

336406



336406

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "MEJORAS EN EL PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DEL ELEMENTO ITRIO", a favor de la firma británica THORIUM LIMITED, residente en Austral House, Basinghall Avenue, E.C.2., LONDRES (Inglaterra).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para separar el elemento ítrio (o un compuesto de éste) de los elementos de las tierras raras que están asociados con él.

El ítrio se halla siempre en la naturaleza asociado con elementos de las tierras raras y es químicamente muy semejante a muchas de estas tierras raras. Resulta deseable idear un procedimiento de separación que permita producir compuestos de ítrio de gran pureza, pues éstos se usan, junto con los compuestos del europio, como componentes del fósforo rojo que se utiliza en los receptores de televisión en color.

5.

10.



336406

- El invento que aqui se expone proporciona un método discontinuo en dos etapas para separar una solución que contenga ítrio muy puro de una mezcla inicial que contenga ítrio y elementos de las tierras raras. Dicho método comprende:
5. disolver la mezcla en uno, por lo menos, de dos disolventes por lo menos en parte inmiscibles; tratar la solución resultante a las soluciones resultantes, en contracorriente, en un sistema de extracción multigradual líquido a líquido y devolver todos los solutos emanantes de cada extremo de dicho sistema
 10. de extracción multigradual en contracorriente líquido a líquido al extremo del sistema de que se deriven; proseguir este tratamiento hasta que se haya logrado separación suficiente; detener la circulación de ambos disolventes dirigidos en contracorriente; vaciar las unidades del sistema de extracción
 15. multigradual que contengan una solución de un concentrado de ítrio; recuperar este concentrado y disolverlo en uno por lo menos de los disolventes de un segundo par de dos disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles, uno de los cuales, por lo menos, es distinto de los del primer par; tra-
 20. tar la segunda solución resultante, o las segundas soluciones resultantes, de concentrado de ítrio en contracorriente en un sistema de extracción multigradual líquido a líquido y devolver todos los solutos que emanen de cada extremo de dicho segundo sistema de extracción multigradual en contracorriente
 25. líquido a líquido al extremo del sistema de que se deriven; proseguir este tratamiento hasta que se haya logrado separación suficiente; detener la circulación de ambos disolventes

336406



dirigidos en contracorriente; y vaciar las unidades que contengan una solución de ítrio apropiadamente puro.

5. En la práctica comercial pueden por lo general elegirse disolventes que dan sales de ítrio de gran pureza en dos de tales ciclos, aunque está dentro del ámbito de este invento el uso de tres o más ciclos. Así pues, en una modalidad preferida el invento proporciona un método discontinuo en dos etapas para separar una solución que contenga ítrio muy puro de una mezcla inicial que contenga ítrio y otras 10. tierras raras, método que comprende las etapas de:

(a) Extracción multigradual en contracorriente, líquido a líquido, entre

(I) una solución en ácido mineral y agua de iones de tierras raras, con inclusión del ítrio,

15. (II) una solución en hidrocarburo que contenga a la vez iones de tierras raras, con inclusión del ítrio, y un ácido carboxílico de cadena ramificada, en especial un ácido carboxílico terciario,

20. efectuándose la extracción en condiciones tales que todos los solutos que emanan de cada extremo del extractor se devuelven continuamente al extremo del extractor del que se derivan, con lo cual se obtiene a su tiempo un equilibrio en el sistema;

(b) Detención de los cursos de disolvente en contracorriente 25. cuando se ha logrado separación suficiente, y vaciado de uno o más pasos del sistema extractor que contengan ítrio junto

336406



con algunas impurezas de tierras raras;

(c) Extracción multigradual líquido a líquido, en contracorriente, entre

(I) una solución de nitratos, del ítrio así obtenido y de algunas impurezas de tierras raras, en fosfato de tributilo,

(II) una solución en agua y ácido nítrico de nitratos del ítrio así obtenido y algunas impurezas de tierras raras,

efectuándose la extracción en condiciones tales que todos los solutos que emanen de cada extremo del extractor se devuelvan continuamente al extremo del extractor de que se deriven, con lo cual se alcanza a su tiempo un equilibrio en el sistema;

(d) Detención de los cursos de disolvente en contracorriente cuando se ha logrado separación suficiente, y vaciado de uno o más pasos del sistema extractor que contengan una solución de ítrio apropiadamente puro. Aunque se prefiere que las dos etapas de extracción se efectúen en este orden, puede, si se quiere, emplearse el orden contrario. Una ventaja de efectuar la extracción por el orden que se ha indicado reside en que el ítrio se recupera de los pasos finales del sistema extractor utilizado para la segunda etapa de extracción.

En la primera etapa de esta modalidad del procedimiento, el ácido mineral es de preferencia ácido clorhídrico o ácido nítrico, mientras que el ácido carboxílico terciario de cadena ramificada puede ser la mezcla de ácidos carboxílicos terciarios de C_9 , C_{10} y C_{11} conocida con la marca regis-

336406



trada "Versatic 911". Este ácido carboxílico terciario puede además estar diluido con un líquido orgánico inerte, como el queroseno o el xileno.

5. Después de haber apartado de esta primera etapa los pasos ricos en ítrio, se los trata de preferencia con un ácido mineral diluido (de conveniencia, ácido clorhídrico o ácido nítrico) para recuperar el ítrio en la fase acuosa con una concentración de 100 a 500 g por litro. Debe señalarse que a este tratamiento pueden someterse tanto la fase orgánica como la fase acuosa. El extracto rico en ítrio contendrá también elementos tales como el gadolinio y el disprasio, y éstos pueden residir tanto en la fase acuosa como en la orgánica. Así pues, estas fases se extraen en dicha solución acuosa de ácido mineral.

10. El ajuste de la concentración del extracto acuoso que ingresa en el paso (c) es importante. De preferencia se usa una concentración de 160 g/l a lo sumo, por ejemplo de 80 a 120 g/l, de tierras raras en forma de óxidos, lo que permite separar limpiamente el ítrio de los elementos asociados con él en el extracto de la etapa (b). En esta etapa, también el fosfato de tributilo puede ser diluido con disolventes orgánicos inertes apropiados.

15. Una característica de la que depende la práctica de este invento es la utilización del concepto de manejar en "reflujo total" una unidad de extracción de líquido a líquido multigradual y convencional del tipo que se ha expuesto. Este concepto está explicado más plenamente en nuestra

20.

25.

336406



- patente inglesa Nº 1,026,791. Como en ella se expone, pueden usarse casi todas las formas corrientes de aparato de extracción, pero esta modalidad de actuación es particularmente adecuada para los dispositivos conocidos como "mezcladores-sedimentadores".
5. Se advertirá que actuando en reflujo total, el sistema se acerca gradualmente al equilibrio. La extracción puede ser detenida al alcanzar un equilibrio substancial o antes, cuando se haya separado suficientemente el soluto deseado.
10. Dado que los sistemas de disolventes utilizados en las etapas (a) y (c) no son los mismos, han de usarse métodos diferentes para realizar el reflujo total. En el caso de la etapa (a), métodos particularmente útiles son los que siguen: la solución acuosa que sale de la unidad extractora se trata con un álcali (con cuya designación se incluye el amoníaco) y el ácido carboxílico, para formar una solución de iones de ítrio disueltos en exceso de ácido carboxílico; durante estas operaciones puede estar presente el diluyente inerte. La solución de hidrocarburo que sale por el otro extremo de la unidad extractora se trata con una solución acuosa de ácido mineral, descomponiendo así la sal de ácido carboxílico en la fase orgánica y transfiriendo los valores de tierra rara e ítrio a la solución acuosa de ácido mineral. Después de concentración apropiada, si es preciso, se devuelve esta solución al mismo extremo del extractor de que se había derivado la solución orgánica; la solución de ácido carboxílico en hidrocarburo puede utilizarse para obtener reflujo en
- 15.
- 20.
- 25.

336406



5. el otro extremo del sistema extractor. En el caso de la etapa (c), métodos particularmente útiles son los siguientes: la solución acuosa que sale de la unidad extractora se pasa por un evaporador, que la concentra, y el concentrado así obtenido se devuelve al mismo extremo de la unidad extractora de que se había derivado. La solución orgánica que sale de la unidad extractora se pasa a una segunda unidad mezcladora-sedimentadora más pequeña y se pone en contacto allí, en contracorriente, con un aflujo mucho mayor de agua; esto transfiere todos los valores de tierra rara e ítrio a la fase acuosa. Después de concentración apropiada, se devuelve la solución a la unidad extractora por el mismo extremo de que se había derivado la solución orgánica.

15. Pueden usarse otros métodos para conseguir el "reflujo total", tales como precipitación química (seguida por filtración y redisolución en el otro disolvente), evaporación total del disolvente (seguida por redisolución en el otro disolvente) y asimismo, si se quiere, la reciclización de los disolventes (la cual debe distinguirse claramente del reflujo de los solutos de que se ha tratado antes). Estos problemas están claramente explicados en nuestra patente inglesa Nº 1,026,791, mencionada antes.

25. El procedimiento del invento aquí expuesto utiliza dos pasos de extracción de disolvente separados, efectuados en condiciones distintas de disolvente y extractante. Aunque el ítrio, a pesar de no ser una tierra rara lantánida, despliega una química estrechamente semejante a la de las tierras raras lantánidas, hemos descubierto ahora, sorprendentemente,

336406



que su comportamiento en los sistemas de extracción con disolvente de líquido a líquido depende en gran manera de:

- (a) los disolventes en uso.
- (b) el extractante en uso.

5.

Al determinar si dos especies pueden o no separarse por extracción de líquido a líquido con disolvente en contracorriente, el parámetro físico necesario es el factor de separación. Este se define como la relación de los coeficientes de partición de las dos especies entre los dos disolventes en cuestión y está ligado a la concentración relativa en la unidad extractora por la ecuación:

10.

15.

$$\frac{A_1/B_1}{A_n/B_n} = B^{(n-1)}$$

Donde: A, B son los componentes que se separan,

A_1/B_1 es su relación en el primer mezclador-sedimentador,

A_n/B_n es su relación en el enésimo mezclador-sedimentador

20.

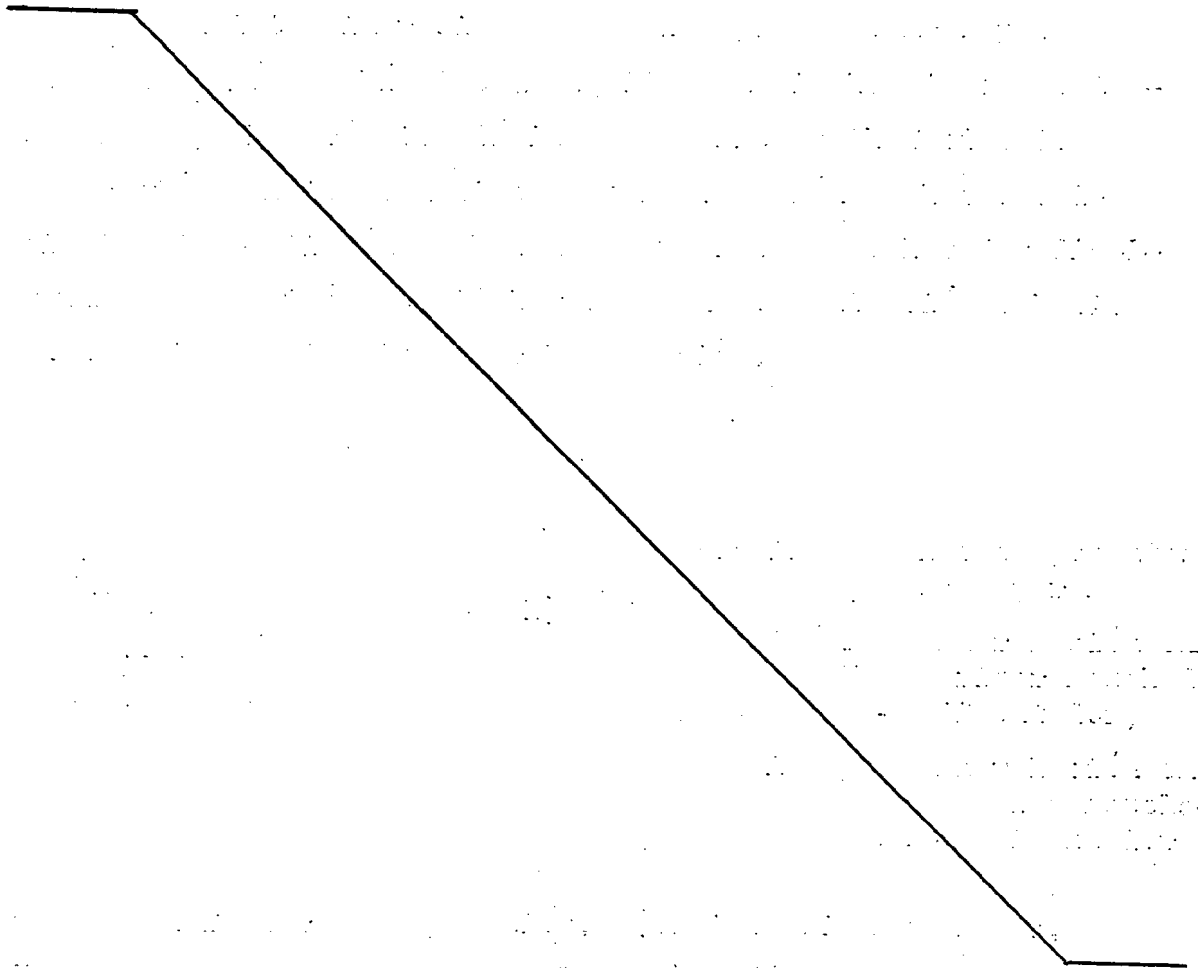
y B es el factor de separación. (Varteressian y Fenske, Ind. Eng. Chem. 29, 270 - 1937 -). Aún el empleo de especies de extractantes químicamente similares en apariencia, causan marcados cambios en el valor determinado de B, como demuestra la Tabla que sigue. Esta tabla presenta los factores de separación entre el ítrio y las otras tierras raras

25.

336406



normalmente asociadas con él, utilizando nitratos acuosos como una de las fases, y una serie de fases orgánicas. Los resultados están calculados respecto a $B = 1,0$ para el ítrio.



336406-10 -

336406

- 11 -

Extracción Concentración del sistema

Fase orgánica- (g/l en fase fosfato de acuosa) tributilo

5.		38.4	Yb 1.0	Er 2.16	Ho 3.02	Dy 3.95	Nd 4.12	Gd 4.45	Sm 5.55
	Fase acuosa	54.7	Yb 1.0	Er 1.75	Ho 2.3	Dy 2.8	Nd 2.88	Gd 3.3	Sm 4.1
	Agua	100,0	Yb 1.0	Er 1.4	Nd 1.45	Ho 1.8	Gd 2.1	Dy 2.1	Sm 2.45
		147,0	Yb 1.0	Nd 1.15	Er 1.25	Ho 1.65	Gd 1.83	Dy 1.9	Sm 1.95
		215,0	Nd 1.0	Er 1.05	Sm 1.3	Gd 1.45	Ho 1.5	Dy 1.65	
		283,0	Er 1.0	Gd 1.2	Ho 1.4	Dy 1.47			

10.	alrededor de 480	Nd 0,55	Sm 0,6	Yb 0,9					
	(solución acuosa saturada)	Nd 0,39	Sm 0,38	Gd 0,89					

15.	Acido isooctanoico en xileno								
	Acido de "C C" en xileno								
20.	Acido nafténico 180 en Shellsol A								
	Acido nafténico 230 en Shellsol A								
	Acido versático "911" en Shellsol A	Nd 0,34	Sm 0,68						
25.	Acido versático 15/19 en Shellsol A	Pr 0,27	Nd 0,36	Sm 0,61					

		Nd 0,68	Y 1,0	Sm 1,38	Gd 1,38	Er 1,93	Ho 1,94	Dy 1,98	Yb 2,1
		Nd 0,76	Y 1,0	Gd 1,12	Sm 1,24	Dy 1,70	Ho 1,77	Er 1,95	Yb 2,7
		Nd 0,88	Y 1,0	Sm 1,58	Gd 1,74	Dy 2,4			
		Nd 0,70	Y 1,0	Gd 1,17	Sm 1,26	Dy 2,0			
		Gd 0,80	Y 1,0	Dy 1,87	Ho 2,11	Er 2,90	Yb 3,7		
		Gd 0,75	Y 1,01	Tb 1,18	Dy 1,30	Ho 1,96	Er 2,50	Yb 2,51	



336406

5. La fase acuosa fue en todos los casos una solución de nitratos. Los ácidos orgánicos son todos materiales que se hallan en el comercio. El ácido de " $C_{7}C_{20}$ " comprenden una mezcla de ácidos carboxílicos de cadena ramificada, predominantemente secundarios, que tienen de 7 a 20 átomos de carbono por molécula. Los ácidos nafténicos son ácidos carboxílicos secundarios de la tetralina, que tienen pesos moleculares alrededor de 180 y 230, respectivamente. Los ácidos versáticos son mezclas, expandidas en el comercio, de ácidos carboxílicos terciarios de cadena ramificada que tienen de 9 a 11 y de 10. 15 a 19 átomos de carbono por molécula, respectivamente. El Shellsol es un material disponible en el comercio que contiene principalmente una mezcla de trimetilbencenos.

15. Estos resultados demuestran claramente que el ácido versático 911, que es un ácido carboxílico terciario de cadena ramificada, da la mayor amplitud posible en los valores del factor de separación. Hemos comprobado que un ácido dado solo resulta eficaz si:

20. (a) es ampliamente insoluble en el agua (cuando el agua ha de ser el otro disolvente) o reside casi por completo en el disolvente orgánico en estas condiciones de actuación (ésto impone un límite inferior al número de átomos de carbono en la molécula, y se prefiere usar un ácido que tenga por lo menos 8 átomos de carbono por molécula),

25. (b) es capaz de dar una solución apropiadamente concentrada de iones de tierras raras en el disolvente orgánico sin causar gran incremento de la viscosidad (este efecto se vuelve impor-



336406

tante por encima de unos 20 átomos de carbono en la molécula).

Es igualmente eficaz un ácido solo que una mezcla de ácidos.

5. La lista de factores de separación demuestra que el ácido carboxílico terciario "ácido versático 911" separa el samario parcialmente y separa muy poco del gadolinio. El terbio (no anotado en la lista) incide entre el gadolinio y el disprosio y tampoco es separado, mientras que el diaprosio y todos los demás son separados del ítrio. Por otra parte, el procedimiento con fosfato de tributilo muestra que la separación obtenible es marcadamente variable según la concentración, con dos excepciones: el ítrio no resulta prácticamente afectado y el erbio se halla también cercano al ítrio.

10. Por consiguiente, combinando entre sí el sistema de nitratos acuosos y fosfato de tributilo y uno de los sistemas orgánicos de ácido carboxílico, puede lograrse la separación del ítrio de las tierras raras normalmente asociadas con él.

15. En particular, combinando entre sí un sistema que utilice un ácido carboxílico de cadena ramificada y el sistema de fosfato de tributilo y nitratos acuosos, en concentración apropiada, puede lograrse la separación completa del ítrio de las tierras raras normalmente asociadas con él. De preferencia las dos etapas se emplean por este orden, pero la sucesión inversa es igualmente eficaz.

20. La concentración de los solutos en la fase acuosa de la etapa acuosa de fosfato de tributilo de este procedi-

25.



336406

5. miento depende en parte de la pureza que se desee para el ítrio. La peticionaria obtiene ítrio puro al 99,999% empleando una concentración de soluto en la fase acuosa de 100 g/litro. Es evidente que concentraciones más bajas de soluto podrían dar por resultado ítrio de pureza igual o mejor; pero impone un límite a la dilución la necesidad de producir el ítrio en cantidades razonables. En general, la peticionaria prefiere una concentración de soluto en la fase acuosa no superior a 120 g/litro cuando se desea ítrio de 99,999% de pureza. Cuando la pureza del ítrio no necesita ser más que del 99,999%, pueden emplearse concentraciones más altas de soluto, hasta, por ejemplo, 160 g/litro o aún más.

10. Alternativamente, para separar el ítrio de las tierras raras normalmente asociadas con él en la naturaleza puede emplearse un procedimiento de dos etapas en una combinación de dos sistemas diferentes de ácido carboxílico.

15. Se cree que los ácidos carboxílicos terciarios de cadena ramificada no se habían empleado previamente en los sistemas de extracción de líquido a líquido. Sus ventajas, en particular la grandísima amplitud de los factores de separación relativos hallados para las tierras raras en ellos, aparecen claramente en la descripción que antecede.

20. En consecuencia, este invento proporciona un método discontinuo, o por partidas, para separar una tierra rara (con cuya expresión se entiende, para los fines de este párrafo, que se incluye el ítrio) de una mezcla inicial de tierras raras, método que comprende: disolver la mezcla.

25.



336406

5. inicial en un disolvente, por lo menos, de un par de dos disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles; tratar la solución resultante, o las soluciones resultantes, en contracorriente en un sistema de extracción multigradual de líquido a líquido y devolver todos los solutos que salgan por cada extremo de la citada extracción multigradual a contracorriente de líquido a líquido al extremo del sistema de que se hayan derivado; proseguir este tratamiento hasta que se haya logrado separación suficiente; detener el paso de ambos disolventes que circulan en contracorriente; y recuperar la tierra rara deseada de una o más unidades del sistema de extracción multigradual que la contenga con la pureza deseada; caracterizándose en que uno de los disolventes es un ácido carboxílico terciario de cadena ramificada. El ácido carboxílico terciario de cadena ramificada tiene preferentemente de 8 a 20 átomos de carbono por molécula y puede emplearse convenientemente en solución en un hidrocarburo, por ejemplo la comercial de trimetilbenceno que se expende con la marca registrada Shellsol A. El elemento de tierras raras que se separa es de preferencia el ítrio.
- 10.
- 15.
- 20.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

EJEMPLO 1

Preparación de un concentrado de ítrio.

25. Por los métodos que se indican más abajo, se prepararon soluciones de una mezcla de óxidos de la siguiente composición:



336406

<u>Óxido</u>	<u>%</u>
Y ₂ O ₃	43.3
Sm ₂ O ₃	0.7
Gd ₂ O ₃	6.7
Dy ₂ O ₃	12.7
Ho ₂ O ₃	2.0
Er ₂ O ₃	7.1
Yb ₂ O ₃	2.5

5.

10.

A 1500 g de esta mezcla se añadieron 200 g de Pr₆O₁₁ y Nd₂O₃ mezclados, para formar una mezcla más estrechamente aproximada a la materia prima comercial.

15.

(a) Fase orgánica: Una mezcla en volúmenes iguales de ácido versático 911 y Shellsol A se puso en contacto con una solución concentrada de la mezcla de óxidos disuelta en ácido nítrico acuoso y se transfirieron los iones metálicos a la fase orgánica obtenida añadiendo 0,880 de solución de hidróxido amónico. Se prosiguió el contacto hasta que la fase orgánica contuvo el equivalente de 40 g/litro de óxidos disueltos.

20.

(b) Fase acuosa: Se compuso una solución de 250 g/litro de óxidos en ácido nítrico 5,3 molar en agua.

Los mezcladores-sedimentadores utilizados tenían una cabina de unos 300 cc; para la unidad de 25 pasos utili-



336406

5. zada se requirieron alrededor de 1.500 g de óxidos. Después de llenar, se establecieron corrientes de 52 cc/minuto de fase orgánica y 12 cc/minuto de fase acuosa y se hizo actuar el extractor en reflujo total durante 22 horas. El análisis de los pasos (se indica solamente la fase acuosa; la fase orgánica difiere tan solo en el coeficiente de partición relevante) dio estos resultados:

	<u>Unidad Nº</u>	<u>Análisis, % como óxidos</u>								
		Pr	Nd	Sm	Gd	Y	Dy	Ho	Er	Yb
10.	1	31.8	64.3							
	4	17.3	75.7	1.2	4.8					
	6	7.6	58.1	3.5	25.9	9.8				
	7	4.0	33.6	3.9	32.4	25.6				
15.	10	0.2	2.4	1.5	17.4	75.0	3.3			
	13		0.2	0.3	4.3	86.0	8.5	0.7	0.1	
	16				1.0	79.5	16.8	1.7	0.9	
	19					63.1	25.6	4.0	5.2	
	22					38.2	29.0	6.6	18.3	7.8
20.	25					29.2	23.2	6.9	23.7	17.0

La pureza máxima de ítrio alcanzada es de 86,0 en el paso 13.

25. Estos datos representan proporciones internas; dado que el ítrio es de peso molecular bajo, mientras que la molaridad de la solución se conserva en todos los pasos (salvo los 2 o 3 finales, que están perturbados por las operaciones de

336406



reflujo), se producen variaciones en la concentración en gm/litro de la solución, siendo la carga un mínimo en el contenido máximo de ítrio.

Las impurezas importantes son el neodimio o el erbio; esta unidad de 25 pasos no proporciona un concentrado suficientemente puro.

EJEMPLO 2.

Preparación de un concentrado de ítrio utilizable.

Se repitió el experimento anterior empleando una mezcla constituida primordialmente por óxidos de neodimio, samario, dispresio, erbio, holmio, ítrio y gadolinio. La solución acuosa de nitratos se hizo 1,33 molar, como $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$. Cuando se hubo alcanzado el equilibrio, el análisis de los pasos dio los resultados siguientes (solo se indica la fase acuosa) para la unidad de 50 pasos utilizada.

336406



Unidad N° Análisis, % como óxidos

	Nd	Sm	Gd	Y	Dy	Ho	Er
1.	Perturbado a causa del reflujo						
4	32.3	33.9	33.8	aprox 0.1			
5.	77	4.4	37.2	57.5	0.9		
	10	0.4	27.5	65.9	6.2		
	13		13.8	51.8	34.3	0.1	
	16		3.2	18.9	77.5	0.3	
	19		0.4	3.4	95.3	1.0	
10.	22			0.6	97.5	1.8	
	25			0.1	96.6	3.2	0.1
	28				94.8	5.1	0.1
	31				91.5	8.2	0.3
15.	34				87.0	12.4	0.5
	37				78.9	19.9	1.2 Aprx. 0.1
	40				65.8	31.3	2.6 0.3
	43				45.7	46.4	5.8 2.1
	45				30.6	53.4	9.8 7.2
20.	47				16.8	51.8	11.4 20.1
	50				4.1	30.5	10.2 55.2

contiene otras tierras, hasta Lu_2O_3 inclusive.

25. Asi pues, las unidades 11 a 36 contienen ítio con pureza apropiada para la segunda etapa del procedimiento.



EJEMPLO 3.

Purificación de un concentrado de ítrio.

Después de tratamiento químico apropiado para suministrar el concentrado en forma de nitratos, se compusieron las soluciones siguientes:

- 5.
- (a) Fase orgánica: Fosfato de tributilo, diluido con un volumen igual de Shellsol A, que contenía 21 g/litro de solutos, expresados como óxidos (aproximadamente 40 g/litro en forma de nitratos, según el contenido exacto de ítrio),
- 10.
- (b) Fase acuosa: solución acuosa de nitratos, que contenía 100 g/litro en forma de óxidos (aproximadamente 200 g/litro de nitratos, según el contenido exacto de ítrio).

15. (Nota: no es posible dar cifras exactas de los nitratos; el concentrado se recupera del paso I en forma de óxidos; así pues, estas soluciones se preparan disolviendo el concentrado en el mínimo de ácido nítrico; las soluciones finales no contienen nada de ácido nítrico libre).

20. Esta mezcla se cargó luego en un sistema extractor de 50 unidades y se procedió a la extracción en reflujo total. El reflujo se obtuvo con:

Solución acuosa: concentración hasta 380 g/litro
de $Y(NO_3)_3$.

25. Solución orgánica: extracción con un gran volumen de

336406



FEB. 1967

agua y concentración de esta solución hasta 190 g/litro de $Re(NO_3)_3$.

5. Las velocidades de paso utilizadas fueron de 10 cc/minuto para la fase orgánica y 4,6 cc/minuto para la fase acuosa.

En equilibrio, el análisis de las fases acuosas en las unidades dio los resultados siguientes:

	<u>Unidad N^o</u>	<u>Y₂O₃</u>	<u>Er₂O₃</u>	<u>Otros</u>
10.	1	Mayor del 99.99	Ninguno	Ninguno
	25	" " 99.99	Ninguno	Ninguno
	30	" " 99.98	0.01	0.01
	35	" " 99.95	0.01	0.04
	40	" " 99.88	0.01	0.11
15.	45	" " 99.35	0.02	0.63
	48	96.4	0.03	3.57
	50	87.8	0.05	12.15

20. El análisis típico de la mezcla de tierras raras presente con el ítrio en los solutos en reflujo es el siguiente:

336406



<u>Elemento</u>	<u>Contenido, % (relativo)</u>
Pr	Menor de 1,0
Nd	Menor de 1.0
Sn	10.0
5. Eu	1.1
Gd	13.3
Tb	14.9
Dy	7.6
Ho	Aprox. 0.4
10. Er	0.2
Y	Aprox. 51.0

= . =

336406



1967

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad patente británica nº 4952 del 4 de Febrero de 1966.

5. 1.- Mejoras en el procedimiento de separación del elemento ítrio del tipo discontinuo o por partidas, en dos etapas, para separar una solución que contiene ítrio muy puro de una mezcla inicial que contiene ítrio y otras tierras raras, caracterizado por:
 10. (a) disolver la mezcla en un disolvente, por lo menos, de un par de dos disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles; tratar estas soluciones en contracorriente en un sistema de extracción multigradual de líquido a líquido y devolver todos los solutos que salgan por cada extremo de dicho sistema
 15. de extracción multigradual en contracorriente de líquido a líquido al otro extremo del sistema de que se deriven; proseguir este tratamiento hasta que se haya logrado separación suficiente;



336406

5. (b) detener el paso de ambos disolventes que circulan en contracorriente; vaciar las unidades del sistema de extracción multigradual que contengan una solución de concentrado de ítrio; recuperar este concentrado y disolverlo en uno por lo menos de los disolventes de un segundo par de dos disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles, uno de los cuales por lo menos es diferente de los del primer par;
10. (c) tratar la segunda solución resultante, o las segundas soluciones resultantes, de concentrada de ítrio en contracorriente en un sistema de extracción multigradual de líquido a líquido y devolver todos los solutos que salgan por cada extremo de dicho segundo sistema de extracción multigradual en contracorriente de líquido a líquido al extremo del sistema de que se hayan derivado; proseguir este tratamiento hasta que se haya logrado de nuevo separación suficiente;
15. (d) detener el paso de ambos disolventes que circulan en contracorriente; y vaciar las unidades que contengan una solución de ítrio apropiadamente puro.
20. 2.- Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizados en que los dos disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles de la etapa (a) son un ácido mineral acuoso y una solución en hidrocarburo de un ácido carboxílico de cadena ramificada.
25. 3.- Mejoras como se define en la reivindicación 2, caracterizados en que el ácido carboxílico terciario tiene de 8 a 20 átomos de carbono por molécula.

336406



4.- Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizados en que el ácido carboxílico de cadena ramificada se emplea en solución en un disolvente hidrocarburo inerte.

5. 5.- Mejoras como se define en la reivindicación 1, caracterizados en que el segundo par de disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles está constituido por ácido nítrico acuoso y fosfato de tributilo.

10. 6.- Mejoras como se define en la reivindicación 5, caracterizados en que el fosfato de tributilo se emplea en solución en un disolvente hidrocarburo inerte.

7.- Mejoras como se define en la reivindicación 5, caracterizados en que la concentración de las tierras raras, como óxidos, en el ácido nítrico acuoso no es superior a 160 g/litro.

15. 8.- Mejoras como se define en la reivindicación 7, caracterizados en que la concentración de las tierras raras, como óxidos, en el ácido nítrico acuoso es de 80 a 120 g/litro.

20. 9.- Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, en un método por partidas o discontinuo para separar una tierra rara (con cuya expresión se entiende, para los fines de esta reivindicación, que se incluye el ítrio) de una mezcla inicial de tierras raras, caracterizadas porque comprenden : disolver la mezcla inicial en un disolvente, por lo menos, de un par de disolventes

336406



por lo menos parcialmente inmiscibles; tratar la solución resultante, o las soluciones resultantes, en contracorriente en un sistema de extracción multigradual de líquido a líquido y devolver todos los solutos que emanen de cada extremo de dicho sistema de extracción multigradual en contracorriente de líquido a líquido al extremo del sistema de que se deriven, proseguir este tratamiento hasta haber alcanzado separación suficiente; detener el paso de ambos disolventes que circulan en contracorriente y recuperar la tierra rara deseada de una o más unidades del sistema de extracción multigradual que la contenga con la pureza deseada; y que se caracteriza en que uno de los disolventes es un ácido carboxílico terciario de cadena ramificada.

10.- Mejoras como se define en la reivindicación 9, caracterizados en que el ácido carboxílico terciario tiene de 8 a 20 átomos de carbono por molécula.

11.- Mejoras como se define en la reivindicación 9, caracterizado en que el ácido carboxílico terciario se emplea en disolución en un disolvente hidrocarburo inerte.

12.- Mejoras como se define en la reivindicación 9, caracterizados en que el otro de los dos disolventes por lo menos parcialmente inmiscibles es un ácido mineral acuoso.

13.- Mejoras como se define en la reivindicación 9, caracterizados en que la tierra rara que ha de separarse es el ítrio.

336406



1967

14.- Mejoras en el procedimiento de separación del elemento ítrio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 3 de Febrero de 1967

p.a.

JAIME ISERN

R. R.

Firmado: LUIS REY PADILLA.