



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 462677	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 27 SET. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76.29009	27 de septiembre de 1.976	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B, B01D / G07D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DEL GALIO CONTENIDO EN SOLUCIONES ACUOSAS MUY BASICAS.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.

72 INVENTOR (ES)
Jacques HELGORSKY, Ing. Alain LEVEQUE, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento en el procedimiento de recuperación del galio de soluciones muy básicas por extracción líquido/líquido descrito en la solicitud de patente principal francesa nº 74.24263 y sus adiciones números 75.11200 y 75.11797.

Estas solicitudes describen principalmente un procedimiento de recuperación del galio presente en soluciones acuosas alcalinas que contienen también compuestos de aluminio y del sodio, por extracción líquido/líquido por medio de hidroxiquinoleinas sustituidas. El procedimiento es más particularmente aplicado a la recuperación del galio de las lejías de aluminato de sodio del procedimiento BAYER por medio de beta alquenil hidroxí-8 quinoleinas. El procedimiento de recuperación del galio descrito en estas solicitudes comprende una etapa de extracción propiamente dicha y una etapa de regeneración del disolvente y de recuperación del galio por medio de ácidos fuertes. Existen dos variantes preferidas de realización de este procedimiento según el ácido utilizado y su concentración en la etapa de regeneración del disolvente cargado de galio. Según una primera variante, el procedimiento preferido de recuperación del galio presente en soluciones acuosas muy básicas que contienen también compuestos de aluminio y de sodio, comprende las fases siguientes:

- puesta en contacto de la solución acuosa con una hidroxiquinoleina sustituida insoluble en agua en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado del grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados o no, de tal forma, que el galio y una cierta cantidad de sodio y de aluminio se transfieran de la fase acuosa a la fase orgánica,

- separación de la fase orgánica de la fase acuosa,
- puesta en contacto de la fase orgánica con una solución acuosa diluida de un ácido para extraer el sodio y el aluminio de la fase orgánica, restando el galio en solución en la citada fase orgánica,
- separación de la fase orgánica de la fase acuosa y puesta en contacto de la fase orgánica restante con una solución acuosa de ácido mas concentrada con el fin de extraer el galio de la fase orgánica en la fase acuosa,
- separación del galio de la fase acuosa.

Los ácidos utilizados son preferentemente el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido nítrico. La concentración de la solución acuosa diluida de ácido está comprendida preferentemente entre 0,4 M y 0,8 M, la concentración de la solución acuosa de ácido mas concentrada es superior preferentemente a 1,6 M. Pero en el caso en que se utilice el ácido clorhídrico éste está comprendido preferentemente entre 1,3 M y 2,2 M y mas especialmente entre 1,6 y 1,8.

Según una segunda variante, el procedimiento preferido de recuperación del galio comprende las fases siguientes:

- puesta en contacto de la solución acuosa con una hidroxiquinoleína sustituida insoluble en agua en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado del grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados o no de tal forma que el galio y una cierta cantidad de sodio y de aluminio pasen de la fase acuosa a la fase orgánica,
- separación de la fase orgánica de la fase acuosa,
- puesta en contacto de la fase orgánica con una solución acuosa concentrada de un ácido capaz de acomplejar el galio en forma aniónica, restando el galio en solución en la fase or-

gánica, mientras que el sodio y el aluminio pasan a la fase acuosa.

- separación de la fase orgánica de la fase acuosa y puesta en contacto de la fase orgánica restante con una solución acuosa diluida de ácido para transferir el galio de la fase orgánica a la fase acuosa.
- separación del galio de la fase acuosa.

Los ácidos utilizados son preferentemente el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico. La concentración de la solución concentrada está comprendida preferentemente entre 5 M y 8 M y la de la solución diluida entre 1,3 M y 2,2 M.

Además puede considerarse igualmente, si se desea obtener un galio menos purificado, operar según las etapas siguientes:

- puesta en contacto de la solución acuosa con una hidroxiquinoleína sustituida insoluble en agua en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado del grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados o no, de tal forma que el galio y una cierta cantidad de sodio y de aluminio se transfieran de la fase acuosa a la fase orgánica,
- separación de la fase orgánica de la fase acuosa,
- puesta en contacto de la fase orgánica con una solución de un ácido para extraer el sodio, el aluminio y el galio de la fase orgánica,
- separación de la fase acuosa y orgánica,
- recuperación del galio, del sodio y del aluminio.

Las soluciones de ácidos utilizadas son preferentemente bien soluciones de ácido sulfúrico o de ácido nítrico con una concentración superior a 1,6 M bien ácido clorhídrico

o de ácido bromhídrico con una concentración comprendida entre 1,3 M y 2,2 M.

De manera conocida, en la etapa de extracción del galio descrita en esta solicitud, puede ser ventajoso agregar en la fase orgánica de extracción cuerpos con función alcohol, tales como los alcoholes pesados como el N-decanol y el isodecanol y fenoles pesados diversos, así como diversos otros compuestos disolventes tales como ciertos ésteres fosfóricos como el tri-butil fosfato.

La concentración en hidroxiquinoleína sustituida, en la fase orgánica no tiene necesidad de ser muy elevada, ya que a partir de una concentración de tan solo 2 % la extracción del galio es notable debido al hecho de la mucho mayor afinidad de estos complejantes para el galio que para el aluminio y el sodio; no obstante en la práctica concentraciones del orden del 10 % son más favorables y permiten la extracción de la mayor parte del galio.

Por otra parte, aunque la temperatura no sea un parámetro crítico para obtener buenos resultados según el procedimiento descrito en estas solicitudes, es ventajoso que la etapa de extracción sea efectuada a una temperatura bastante elevada prácticamente inferior a 100°C y de preferencia comprendida entre 50 y 80°C. Se puede agregar que en la práctica industrial las soluciones generalmente tratadas son soluciones de aluminato del procedimiento BAYER y particularmente las soluciones denominadas "descompuestas" que están a una temperatura próxima de 50°C, se encuentra que esta temperatura, aunque menos favorable que una temperatura más elevada, basta no obstante para asegurar rendimientos de extracción satisfactorios; además, la etapa de regeneración del disolvente y de recupera-

5 ción del galio se efectúa de tal forma que la fase orgánica es tratada con el fin de recuperar el galio por una solución de ácido a una temperatura inferior a la de la etapa de extracción y de preferencia en las proximidades de la temperatura ambiente.

10 Las soluciones muy básicas tratadas según el procedimiento descrito en estas solicitudes son principalmente aquellas en las que la concentración en OH^- puede ir hasta 13-14 iones g/l. Así, las lejías de aluminato sódico del procedimiento BAYER tratadas preferentemente según este procedimiento tienen generalmente composiciones que corresponden a:

Na_2O : 100 - 400 g/l

Al_2O_3 : 40 - 150 g/l

15 las lejías denominadas "descompuestas" tienen generalmente composiciones tales como:

Na_2O : 150 - 200 g/l

Al_2O_3 : 70 - 100 g/l

20 En la práctica industrial, las instalaciones utilizadas según este procedimiento se presenta de la manera siguiente: en un primer dispositivo de extracción a contra-corriente se envía la solución de aluminato sódico empobrecida en alumina a continuación de su "descomposición" y la fase orgánica constituida del acomplejante elegido, de un disolvente y eventualmente cuerpos con función alcohol y otros compuestos disolventes; el galio pasa entonces en una fracción importante a la fase orgánica, cuya fracción depende de los caudales respectivos de los dos líquidos. Pasan igualmente a la fase orgánica, el aluminio, el sodio y ciertas impurezas. La fase orgánica así cargada se pone en contacto en otro dispositivo de extracción
25
30 con una primera solución de regeneración constituida por un

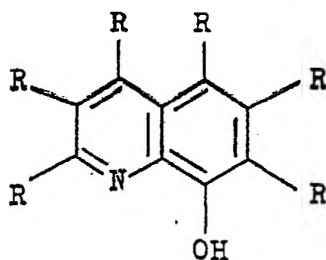
ácido fuerte diluido o por un ácido fuerte acomplejante concentrado, lo que en los dos casos no deja prácticamente en esta fase orgánica mas que el galio; esta fase orgánica es tratada a continuación en un tercer dispositivo de extracción a contra corriente donde se pone en contacto con un ácido fuerte con fines de recuperación del galio, a continuación sufre un lavado con agua antes de ser reciclada al primer dispositivo de extracción a contra-corriente. La solución ácida que ha recuperado el galio es tratada a continuación con el fin de terminar su purificación, a continuación el galio es extraído.

Se puede considerar igualmente un dispositivo industrial mas simple pero que conduce a un galio menos purificado, tal tipo de dispositivo comprende un primer dispositivo de extracción como se ha descrito precedentemente a la salida del cual se efectúa, en un segundo aparato, que funciona a contra-corriente, una sola regeneración por una solución de ácido, del aluminio, el sodio y del galio contenido en el disolvente.

Según la presente invención se ha encontrado que la utilización prolongada de alquenil hidroxí-8 quinoleína en una unidad de extracción del galio según el procedimiento descrito en la solicitud de patente francesa nº 74.24263 (publicación nº 2.277.897) y sus dos adiciones números 75.11200 y 75.11797 conduce a su degradación progresiva lo que se traduce por una disminución de su poder extractante. La presente invención consiste en una selección en la clase de las hidroquinoleínas sustituidas descritas en las solicitudes anteriores, ciertas de ellas han revelado mostrar una estabilidad que no se altera debido a su utilización prolongada y que conservan las notables propiedades extractantes del galio de las lejías de aluminato de sodio de las alquenil hidroxí-8 quinoleínas que es-

tan principalmente descritas en estas solicitudes.

La presente invención es una adición a la patente nº 74.24263 y se refiere a un perfeccionamiento al procedimiento de recuperación del galio contenido en soluciones acuosas muy básicas por extracción líquido/líquido por medio de una fase orgánica constituida principalmente por hidroxiquinoleinas sustituidas insolubles en agua y de un disolvente orgánico caracterizado porque las hidroxiquinoleinas sustituidas se eligen de entre el grupo constituido por las hidroxiquinoleinas de fórmula general:

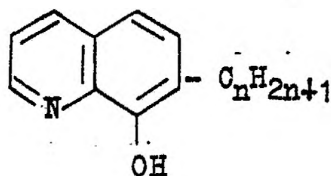


en la que R es un radical alquilo o un hidrógeno.

Según un modo de realización preferido de la invención, el radical alquilo R comprende de 5 a 20 átomos de carbono. Se ha revelado que generalmente por debajo de aproximadamente 5 átomos de carbono las hidroxiquinoleinas sustituidas según la invención presentan una solubilidad que se vuelve demasiado importante en medio ácido o básico, lo que hace su utilización no económica como consecuencia de las pérdidas subsiguientes. Por encima de 20 átomos de carbono las hidroxiquinoleinas sustituidas según la invención presentan una viscosidad que hace su empleo difícil.

Según otro modo de realización preferido de la invención, el radical R está situado en posición 7 sobre el ciclo hidroxí-8-quinoleína y los productos preferidos utilizados se-

gún el procedimiento de la invención responden a la fórmula general:



en la que n está comprendido preferentemente entre 5 y 20.

10 Las hidroxiquinoleinas según el procedimiento de la invención permiten una extracción casi total y sin pérdida en el transcurso del tiempo del galio presente en las soluciones acuosas muy básicas y en particular lejías de aluminato sódico del procedimiento BAYER.

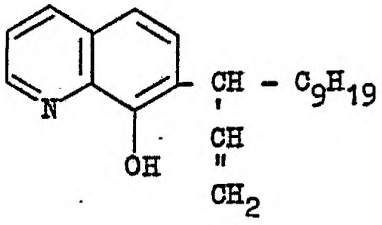
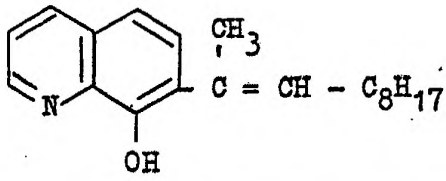
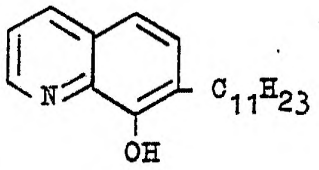
15 Las modalidades de realización del procedimiento según la invención son las que se han referido anteriormente.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLO 1

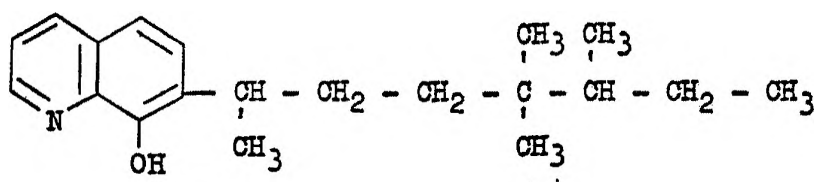
20 Este ejemplo ilustra la degradación de las alquenilhidroxiquinoleinas y la no degradación de las alquenilhidroxiquinoleinas según la invención en condiciones de basicidad equivalentes a las de una lejía de aluminato del procedimiento BAYER.

25 Las hidroxiquinoleinas siguientes se han sometido a un ensayo rápido de degradación a 150°C en un medio NaOH 5 M. Estando destinado el ensayo a clasificar los diversos productos, el grado de degradación se ha medido por análisis cromatográfico en fase gaseosa de los productos resultantes tras 24 horas y 72 horas

hidroxiquinoleina ensayada	grado de degradación tras	
	24 horas	72 horas
5 β alquenil hidroxiquinoleina 	5 %	50 %
10 α alquenil hidroxiquinoleina 	100 %	
15 alquenilhidroxiquinoleina 	ninguna degra dación detec- table.	ninguna de gradación detectable.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el procedimiento de la inven-
ción cuando se utiliza la hidroxiquinoleina A de fórmula



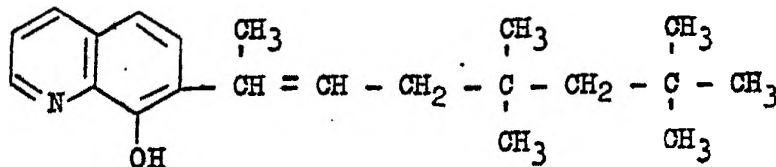
Se efectúa la extracción del galio en una instalación

5 industrial de extracción que funciona en continuo a contra-
 -corriente y conforme a lo que se ha descrito en la presente
 solicitud. En un primer dispositivo de extracción a contra-
 -corriente, se envía una solución de aluminato sódico que tie
 10 ne la composición Al_2O_3 90 g/l, Na_2O 185 g/l, Ga 250 mg/l y
 una fase orgánica constituida por una solución al 8 % de A en
 una mezcla 90-10 de queroseno-decanol. La temperatura de ex-
 tracción es de $50^{\circ}C$, el tiempo de residencia es de 1 h y la
 relación de las fases igual a 1. En el segundo dispositivo
 15 de extracción, la fase orgánica se pone en contacto con una
 solución de regeneración constituida por ácido clorhídrico 6N.
 En el tercer dispositivo de extracción que funciona a tempera
 tura ambiente, la fase orgánica se pone en contacto con una
 solución de ácido clorhídrico 1,8 N. Se ha seguido el grado
 20 de recuperación del galio en función del tiempo de funciona-
 miento de la instalación. Se comprueba que tras 1000 H de
 funcionamiento el grado de recuperación del galio ha conserva
 do su valor inicial del 75 %.

EJEMPLO 3

25 Este ejemplo está dado a título comparativo e ilus-
 tra la degradación del grado de recuperación del galio en el
 transcurso del tiempo cuando se opera en la misma instalación
 en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 2
 utilizando la hidroxiquinoleína B de fórmula:

25



Los resultados son los siguientes:

30

Duración de funcionamiento	Grado de recuperación del galio
1 H	76 %
10 H	48 %
40 H	34 %
280 H	20 %
760 H	18 %

5

10

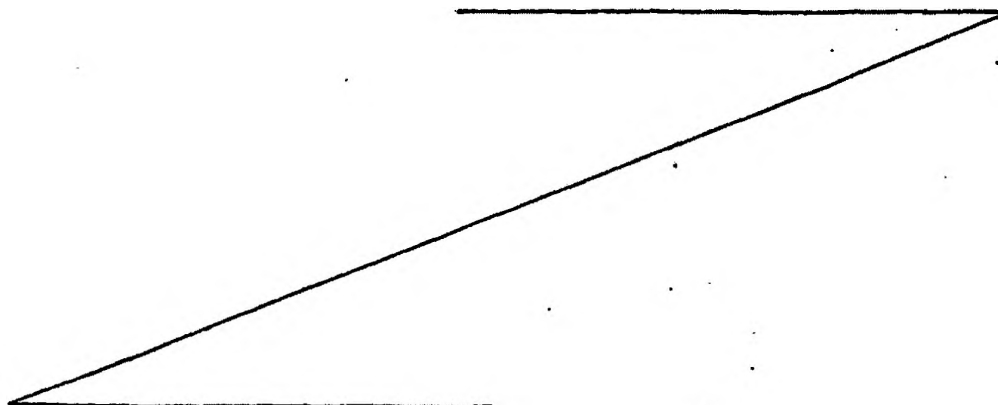
Por otra parte se comprueba que la eficacia de la regeneración por HCl permanece excelente conteniendo la fase orgánica reciclada en todos los casos menos de 5 mg/l de galio antes de un nuevo contacto con la lejía BAYER.

15

Evidentemente es posible extraer el galio con el producto B, pero en este caso si se quiere mantener un grado de extracción del galio conveniente se está obligado a reajustar el producto B en el transcurso de la extracción, lo que tiene por principal inconveniente no ser económico.

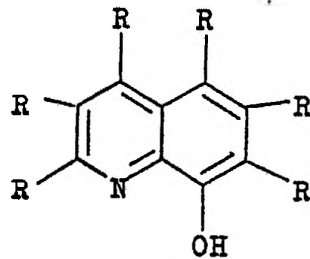
20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

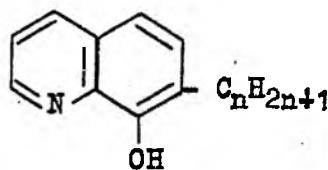
5 1ª.- Procedimiento de recuperación del galio contenido en soluciones acuosas muy básicas, caracterizado porque se somete a una extracción líquido/líquido, una fase orgánica constituida principalmente por un disolvente orgánico e hidroxiquinoleinas sustituidas insolubles en agua, donde las hidroxiquinoleinas responden a la fórmula general:



15 en la que R se elige de entre el grupo que comprende el hidrógeno y un grupo alquilo de fórmula $R-C_nH_{2n+1}$.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agrupamiento $R-C_nH_{2n+1}$ es tal que n es mayor ó igual a 5 y menos ó igual a 20.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las hidroxiquinoleinas responden a la fórmula general:

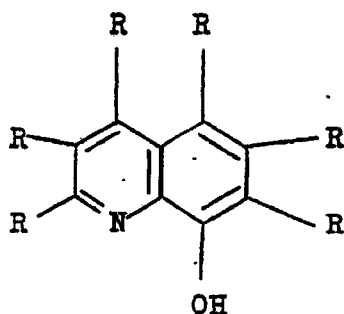


30 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las soluciones acuosas muy básicas tratadas por medio de la fase orgánica son soluciones de aluminato sódico de unidades de producción de alumina según el procedimiento Bayer que contienen principalmente

galio, aluminio y sodio.

5 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende las etapas siguientes: puesta en contacto de la solución acuosa de aluminato sódico de la unidad de producción de alúmina según el procedimiento Bayer con una fase orgánica de tal forma que el galio y una cierta cantidad de sodio y de aluminio se transfieran de la fase acuosa a la fase orgánica, la citada fase orgánica estando constituida principalmente por hidroxiquinoleína que responden a la fórmula general:

10



en la que R se elige de entre el grupo que comprende el hidrógeno y un grupo alquilo de fórmula $R-C_nH_{2n+1}$ en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado del grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados o no; separación de la fase orgánica de la fase acuosa; puesta en contacto de la fase orgánica con una solución acuosa diluida de un ácido para extraer el sodio y el aluminio de la fase orgánica, el galio quedando en solución en la citada fase orgánica; separación de la fase orgánica de la fase acuosa y puesta en contacto de la fase orgánica con una solución acuosa de ácido mas concentrada con el fin de extraer el galio de la fase orgánica en la fase acuosa; separación del galio de la fase acuosa.

20

25

30

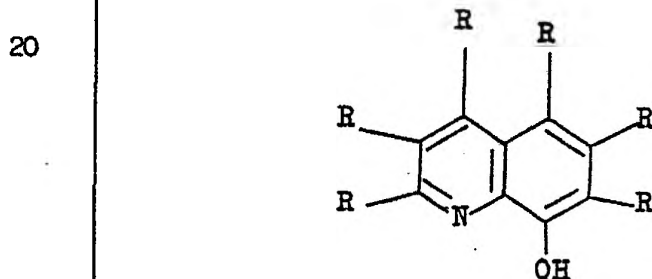
40

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el ácido utilizado se elige de entre el grupo que comprende el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido nítrico.

5 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque la concentración de la solución acuosa diluida de ácido está comprendida entre 0,4 M y 0,8 M.

10 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque la concentración de la solución acuosa mas concentrada de ácido es superior a 1 M.

15 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende las etapas siguientes: puesta en contacto de la solución acuosa de aluminato sódico de una unidad de producción de alúmina según el proceso Bayer con una fase orgánica de tal forma que el galio y una cierta cantidad de sodio y de aluminio se transfieran de la fase acuosa a la fase orgánica, estando constituida la citada fase orgánica principalmente de hidroxiquinoleinas que responden a la fórmula:



25 en la que R se elige de entre el grupo que comprende el hidrógeno y un grupo alquilo de fórmula $R-C_nH_{2n+1}$ en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado del grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados o no; separación de la fase orgánica de la fase acuosa;

30 puesta en contacto de la fase orgánica con una solución acuosa

40

concentrada de un ácido capaz de acomplejar el galio en forma aniónica, quedando el galio en solución en la fase orgánica, mientras que el sodio y el aluminio pasan a la fase acuosa; separación de la fase orgánica de la fase acuosa y puesta en contacto de la fase orgánica restante con una solución acuosa diluida de ácido para transformar el galio de la fase orgánica en la fase acuosa; separación del galio de la fase acuosa.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido se elige de entre el grupo que comprende el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la solución acuosa concentrada tiene una concentración comprendida entre 5 M y 8 M.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la concentración de la solución acuosa diluida de ácido es inferior a 2,2 M.

13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque la primera etapa del procedimiento que consiste en una puesta en contacto de la solución acuosa de aluminato de sodio con la fase orgánica, se efectúa en caliente.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la temperatura de la primera etapa es inferior a 100 °C.

15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque la fase orgánica cargada de galio se trata por una solución acuosa de ácido con el fin de recuperar el galio a una temperatura inferior a la de la primera etapa de puesta en contacto de la solución de aluminato con la fase orgánica.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura utilizada es la temperatura ambiente.

5 17ª.- Procedimiento de recuperación del galio contenido en soluciones acuosas muy básicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 27 SET. 1977

RHONE-POULENC INDUSTRIES

J. M. C. 17 AGERO Y PUNED
P. P. Firmado J. Suarez Diaz

10

