

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | |
|-------|--------------------------|-------|
| 10 ES | 11 NUMERO | 12 A1 |
| | 479.023 | |
| | 22 FECHA DE PRESENTACION | |
| | 28 MAR. 1978 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES: | | |
| 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 77.21607 | 13 de julio de 1.977 | FRANCIA |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C22B3/00, 58/00 | 471.694 |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DEL GALIO DE SOLUCIONES ACUOSAS MUY BASICAS POR EXTRACCION LIQUIDO/LIQUIDO. | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| RHONE-POULENC INDUSTRIES | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| 22, Avenue Montaigne, 75 PARIS (8ème), Francia. | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Jacques HELGOTSKY, Ing., Alain LEVEQUE, Ing. | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO. | | |

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la recuperación del galio de soluciones muy básicas por extracción líquido/líquido que se describe en la solicitud de patente francesa 74 24263 y sus certificados de adición números 75 11200, 75 11797, y 76 29009.

Estas solicitudes describen en particular un procedimiento de recuperación del galio presente en soluciones acuosas alcalinas que contienen igualmente compuestos de aluminio y de sodio, por extracción líquido/líquido por medio de hidroxiquinoleinas sustituidas. Este procedimiento se aplica más en particular a la recuperación del galio de las lejías de aluminato de sodio del procedimiento BAYER con ayuda de hidroxiquinoleinas. El procedimiento de recuperación del galio descrito en esta solicitud comprende una etapa de extracción propiamente dicha y otra etapa de regeneración del disolvente y de recuperación del galio por medio de ácidos fuertes. Existen variantes preferidas de realización de este procedimiento según, por una parte, el ácido utilizado y su concentración en la etapa de regeneración del disolvente cargado de galio y, por otra, según la pureza del galio que se desee recoger. Según una primera variante, el procedimiento preferido de recuperación del galio presente en soluciones acuosas muy básicas que contienen igualmente compuestos del aluminio y del sodio comprende las siguientes fases:

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

- separación de la fase orgánica y 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 or-

gánica, permaneciendo el galio en solución en la 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 más concentrado a fin de extraer el galio en la fase orgánica en la fase acuosa,

5 - 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 diluída de ácido está preferentemente comprendida entre 0,2 M y 0,5 M. La concentración de la solución acuosa de ácido más concentrada generalmente es superior a 1,6 M; sin embargo, en el caso en que se utilice ácido -
10 clorhídrico, ésta está preferentemente comprendida entre 1,3 M y 2,2 M y más especialmente entre 1,6 M y 1,8 M.

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

15 - puesta en contacto de la solución acuosa con una hidroxiquinoleína substituída insoluble en agua en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado en el grupo que comprende los hidrocarburos - alifáticos y aromáticos halogenados ó no de tal modo que el galio y una - cierta cantidad de sodio y de aluminio pasen de la fase acuosa a la fase -
20 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, permaneciendo el galio en solución en la fase orgánica, mientras que el -
25 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 diluída de ácido para transferir el galio de la fase orgánica a la fase acuosa,

- separación del galio de la fase acuosa.

30 Los ácidos utilizados son preferentemente el ácido clorhídrico

y el ácido bromhídrico. La concentración de la solución concentrada está preferentemente comprendida entre 5 M y 8 M y la de la solución diluída - entre 1,3 M y 2,2 M.

5 Además, y según otra variante, si se desea un galio menos -
purificado, el procedimiento puede comprender las siguientes etapas:

- puesta en contacto de la solución acuosa con una hidroxiqui-
noleina sustituida insoluble en agua en solución en un disolvente orgáni-
co insoluble en agua tomado en el grupo que comprende los hidrocarburos -
alifáticos y aromáticos halogenados ó no, de tal modo que el galio y una -
10 cierta cantidad de sodio de alúmbio 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 acuo-
sa de un ácido para extraer el sodio, el aluminio y galio de la fase orgá-
15 nica,

- separación de la fase acuosa y orgánica,
- recuperación del galio, sodio y aluminio.

Los ácidos utilizados son preferentemente ó bien el ácido sul-
fúrico ó el ácido nítrico a una concentración superior a 1,6 M, ó bien el
20 ácido clorhídrico ó el ácido bromhídrico a una concentración comprendida
entre 1,3 M y 2,2 M.

De forma conocida de por sí, en la etapa del extracción del -
galio descrita en estas solicitudes, puede resultar ventajoso añadir a la
fase orgánica de extracción cuerpos de función alcoholica, tales como alco-
25 holes pesados como N-decanol y isodecanol y fenoles pesados diversos, así
como otros diversos compuestos disolventes tales como algunos estéres fos-
fóricos como tri-butyl fosfato.

La proporción en hidroxiquinoleina sustituida en la fase orgá-
nica no es crítica y puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo,
30 una proporción comprendida entre el 1 y el 50 % en volumen llevada a la -

fase orgánica resulta en general conveniente, siendo una proporción comprendida entre el 6 y el 12 %, económicamente favorable.

Las hidroxiquinoleinas pueden utilizarse según la invención so las ó en mezclas.

5 Además, aunque la temperatura no sea un parámetro crítico para obtener excelentes resultados según el procedimiento descrito en estas solicitudes, resulta ventajoso que la etapa de extracción sea efectuada a una temperatura bastante elevada, prácticamente inferior a 100°C y preferentemente comprendida entre 50 y 80°C. Se puede añadir en la práctica industrial, las soluciones generalmente trazadas son soluciones de aluminato del procedimiento BAYER y particularmente las soluciones denominadas "descompuestas" que están a una temperatura próxima de 50°C y se observa que esta temperatura aunque menos favorable que una temperatura más elevada es sin embargo suficiente para asegurar rendimientos de extracción satisfactorios; además, la etapa de regeneración del disolvente y de recuperación del galio es efectuada de tal forma que la fase orgánica es tratada a fin de recuperar con ello el galio por una solución de ácido a una temperatura inferior a la de la etapa de extracción y preferentemente próxima de la temperatura ambiente.

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

25 Na₂O : 100 a 400 g/l
 Al₂O₃ : 40 a 150 g/l

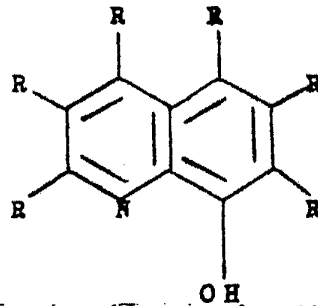
teniendo las lejías denominadas "descompuestas" generalmente composiciones tales como:

30 Na₂O : 150 a 200 g/l
 Al₂O₃ : 70 a 100 g/l

En la práctica industrial, las instalaciones utilizadas según este procedimiento se presentan de la siguiente manera: en un primer dispositivo de extracción se envía la solución de aluminato de sodio empobrecida en alúmina como consecuencia de su "descomposición" y la fase orgánica constituida por el acomplejante elegido, por un disolvente y eventualmente por cuerpos de función alcohólica y otros compuestos disolventes; el galio pasa entonces para una fracción importante a la fase orgánica, fracción - que depende de los caudales respectivos de los dos líquidos. Igualmente pasan a la fase orgánica, aluminio, sodio y ciertas impurezas. La fase orgánica así cargada es puesta en contacto en otro dispositivo de extracción con una primera solución de regeneración constituida por un ácido fuerte diluido ó por un ácido fuerte acomplejante concentrado, lo que en ambos casos no deja prácticamente en esta fase orgánica más que galio; esta fase orgánica es tratada a continuación en un tercer dispositivo de extracción a contra-corriente donde se pone en contacto con ácido fuerte con vistas a la recuperación del galio y después sufre un lavado con agua antes de reciclarse al primer dispositivo de extracción; una vez recuperado el galio, la solución ácida es a continuación tratada a fin de completar su purificación, y después el galio es así extraído. Igualmente se puede considerar un dispositivo industrial más simple pero que conduzca a un galio menos purificado, comprendiendo este tipo de dispositivo un primer aparato de extracción como se ha descrito anteriormente a cuya salida se efectúa en un segundo aparato que funciona a contra-corriente, una sola regeneración por una solución de ácidos fuertes, aluminio, sodio y galio contenidos en la fase orgánica.

Además, según la solicitud n° 7629009 se ha encontrado que la utilización prolongada de alcenil-hidroxi-8 quinoleina en una unidad de extracción del galio según el procedimiento descrito en la solicitud de patente francesa n° 7.424.263 (publicada con el n° 2.227.897) y sus dos certificados de adición números 7.511.200 y 7.511.797 conduce a su degradación pro

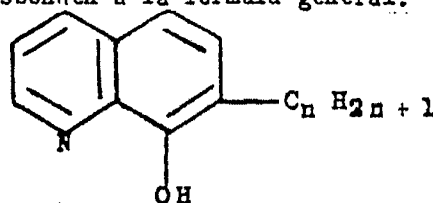
gresiva en virtud de la basicidad del medio de extracción, lo que se traduce por un descenso de su poder de extracción. La entidad solicitante ha seleccionado, en la clase de las hidroxiquinoleinas substituídas, algunas de ellas que se revelan como que se presentan una estabilidad mayor en medio muy básico y que conservan las notables propiedades de extracción del galio de las lejías de aluminato de sodio de las alcanil hidroxi-8 - quinoleinas. Así pués, la entidad solicitante ha propuesto en su solicitud nº 76 29009 hidroxiquinoleinas substituídas elegidas entre el grupo constituido por las hidroxiquinoleinas de fórmula general:



en la que R es un radical alquil ó un hidrógeno.

El radical alquil R comprende, en una forma de realización preferida, de 5 a 20 átomos de carbono.

Según otra forma de realización preferida, el radical R está situado en posición 7 en el ciclo hidroxi-8 quinoleina y los productos preferidos utilizados responden a la fórmula general:



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

Las hidroxiquinoleinas según este procedimiento permiten una extracción casi total y sin pérdida en el tiempo en que el galio está presente en las soluciones acuosas muy básicas y en particular las lejías de aluminato de sodio del procedimiento BAYER.

Continuando las investigaciones, la entidad solicitante ha encontrado que, aunque la causa esencial de la degradación de las hidroxi-8

quinoleinas sea la naturaleza muy básica del medio, la oxidación de estos productos por oxígeno del aire conducía igualmente a una cierta degradación durante su utilización prolongada; esta última degradación afecta en grados diversos los diferentes tipos de hidroxiquinoleinas utilizables. La presente invención tiene como finalidad obviar este inconveniente.

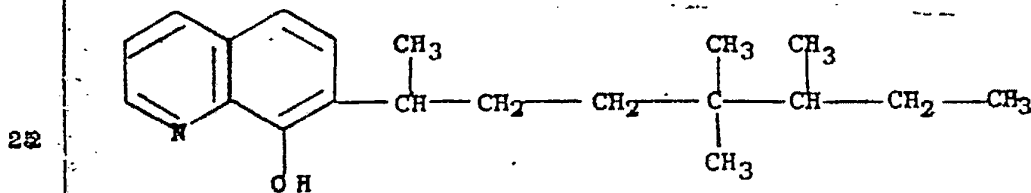
La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado de recuperación del galio contenido en soluciones acuosas muy básicas por extracción líquido/líquido por medio de una fase orgánica constituida principalmente por hidroxiquinoleinas substituidas insolubles en agua y por un disolvente orgánico, caracterizándose porque se efectúa al menos la fase de extracción del galio en atmósfera inerte.

La atmósfera inerte puede estar constituida en particular por una atmósfera de argón ó de nitrógeno.

Las diferentes modalidades de realización del procedimiento según la invención son las que han sido evocadas anteriormente. Todas las fases del procedimiento pueden realizarse en atmósfera inerte, quedando también entendido que la fase de extracción debe serlo obligatoriamente.

El ejemplo dado a continuación pone de manifiesto que el hecho de trabajar en atmósfera inerte durante la fase de extracción del galio de la lejía BAYER permite reducir considerablemente la pérdida en hidroxiquinoleina, lo que mejora notablemente la economía del procedimiento.

Ejemplo: hidroxiquinoleina de fórmula:



ha sido sometida a un ensayo de utilización durante la fase de extracción del galio.

Una lejía BAYER de composición Al_2O_3 : 82 g/l, Na_2O : 185 g/l, Ga 240 mg/l es agitada con una fase orgánica constituida por hidroxiquino-

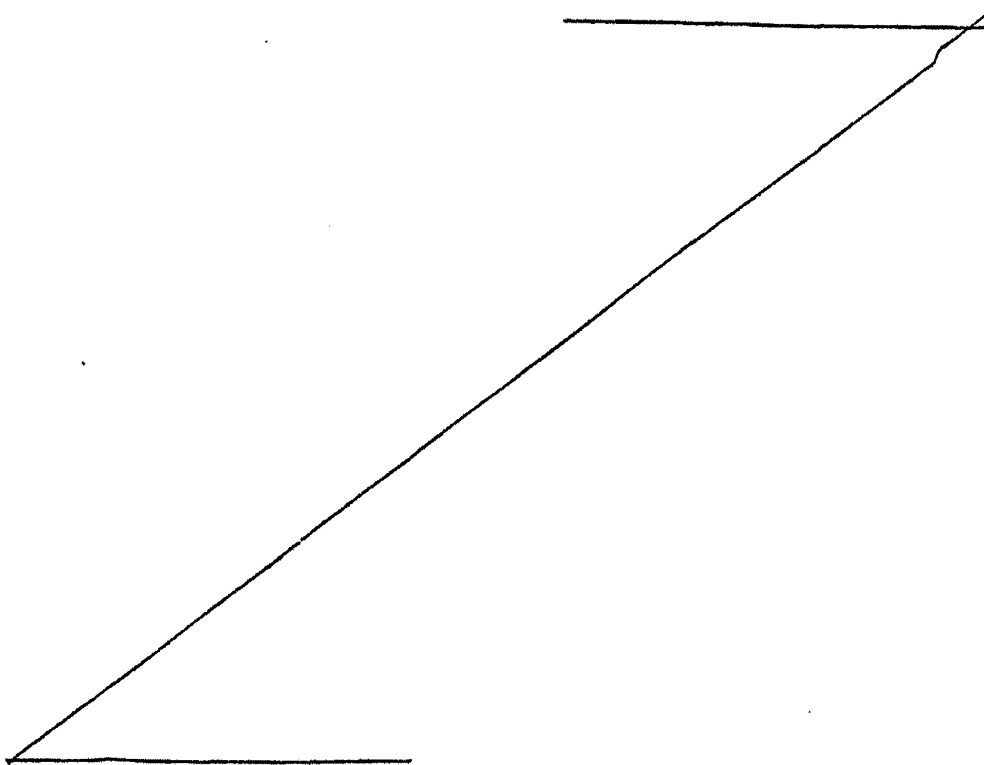
leína en solución al 10 % en una mezcla 90-10 keroseno-decanol, efectúan-
dose la operación a 50°C al aire libre ó en atmósfera de nitrógeno. En fun-
ción del tiempo de agitación, se analiza por cromatografía en fase gaseo-
sa el título en hidroxiquinoína en la fase orgánica. Los resultados obte-
nidos están consignados en el cuadro siguiente que expresa el porcentaje
de pérdida en hidroxiquinoína.

| | | | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|
| Tiempo (horas) | 24 | 100 | 250 | 500 |
| al aire | 5 % | 20% | 55% | 90% |
| con nitrógeno | - | 2% | 4% | 7% |

10

15

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



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de recuperación del galio de soluciones acuosas muy básicas por extracción líquido/líquido, por medio de una fase orgánica constituida principalmente por un disolvente orgánico y por hidroxiquinoleinas substituidas insolubles en agua, caracterizado porque se efectúa al menos la fase de extracción del galio en atmósfera inerte.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera inerte está constituida por nitrógeno.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera inerte está constituida por argón.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las siguientes etapas: puesta en contacto de la solución acuosa de aluminato de sodio de unidades de producción de alúmina según el procedimiento BAYER, que contiene galio, aluminio y sodio, con una fase orgánica de tal modo que el galio y una cierta cantidad de sodio y de aluminio se transfieren de la fase acuosa a la fase orgánica, estando constituida principalmente la fase orgánica por hidroxiquinoleinas substituidas en solución en un disolvente orgánico insoluble en agua tomado en el grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados ó no; 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, permaneciendo 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 restante con una solución acuosa diluida de ácido para transferir el galio de la fase orgánica a la fase acuosa; y separación del galio de la fase orgánica a la fase acuosa; y separación del galio de la fase acuosa.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado

porque el ácido se elige entre el grupo que comprende el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque la solución acuosa concentrada de ácido tiene una concentración comprendida entre 5 M y 8 M.

7.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque la concentración de la solución acuosa diluida de ácido es inferior a 2,2 M.

10 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque la primera etapa del procedimiento, que consiste en una puesta en contacto de la solución acuosa de aluminio de sodio con la fase orgánica, se efectúa en caliente.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura de la primera etapa es inferior a 100°C.

15 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque la fase orgánica cargada de galio es tratada por una solución acuosa de ácido a fin de recuperar así 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.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la temperatura utilizada es la temperatura ambiente.

12.- Procedimiento de recuperación del galio de soluciones acuosas muy básicas por extracción líquido/líquido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 MAR 1970

~~RHONE-POULENC INDUSTRIES~~
~~S. M. GOMIZ ROBLE Y FIGUEROA~~
E. P. Fundador J. Suarez Diaz

