ou un mélange de carbonates.

Le ou les carbonates peuvent, notamment, être choisis parmi les carbonates de métaux alcalins et, notamment, parmi les carbonates de sodium et de potassium, les carbonates de métaux alcalino-terreux et, notamment, parmi les carbonates de calcium et de magnésium, ainsi que parmi les carbonates d'éléments non métalliques tels que le
25 carbonate d'ammonium.

On préfère que la solution aqueuse A3 comprenne du carbonate d'ammonium que l'on utilise, de préférence, à une concentration allant de 0,05 mol/L à 2 mol/L et, mieux encore, de 0,5 mol/L.

Comme précédemment indiqué, il est possible de dés extraire tout d'abord les
30 terres rares de la solution organique issue de l'étape a), puis de dés extraire

secondairement l'uranium(VI) de la solution organique issue de la dés-extraction des terres rares ou bien, à l'inverse, de dés-extraire tout d'abord l'uranium(VI) de la solution organique issue de l'étape a), puis de dés-extraire secondairement les terres rares de la solution organique issue de la dés-extraction de l'uranium(VI).

5 Toutefois, dans le cadre de l'invention, on préfère dés-extraire en premier lieu les terres rares de la solution organique issue de l'étape a), puis dés-extraire ensuite l'uranium(VI) de la solution organique issue de la dés-extraction des terres rares.

Conformément à l'invention, la solution aqueuse A1 est, de préférence, une solution issue de la lixiviation d'un phosphate naturel par l'acide sulfurique.

10 La concentration de l'acide phosphorique dans cette solution peut varier dans une large gamme et peut, notamment, aller de 1 mol/L à 8 mol/L d'acide phosphorique, la gamme de 5 mol/L à 8 mol/L étant particulièrement préférée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit.

15 Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

Exposé détaillé de modes de mise en œuvre particuliers

Les résultats expérimentaux qui sont rapportés dans les exemples ci-après ont été obtenus en utilisant des phases aqueuses acides comprenant deux terres rares légères, à savoir le lanthane (La) et le néodyme (Nd), trois terres rares lourdes, à savoir l'euprimum (Eu), le dysprosium (Dy) et l'ytterbium (Yb), de l'uranium (U) et du fer (Fe).

Les coefficients de distribution, les facteurs de séparation et les rendements de dés-extraction qui sont rapportés dans les exemples qui suivent, ont été déterminés conformément aux conventions du domaine de l'extraction liquide-liquide, à savoir que :

25 – le coefficient de distribution d'un élément métallique M, noté D_M , entre deux phases, respectivement organique et aqueuse, est déterminé par l'équation suivante :

$$D_M = \frac{[M]_{org,f}}{[M]_{aq,f}} = \frac{[M]_{aq,i} - [M]_{aq,f}}{[M]_{aq,f}}$$

dans laquelle :

$[M]_{\text{org},f}$ est la concentration de M dans la phase organique après extraction,

$[M]_{\text{aq},f}$ est la concentration de M dans la phase aqueuse après extraction, et

$[M]_{\text{aq},i}$ est la concentration de M dans la phase aqueuse avant extraction ;

- 5 – le facteur de séparation d'un élément métallique M1 vis-à-vis d'un élément métallique M2, noté $FS_{M1/M2}$, est déterminé par l'équation :

$$FS_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}}$$

dans laquelle :

D_{M1} est le coefficient de distribution de M1, et

- 10 D_{M2} est le coefficient de distribution de M2 ; tandis que

– le rendement de dés extraction d'un élément métallique M, noté R_M , est déterminé par l'équation suivante :

$$R_M = \frac{[M]_{\text{aq,désex},f}}{[M]_{\text{org,désex},i}} = \frac{[M]_{\text{aq,désex},f}}{[M]_{\text{org},f}} = \frac{[M]_{\text{aq,désex},f}}{[M]_{\text{aq},i} - [M]_{\text{aq},f}}$$

dans laquelle :

- 15 $[M]_{\text{aq,désex},f}$ est la concentration de M dans la phase aqueuse après dés extraction,

$[M]_{\text{org,désex},i}$ est la concentration de M dans la phase organique avant dés extraction,

et

$[M]_{\text{org},f}$, $[M]_{\text{aq},i}$ et $[M]_{\text{aq},f}$ ont la même signification que précédemment.

20 **EXEMPLE 1 : Co-extraction de l'uranium(VI) et des terres rares d'une solution aqueuse d'acide phosphorique par un mélange de DEHCNPB/AOT dans l'iso-octane**

Comme rapporté dans la référence [2], le mélange DEHCNPB/AOT a montré un synergisme d'extraction optimal des terres rares au ratio molaire 60/40.

- La conservation de ce synergisme optimal d'extraction des terres rares en présence d'uranium(VI) ainsi que la possibilité d'extraire quantitativement l'uranium(VI) par un mélange DEHCNPB/AOT ont été mises en évidence par des tests d'extraction qui ont été réalisés en utilisant :
- 25

– comme phases aqueuses : des solutions obtenues par dissolution de cinq sels de terres rares au degré d'oxydation (III) sous les formes respectives $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,

Nd(NO₃)₃, Eu(NO₃)₃, Dy(NO₃)₃ et Yb(NO₃)₃, à raison de 0,25 g/L de terre rare, de sel de fer au degré d'oxydation (III) sous forme de Fe(NO₃)₃, à raison de 2,5 g/L de Fe et, avec ou sans uranium(VI) issu d'une solution mère de nitrate d'uranyle UO₂(NO₃)₂ à 10 g/L dans de l'acide nitrique 4%, à raison de 0,25 g/L d'U, dans des solutions comprenant 5 mol/L ou
5 8 mol/L d'acide phosphorique dans de l'eau ultra pure (i.e. eau Milli-Q, de résistivité > 18 MΩ/cm à 25°C) ; et

– comme phases organiques : des solutions comprenant 0,1 mol/L d'un extractant dans de l'iso-octane, cet extractant étant constitué soit uniquement de DEHCNPB, soit uniquement d'AOT, soit d'un mélange de DEHCNPB et d'AOT au rapport
10 molaire de 60/40.

Les tests d'extraction ont été réalisés en utilisant un rapport volumique phase aqueuse/phase organique (A/O) de 1. Les phases aqueuses et organiques ont été mises en contact pendant 1 heure à température ambiante (22°C) à l'agitateur vibrant (550 tours/min), après quoi elles ont été centrifugées (7 000 tours/min) pendant 5 minutes
15 à 22°C puis séparées les unes des autres.

Les concentrations des terres rares, de l'uranium et du fer dans les phases aqueuses ont été mesurées par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) avant et après extraction.

Les résultats de ces tests sont présentés dans les tableaux 1, 2 et 3 ci-après, dans
20 lesquels sont indiqués :

– tableaux 1 et 2 : les coefficients de distribution des terres rares, de l'uranium et du fer, notés D_M , en fonction de la fraction molaire d'AOT, notée x_{AOT} , de l'extractant tels qu'obtenus pour une concentration de l'acide phosphorique de 5 mol/L et de 8 mol/L respectivement ; $x_{AOT} = 0$ pour l'extractant constitué uniquement de DEHCNPB ; $x_{AOT} = 1$
25 pour l'extractant constitué uniquement d'AOT tandis que $x_{AOT} = 0,4$ pour l'extractant constitué du mélange de DEHCNPB et d'AOT au rapport molaire de 60/40 ;

– tableau 3 : les facteurs de séparation des terres rares et de l'uranium vis-à-vis du fer, notés $FS_{M/Fe}$, tels qu'obtenus aux deux acidités pour $x_{AOT} = 0,4$.

Tableau 1

H_3PO_4 5 mol/L	x_{AOT}	D_M						
		La	Nd	Eu	Dy	Yb	U	Fe
Terres rares	0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	-	0,02
	0,4	5,7	4,6	2,5	1,2	0,8	-	0,04
	1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	-	0,01
Uranium(VI) + terres rares	0	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	> 115	0,01
	0,4	6,1	4,7	2,5	1,3	0,7	> 115	0,04
	1	0,7	0,3	0,2	0,2	0,1	0,0	0,01

Tableau 2

H_3PO_4 8 mol/L	x_{AOT}	D_M						
		La	Nd	Eu	Dy	Yb	U	Fe
Terres rares	0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,01
	0,4	4,6	2,8	1,5	0,7	0,3	-	0,03
	1	0,6	0,3	0,2	0,2	0,1	-	0,04
Uranium(VI) + terres rares	0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	> 115	0,01
	0,4	4,7	2,6	1,3	0,6	0,3	> 115	0,04
	1	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,0	0,06

5

Tableau 3

Uranium(VI) + terres rares	x_{AOT}	$FS_{M/Fe}$					
		La	Nd	Eu	Dy	Yb	U
H_3PO_4 5 mol/L	0,4	175	135	73	36	21	> 2 500
H_3PO_4 8 mol/L	0,4	105	58	29	14	6	> 2 500

Ces résultats montrent qu'avec ou sans uranium(VI) en solution aqueuse et quelle que soit la concentration de l'acide phosphorique (5 mol/L ou 8 mol/L) dans cette solution, les coefficients de distribution obtenus pour les terres rares avec un extractant constitué

d'un mélange de DEHCNPB et d'AOT sont supérieurs à la somme des coefficients de distribution qui sont obtenus par, d'une part, un extractant constitué uniquement de DEHCNPB, et, d'autre part, un extractant constitué uniquement d'AOT. Un effet synergique du mélange de DEHCNPB et d'AOT sur l'extraction de toutes ces terres rares est donc obtenu quelle que soit la composition de la solution aqueuse.

Ils montrent de plus que l'extraction de l'uranium est quantitative ($D_U > 115$) et, là aussi, quelle que soit la concentration d'acide phosphorique dans la solution aqueuse.

Ils montrent encore que les facteurs de séparation des terres rares vis-à-vis du fer sont élevés, et ce, malgré la présence d'uranium(VI) en solution aqueuse. La sélectivité d'extraction de l'uranium(VI) vis-à-vis du fer est, elle, très élevée, malgré la présence des terres rares ($FS_{U/Fe} > 2\,500$) et quelle que soit la concentration de l'acide phosphorique dans la solution aqueuse.

EXEMPLE 2 : Co-extraction de l'uranium(VI) et des terres rares d'une solution aqueuse d'acide phosphorique par un mélange de DEHCNPB/AOT dans le toluène

Des tests d'extraction ont été réalisés en utilisant :

- comme phases aqueuses : des phases comprenant des terres rares, de l'uranium(VI), du fer et de l'acide phosphorique à une concentration de 5 mol/L et ayant été obtenues comme décrit dans l'exemple 1 ci-avant ; et

- comme phases organiques : des phases comprenant 0,1 mol/L d'un mélange de DEHCNPB et d'AOT au rapport molaire de 60/40 ($x_{AOT} = 0,4$) dilué dans du toluène.

Les extractions sont réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1 ci-avant.

Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau 4 ci-après, dans lequel sont indiqués les coefficients de distribution des terres rares, de l'uranium et du fer, notés D_M , ainsi que les facteurs de séparation vis-à-vis du fer, notés $FS_{M/Fe}$.

Tableau 4

H ₃ PO ₄ 5 mol/L	D _M						
	La	Nd	Eu	Dy	Yb	U	Fe

Uranium(VI) + terres rares	10,2	7,0	3,8	1,8	0,6	> 115	0,04
	$FS_{M/Fe}$						
	La	Nd	Eu	Dy	Yb	U	
	239	164	90	42	15	> 2 500	

Ce tableau montre que l'utilisation du toluène comme diluant permet également d'avoir une co-extraction très efficace des terres rares et de l'uranium(VI) avec une extraction quantitative de l'uranium ($D_U > 115$).

5 Tout comme l'utilisation de l'iso-octane comme diluant, l'utilisation du toluène permet d'obtenir une meilleure extraction des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Cependant, lorsque le diluant est du toluène, l'extraction des terres rares est 1,4 à 1,7 fois meilleure que lorsqu'il s'agit d'iso-octane sauf pour l'ytterbium où l'extraction est équivalente.

10 Le coefficient de distribution du Fe étant identique pour les deux diluants ($D_{Fe} = 0,04$), les facteurs de séparation $FS_{M/Fe}$ sont donc plus élevés lorsque le diluant est du toluène.

EXEMPLE 3 : Désextractions sélectives de l'uranium(VI) et des terres rares après co-extraction de ces métaux à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique

15 Cet exemple donne suite aux exemples 1 et 2 ci-avant dans les cas où les extractions ont été réalisées à partir d'une solution d'acide phosphorique (5 mol/L ou 8 mol/L) comprenant à la fois des terres rares et de l'uranium(VI) et en utilisant comme extractant, un mélange de DEHCNPB et d'AOT au rapport molaire de 60/40.

20 Toutes les phases organiques, avec l'iso-octane ou le toluène comme diluant, chargées en terres rares et en uranium(VI) ont été soumises à deux désextractions successives afin de désextraire les terres rares dans un premier temps et l'uranium(VI) dans un deuxième temps, avec :

- pour la première dés extraction, une phase aqueuse, dite ci-après « phase aqueuse n° 1 », comprenant 0,2 mol/L d'oxalate d'ammonium, et

– pour la deuxième extraction, une phase aqueuse, dite ci-après « phase aqueuse n°2 », comprenant 0,5 mol/L de carbonate d'ammonium.

Toutes les désextractions ont été réalisées en utilisant un rapport volumique phase aqueuse/phase organique (A/O) de 1. Les phases aqueuses et organiques ont été mises en contact pendant 30 minutes à température ambiante (22°C) à l'agitateur vibrant (550 tours/min), après quoi elles ont été centrifugées (7 000 tours/min) pendant 5 minutes à 22°C, puis séparées les unes des autres.

Les concentrations des terres rares et de l'uranium dans les phases aqueuses sont mesurées par ICP-OES avant et après dés extraction.

Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau 5 ci-après, dans lequel sont indiqués les coefficients de distribution et les rendements de dés extraction des terres rares et de l'uranium(VI), notés respectivement D_M et R_M , en fonction de la concentration de l'acide phosphorique (5 mol/L ou 8 mol/L) dans la phase aqueuse dont ont été co-extraits ces métaux.

Tableau 5

$x_{AOT} = 0,4$	Diluant		Phase aqueuse n° 1					Phase aqueuse n° 2
			La	Nd	Eu	Dy	Yb	U
H_3PO_4 5 mol/L	Iso-octane	D_M	0,01	0,01	0,01	0,03	0,13	0,15
		R_M	99 %	99 %	99 %	97 %	87 %	87 %
	Toluène	D_M	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,004
		R_M	99 %	99 %	99 %	99 %	98 %	100 %
H_3PO_4 8 mol/L	Iso-octane	D_M	0,02	0,01	0,02	0,05	0,14	0,52
		R_M	98 %	99 %	98 %	95 %	87 %	66 %

Ce tableau montre que la dés extraction des terres rares se fait sélectivement lors de la première dés extraction avec la phase aqueuse n° 1 (oxalate d'ammonium à 0,2 mol/L) et que la dés extraction de l'uranium(VI) se fait sélectivement lors de la deuxième dés extraction avec la phase aqueuse n° 2 (carbonate d'ammonium à 0,5 mol/L).

- Avec l'iso-octane utilisé comme diluant :

Le lanthane, le néodyme et l'euporium sont désextraits de façon quantitative ($R_M \geq 98 \%$) lors de la première dés extraction. Les valeurs des R_M obtenus pour le dysprosium sont légèrement plus faibles ($R_M = 97 \%$ et 95% respectivement pour H_3PO_4 5 mol/L et H_3PO_4 8 mol/L). L'ytterbium est dés extrait à hauteur de 87% pour les deux concentrations en H_3PO_4 essentiellement à cause du fait qu'il est extrait initialement en plus faible quantité que les autres terres rares. De plus, la concentration des terres rares dans la phase aqueuse n°2 après dés extraction est de 3, 2, 3, 5 et 10 mg/L respectivement pour La, Nd, Eu, Dy et Yb, ce qui est négligeable.

L'uranium est très bien dés extrait lors de la deuxième dés extraction. Il est mieux dés extrait lorsqu'il a été extrait d'une solution aqueuse comprenant 5 mol/L d'acide phosphorique ($R_M = 87 \%$) que lorsqu'il a été extrait d'une solution aqueuse comprenant 8 mol/L d'acide phosphorique ($R_M = 66 \%$).

- Avec le toluène utilisé comme diluant :

Toutes les terres rares sont dés extraites de façon quantitative ($R_M \geq 98\%$) lors de la première dés extraction.

L'uranium(VI) est, quant à lui, dés extrait de façon quantitative ($R_M = 100 \%$) lors de la deuxième extraction.

Références citées

[1] WO-A-2013/167516

[2] WO-A-2018/051026

[3] « Chemistry and Technology of Surfactants », Richard J. Farn, 2006 Blackwell Publishing Ltd, ISBN-13: 978-14051-2696-0

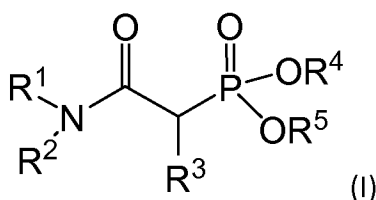
[4] « Self-Organized Surfactant Structures », Tharwat F. Tadros, 2011, John Wiley & Sons, ISBN: 978-3-527-63265-7

Revendications

1. Procédé de récupération des terres rares et de l'uranium(VI) présents dans une solution aqueuse A1 d'acide phosphorique, qui comprend :

a) une co-extraction des terres rares et de l'uranium(VI) de la solution aqueuse A1 par au moins une mise en contact de la solution aqueuse A1 avec une solution organique non miscible à l'eau, qui comprend un extractant dans un diluant organique, suivie d'une séparation de la solution aqueuse A1 de la solution organique, l'extractant de la solution organique comprenant :

— un composé de formule (I) ci-après :



dans laquelle :

R¹ et R², identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;

R³ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, monocyclique, comprenant de 3 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

— un tensioactif anionique ou zwitterionique ; puis

b) une séparation des terres rares de l'uranium(VI) présents dans la solution organique issue de a), cette séparation comprenant :

— soit une dés extraction des terres rares de la phase organique issue de a) suivie d'une dés extraction de l'uranium(VI) de la phase organique issue de la dés extraction des terres rares ;

— soit une dés extraction de l'uranium(VI) de la phase organique issue de a) suivie d'une dés extraction des terres rares de la phase organique issue de la dés extraction de l'uranium(VI).

5 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R¹ et R² sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe 2-éthylhexyle.

10 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel R³ représente un groupe alkyle linéaire, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe aromatique monocyclique à 6 chaînons, de préférence un groupe méthyle, *n*-octyle ou phényle.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel :
— R⁴ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, et/ou
— R⁵ représente un atome d'hydrogène.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le composé est choisi parmi :
— le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)éthylphosphonate d'éthyle qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe 2-éthylhexyle, R³ est un groupe méthyle, R⁴ est un groupe éthyle et R⁵ est un atome d'hydrogène ;
— le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)nonylphosphonate d'éthyle qui répond
25 à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe 2-éthylhexyle, R³ est un groupe *n*-octyle, R⁴ est un groupe éthyle et R⁵ est un atome d'hydrogène ;
— le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)nonylphosphonate de butyle qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R¹ et R² sont un groupe 2-éthylhexyle, R³ est un groupe *n*-octyle, R⁴ est un groupe *n*-butyle et R⁵ est un atome d'hydrogène ;

– le 1-(*N,N*-dioctylcarbamoyl)nonylphosphonate de butyle qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont un groupe *n*-octyle, R^4 est un groupe *n*-butyle et R^5 est un atome d'hydrogène ; et

– le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)benzylphosphonate d'éthyle qui répond à la formule (I) ci-avant dans laquelle R^1 et R^2 sont un groupe 2-éthylhexyle, R^3 est un groupe phényle, R^4 est un groupe éthyle et R^5 est un atome d'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le composé est le 1-(*N,N*-diéthylhexylcarbamoyl)nonylphosphonate de butyle.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le tensioactif est un sel d'un dialkyl(C_6 - C_{12})sulfosuccinate, de préférence un sel de di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le tensioactif est le sel de sodium de di(2-éthylhexyl)sulfosuccinate.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la dés extraction des terres rares de la solution organique issue de a) ou de la solution organique issue de la dés extraction de l'uranium(VI) comprend au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse A2 suivie d'une séparation de la solution organique de la solution aqueuse, la solution aqueuse A2 comprenant au moins composé choisi parmi l'acide oxalique, les oxalates, les acides aminopoly-carboxyliques, les sels des acides aminopolycarboxyliques, l'acide nitrilotriméthyl-phosphonique, les acides hydroxamiques et les diglycolamides hydrophiles.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la solution aqueuse A2 comprend un oxalate de sodium, de potassium ou d'ammonium, de préférence de l'oxalate d'ammonium.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la désextraction de l'uranium(VI) de la solution organique issue de a) ou de la solution organique issue de la désextraction des terres rares, comprend au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse A3 suivie d'une séparation de la solution organique de la solution aqueuse, la solution aqueuse A3 comprenant un carbonate ou un mélange de carbonates.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la solution aqueuse A3 comprend un carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, de préférence du carbonate d'ammonium.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la séparation des terres rares de l'uranium(VI) présents dans la solution organique issue de a) comprend une désextraction des terres rares de la phase organique issue de a) suivie d'une désextraction de l'uranium(VI) de la phase organique issue de la désextraction des terres rares.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la solution aqueuse A1 est une solution issue de la lixiviation d'un phosphate naturel par l'acide sulfurique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/052151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C22B 3/38</i> (2006.01)i; <i>C22B 59/00</i> (2006.01)i; <i>C22B 60/02</i> (2006.01)i; <i>C22B 3/28</i> (2006.01)i 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 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018051026 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 22 March 2018 (2018-03-22) cited in the application page 4, line 12 - page 4, line 19 page 4, line 22 - page 10, line 30; examples 5 and 6	1-14
Y	PECHEUR OLIVIA ET AL. "Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation" , US, Vol. 34, No. 3, 15 April 2016 (2016-04-15), pages 260-273, SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE., Retrieved from the Internet: https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/07366299.2016.1169146?needAccess=true 99.2016.1169146?needAccess=true [retrieved on 2021-09-01] DOI: 10.1080/07366299.2016.1169146 ISSN: 0736-6299, XP055836914 page 260 - page 272; figure 1	1-14
☒ 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 application or patent 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 21 March 2022		Date of mailing of the international search report 04 April 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Panitz, J Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TURGIS RAPHAËL ET AL. "Carbamoylalkylphosphonates for Dramatic Enhancement of Uranium Extraction from Phosphates Ores" , US, Vol. 32, No. 7, 10 November 2014 (2014-11-10), pages 685-702, SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE., Retrieved from the Internet: https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/07366299.2014.951279?needAccess=true [retrieved on 2021-09-01] DOI: 10.1080/07366299.2014.951279 ISSN: 0736-6299, XP055836936 section "STRIPPING AND RECOVERY OF URANIUM" and section "EXTRACTION FROM A GENUINE PHOSPHORIC ACID"; pages 688-699; tables 4 and 5	1-14
Y	TURGIS RAPHAËL ET AL. "Carbamoylalkylphosphonates Type Ligand for Uranium Extraction from Phosphates Ores" <i>PROCEDIA ENGINEERING, ELSEVIER BV, NL</i>, Vol. 138, 23 March 2016 (2016-03-23), pages 258-266, [retrieved on 2021-09-01] DOI: 10.1016/J.PROENG.2016.02.083 ISSN: 1877-7058, XP029470923 pages 259-266, paragraph 2.5	1-14
Y	LEYDIER ANTOINE ET AL. "Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid using bifunctional reagents" <i>HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL</i>, Vol. 171, 25 May 2017 (2017-05-25), pages 262-266, [retrieved on 2021-09-01] DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2017.05.008 ISSN: 0304-386X, XP085111743 page 265, paragraph 3.3	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2021/052151

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018051026	A1	22 March 2018	FR	3055906	A1	16 March 2018
				MA	44930	A1	30 September 2020
				RU	2019110939	A	15 October 2020
				US	2019218643	A1	18 July 2019
				WO	2018051026	A1	22 March 2018
				ZA	201901494	B	27 November 2019

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/052151

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22B3/38 C22B59/00 C22B60/02 C22B3/28 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		
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, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2018/051026 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 22 mars 2018 (2018-03-22) cité dans la demande page 4, ligne 12 - page 4, ligne 19 page 4, ligne 22 - page 10, ligne 30; exemples 5, 6 ----- -/--	1-14
☒ 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 21 mars 2022		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/04/2022
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Panitz, J

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PECHEUR OLIVIA ET AL: "Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation", SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE. , vol. 34, no. 3 15 avril 2016 (2016-04-15), pages 260-273, XP055836914, US ISSN: 0736-6299, DOI: 10.1080/07366299.2016.1169146 Extrait de l'Internet: URL:https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/07366299.2016.1169146?needAccess=true [extrait le 2021-09-01] page 260 - page 272; figure 1 -----	1-14
Y	TURGIS RAPHAËL ET AL: "Carbamoylalkylphosphonates for Dramatic Enhancement of Uranium Extraction from Phosphates Ores", SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE. , vol. 32, no. 7 10 novembre 2014 (2014-11-10), pages 685-702, XP055836936, US ISSN: 0736-6299, DOI: 10.1080/07366299.2014.951279 Extrait de l'Internet: URL:https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/07366299.2014.951279?needAccess=true [extrait le 2021-09-01] section "STRIPPING AND RECOVERY OF URANIUM" et section "EXTRACTION FROM A GENUINE PHOSPHORIC ACID"; pages 688-699; tableaux 4,5 -----	1-14
Y	TURGIS RAPHAËL ET AL: "Carbamoylalkylphosphonates Type Ligand for Uranium Extraction from Phosphates Ores", PROCEDIA ENGINEERING, ELSEVIER BV, NL, vol. 138, 23 mars 2016 (2016-03-23), pages 258-266, XP029470923, ISSN: 1877-7058, DOI: 10.1016/J.PROENG.2016.02.083 [extrait le 2021-09-01] pages 259-266, alinéa 2.5 ----- -/--	1-14

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	LEYDIER ANTOINE ET AL: "Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid using bifunctional reagents", HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL, vol. 171, 25 mai 2017 (2017-05-25), pages 262-266, XP085111743, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2017.05.008 [extrait le 2021-09-01] page 265, alinéa 3.3 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/052151

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018051026 A1	22-03-2018	FR 3055906 A1	16-03-2018
		MA 44930 A1	30-09-2020
		RU 2019110939 A	15-10-2020
		US 2019218643 A1	18-07-2019
		WO 2018051026 A1	22-03-2018
		ZA 201901494 B	27-11-2019
