

FIG. 1

L'invention concerne un procédé pour l'extraction sélective de cérium d'une solution aqueuse de sels d'éléments des terres rares, comprenant un sel de cérium dissous.

L'extraction industrielle d'éléments des terres rares à partir de leur minerai (par exemple de monazite ou de bastnasite) passe par l'obtention d'une solution aqueuse de sels desdits éléments, de laquelle on recueille sélectivement ces éléments par une opération de fractionnement, qui peut comprendre un traitement sur un échangeur cationique. Lorsque la solution aqueuse contient une teneur élevée en sel de cérium trivalent il est souhaitable d'extraire celui-ci de la solution avant de soumettre cette dernière à l'opération de fractionnement. A cet effet, on a proposé d'oxyder le cérium trivalent pour précipiter de l'hydroxyde cérique que l'on sépare par filtration. Divers oxydants ont été suggérés pour oxyder le cérium trivalent, en particulier le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium (Kiyoe Umeda "Separação des Elementos das Terras Raras Individuais, por associação das Técnicas de Precipitação Homogênea e de Troca Iônica" Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1973; Pavanin, L.A. et coll., Publ. ACIESP n° 36, 1982, pages 225-244, Chemical Abstracts n° 98-208981; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 5, 1979, pages 318-319).

Dans les procédés faisant usage d'hypochlorite de sodium, ce réactif est habituellement mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse à pH compris entre 3 et 4,5. Bien que ces procédés connus à l'hypochlorite aient donné de bons résultats à l'échelle du laboratoire, ils se sont révélés impraticables à l'échelle industrielle, à cause de la très faible vitesse de la filtration, imputable au caractère gélifique du milieu réactionnel soumis à la filtration. Ces procédés connus nécessitent par ailleurs une quantité importante d'hypochlorite de sodium, nettement supérieure à la quantité stoechiométrique.

L'invention remédie à ces inconvénients, en fournissant un moyen permettant de faciliter et d'accélérer la séparation du précipité d'hydroxyde cérique dans le cas du procédé à l'hypochlorite et de rendre ainsi ce procédé opérationnel à l'échelle industrielle.

En conséquence l'invention concerne un procédé pour l'extraction sélective de cérium d'une solution aqueuse d'un mélange d'éléments des terres rares comprenant un sel de cérium trivalent, selon lequel on ajoute de l'hypochlorite de métal alcalin à la solution aqueuse pour précipiter le cérium à l'état d'hydroxyde cérique et on sépare du brouet résultant, d'une part un précipité d'hydroxyde cérique et, d'autre part, une eau mère contenant les autres éléments à l'état dissous; selon l'invention, on maintient le pH à une valeur supérieure à 4,5 pendant l'addition de l'hypochlorite de métal alcalin à la solution aqueuse.

Dans le procédé selon l'invention, l'hypochlorite de métal alcalin doit être mis en oeuvre en une quantité suffisante pour convertir la totalité du sel de cérium trivalent en hydroxyde cérique (hydroxyde de cérium tétravalent). L'hypochlorite de métal alcalin est généralement mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse. Celle-ci est avantageusement une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium.

Selon l'invention, le pH du milieu réactionnel est maintenu au-dessus de 4,5 pendant l'addition de l'hypochlorite de métal alcalin à la solution aqueuse. Le maintien du pH à une valeur supérieure à 4,5 peut être aisément réalisé par une régulation du débit de la solution d'hypochlorite de métal alcalin.

La température de travail doit être inférieure à la température d'ébullition du mélange réactionnel. Elle peut avantageusement être la température ambiante.

Dans le procédé selon l'invention, le maintien du pH au-dessus de 4,5 pendant l'addition de l'hypochlorite de métal alcalin présente un double avantage. D'une part, il réduit la consommation d'hypochlorite de métal alcalin; d'autre part, il confère au brouet une fluidité remarquable, permettant une séparation facile et rapide du précipité d'hydroxyde cérique. Le procédé selon l'invention se prête bien à une séparation facile, rapide et économique de l'hydroxyde cérique par une opération de décantation ou de filtration.

On préfère, selon une forme d'exécution particulière du procédé, sélectionner une valeur de pH comprise entre 6 et 7, de préférence entre 6 et 6,5. Ces valeurs de pH optimisent la séparation ultérieure de l'hydroxyde cérique et de l'eau mère par une opération de décantation et/ou de filtration.

Après l'addition de l'hypochlorite de métal alcalin, le pH du milieu réactionnel tend à diminuer pour se stabiliser à une valeur sensiblement comprise entre 3,5 et 4,5 pendant la précipitation de l'hydroxyde cérique. Après que l'hydroxyde cérique a précipité, il peut se révéler avantageux, conformément à l'invention de baisser davantage le pH, par exemple entre 2,5 et 3,5, de manière à redissoudre les hydroxydes des autres éléments des terres rares qui ont copécipité avec l'hydroxyde cérique. L'abaissement du pH peut être effectué par addition d'acide chlorhydrique au brouet.

La teneur en cérium de l'eau mère est pratiquement négligeable. Les autres éléments des terres rares y sont présents à l'état de sels dissous. Pour les recueillir sélectivement, on soumet l'eau mère à un traitement de fractionnement. Les traitements de fractionnement des solutions sont bien connus en technique d'extraction des éléments des terres rares et comprennent par exemple le traitement sur un échangeur cationique.

Dans le procédé selon l'invention, le brouet contient généralement du chlore actif qu'il est souhaitable d'éliminer, par exemple avant de traiter l'eau mère sur un échangeur cationique. A cet effet, dans une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention, on soumet le brouet à un traitement de déchloration par entraînement physique dans un gaz inerte, et on lui additionne ensuite une quantité suffisante d'hyposulfite de métal alcalin (par exemple de sodium) pour éliminer le chlore actif qu'il contient. Dans cette variante de l'invention, le gaz doit être choisi parmi ceux qui sont inertes vis-à-vis de l'hydroxyde cérique et des constituants de l'eau mère et qui sont insolubles dans celle-ci. Il peut être par exemple de l'air, de l'argon ou de l'azote. L'air est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, l'origine de la solution aqueuse de sels d'éléments des terres rares n'est pas critique.

L'invention trouve par exemple une application spécialement intéressante pour le traitement des solutions aqueuses de chlorures d'éléments des terres rares, obtenues au moyen du procédé connu comprenant le traitement d'un précipité d'hydroxydes desdits éléments avec de l'acide chlorhydrique, ce précipité étant issu de la réaction d'un minerai de monazite (minerai phosphaté d'éléments des terres rares) avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, par exemple de sodium. Ce procédé connu se trouve notamment décrit dans le document Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 5, 1979, pages 318-319 et dans le document Traité de chimie minérale, Technologie minérale, troisième partie, K. Winnacker et L. Küchler, traduit par A. Zundel, Ed. Eyrolles, Paris, 1965, pages 434-436).

Le procédé selon l'invention permet une extraction efficace du cérium, avec un rendement élevé, généralement compris entre 97 et 99 % en poids, le cérium obtenu présentant un degré de pureté de 95 à 99 % en poids. Comparé au procédé connu dans lequel le traitement avec la solution d'hypochlorite de métal alcalin est exécuté à pH inférieur à 4,5, le procédé selon l'invention réalise une économie sur la consommation d'hypochlorite de métal alcalin. Il facilite par ailleurs la séparation de l'hydroxyde cérique par filtration.

Des particularités et détails de l'invention vont ressortir de la description suivante des deux figures annexées, qui représentent les schémas de deux formes de réalisation particulières du procédé selon l'invention. Dans ces figures, des mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

A la figure 1, on a désigné par la notation de référence 1 un minerai phosphaté d'éléments des terres rares. Il peut s'agir d'un minerai de monazite dont des gisements existent notamment aux Etats-Unis, en Inde et au Brésil et qui contient, outre du cérium, par exemple de l'yttrium et des éléments appartenant au groupe des lanthanides (notamment du lanthane, du praseodyme, du néodyme, du samarium, du gadolinium, de l'ytterbium et du dysprosium).

Le minerai 1, broyé, est traité dans une chambre de réaction 2 avec une quantité suffisante d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 3 pour convertir les phosphates en hydroxydes. On soutire de la chambre de réaction 2, une suspension 4 d'hydroxydes d'éléments des terres rares dans une solution aqueuse de phosphate de sodium. La suspension 4 est traitée sur un filtre 5 où on sépare la solution aqueuse de phosphate de sodium 6 et un précipité 7 contenant les éléments des terres rares à l'état d'hydroxydes. Le précipité 7 est envoyé dans une chambre de réaction 8, où il est traité avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 9 en quantité suffisante pour dissoudre les éléments des terres rares à l'état de chlorures. Le liquide 10 recueilli de la chambre 8 est traité sur un filtre 11 pour en éliminer les matières insolubles 12 (notamment du thorium et la silice provenant de la gangue du minerai). On recueille du filtre 11 une solution aqueuse 13 de chlorures des éléments des terres rares du minerai.

On introduit la solution 13 dans une chambre de réaction 14 et on lui ajoute une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium en une quantité suffisante pour oxyder le cérium trivalent en cérium tétravalent. Conformément à l'invention, on règle l'introduction de la solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 15 dans la chambre 14, de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel en permanence compris entre 6 et 6,5. Pendant l'introduction de la solution d'hypochlorite de sodium dans la chambre 14, le cérium trivalent est progressivement oxydé en cérium tétravalent. Immédiatement après la fin de l'introduction de la solution d'hypochlorite de sodium 15 dans la chambre 14, on envoie le mélange réactionnel 16 dans une chambre de maturation 17 de laquelle on recueille un brouet 19 d'hydroxyde cérique. On envoie le brouet 19 dans une chambre 20, où on abaisse son pH à une valeur égale ou inférieure à 4 par une addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 21. Le brouet 25 recueilli de la chambre 20 contient la quasi totalité du cérium du minerai 1 à l'état d'hydroxyde cérique insoluble et les autres éléments des terres rares du minerai 1 à l'état de chlorures dissous. Il est introduit en tête d'une colonne 26 alimentée, à la base, par un courant d'air 27. Dans la colonne 26, le brouet 25 circule à contre-sens du courant ascendant d'air qui quitte la colonne en 18. Le courant d'air 27 a pour fonction d'extraire le chlore contenu dans le brouet 25. Le courant d'air 18 quittant la colonne 26 est dès lors chargé de chlore. On le traite dans une colonne

d'absorption 22 avec une quantité suffisante d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 23 pour former une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 24 que l'on envoie dans la chambre de réaction 14. L'air déchloré quitte la colonne 22 en 49.

Le brouet 28 que l'on recueille au pied de la colonne 26 contient encore un peu de chlore actif 5 provenant du traitement avec l'hypochlorite de sodium. Pour éliminer ce chlore actif, on introduit le brouet 28 dans une chambre de réaction 29 où on lui additionne une solution aqueuse 30 d'hyposulfite de sodium. Le brouet déchloré 47 recueilli de la chambre 29 est envoyé sur un filtre 31 où on sépare un précipité 10 déchloré d'hydroxyde cérique 48 et une solution aqueuse déchlorée 32. La solution aqueuse 32 recueillie du filtre 31 est traitée de manière connue en soi sur un échangeur cationique 33 pour en extraire de manière sélective les éléments des terres rares qu'elle contient. Des informations sur l'échangeur cationique 33 et sur le processus d'extraction des éléments des terres rares de la solution 32 sont accessibles dans les brevets US - A - 2 798 789 et US - A - 3 228 750. Il est souhaitable de soumettre le précipité d'hydroxyde cérique 48 à un lavage avec de l'eau acidulée, pour éliminer les éléments métalliques qui pourraient le contaminer. Le lavage avec l'eau acidulée peut être opéré sur le filtre 31. L'eau acidulée recueillie après le 15 lavage peut être recyclée dans la chambre de réaction 8, avec la solution d'acide chlorhydrique 9.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention.

Exemple 1 (conforme a l'invention)

20 Cet exemple est décrit en se référant à la figure 2.

Un minerai de monazite a été traité comme exposé dans la description de la figure 1 et on a recueilli une solution aqueuse 13 de chlorures d'éléments des terres rares, contenant 55,0 g desdits éléments (exprimés sous la forme d'oxydes) par litre. On a par ailleurs mis en oeuvre une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 15, ayant une teneur pondérale en chlore actif de 13 %. On a introduit les deux 25 solutions dans la chambre de réaction 14, suivant un processus continu et aux débits respectifs de 12,0 l/h pour la solution de chlorures 13 et de 8,0 l/h pour la solution d'hypochlorite 15. On a ensuite suivi les étapes du procédé schématisé à la figure 1. A l'issue du procédé, on a recueilli un précipité 48 riche en cérium et une eau mère 32 contenant les autres éléments des terres rares du minerai.

Le précipité 48 a été soumis à deux lavages successifs avec de l'eau. A cet effet, on l'a introduit dans 30 une chambre de mélange 36 avec de l'eau acidulée 35 [eau acidulée au moyen d'acide chlorhydrique (pH = 3)] et la dispersion résultante 37 a été envoyée sur un filtre 38. On a recueilli un second précipité 39 et une eau mère 40. Le précipité 39 a été traité avec de l'eau 41 dans une seconde chambre de mélange 42. La dispersion résultante 43 a été filtrée sur un filtre 44, duquel on a recueilli un précipité 45 et une eau mère 46.

35 On a consigné au tableau 1 la concentration et la composition de la solution de départ 13, la concentration et la composition des eaux mères 32, 40 et 46 et la composition des précipités 48, 39 et 45. Le tableau fournit les teneurs pondérales (en %) des éléments exprimés sous la forme d'oxydes. Pour ce qui concerne les précipités 39 et 48, le solde à 100 % du précipité est constitué en majeure partie par du chlorure de sodium.

40

45

50

55

Tableau 1

Eléments (oxydes)	Solution (13) (Conc:55,0 g/l) Composition %	Filtration (31)		Filtration (38)		Filtration (44)	
		Solution (32) (Conc:19,0 g/l) Composition %	Précipité (48) Composition %	Solution (40) (Conc:6,0 g/l) Composition %	Précipité (39) Composition %	Solution (46) (Conc:2,0 g/l) Composition %	Précipité (45) Composition %
La ₂ O ₃	22,0	40,0	2,3	36,5	0,5	3,5	0,2
CeO ₂	47,0	2,0	73	3,0	94	4,0	98
Pr ₆ O ₁₁	5,0	10	0,8	10	0,4	10	0,3
Nd ₂ O ₃	18,0	34	2,9	35	1,4	36	1,2
Sm ₂ O ₃	3,0	6,0	0,6	6,5	0,4	6,7	0,4
Gd ₂ O ₃	1,8	3,5	< 0,1	3,5	-	3,5	-
Y ₂ O ₃	1,8	3,5	< 0,2	3,5	-	3,2	-
Dy ₂ O ₃	0,5	1,0	-	1,0	-	1,1	-

Les exemples 2, 3 et 4 servent à montrer le progrès apporté par l'invention. L'exemple 2 est conforme à l'invention, tandis que les exemples 3 et 4 sont des exemples de référence, non conformes à l'invention.

Dans ces exemples, on a opéré comme décrit plus haut en référence à la figure 1 et on a obtenu une solution aqueuse 13 de chlorures d'éléments des terres rares, contenant 46,3 g desdits éléments (exprimés sous la forme d'oxydes) par litre. La composition de la solution 13 est mentionnée au tableau 2. Dans ce tableau, le poids des éléments (considérés à l'état d'oxydes) est exprimé en % du poids total des éléments

à l'état sec (et considérés à l'état d'oxydes).

Tableau 2

Composition (% en poids)					Concentration (g/l)
La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
22,4	47,5	5,1	17,7	2,8	46,3

On a par ailleurs mis en oeuvre une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 15, ayant une teneur pondérale en chlore actif de 13 %.

On a introduit les deux solutions 13 et 15 dans la chambre de réaction 14, aux débits respectifs de 12,0 l/h pour la solution 13 et de 8,0 l/h pour la solution 15.

Après passage dans la chambre de maturation 17, on a recueilli le mélange réactionnel 19, on l'a filtré et on a analysé le filtrat.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, le pH du milieu réactionnel dans la chambre 14 a été maintenu à la valeur constante 6,8.

On a filtré le mélange réactionnel 19, on a recueilli le filtrat et on l'a analysé. Le tableau 3 fournit la composition du filtrat.

Dans ce tableau, la concentration de la solution (g/l) et sa composition pondérale (%) ont la même définition qu'au tableau 2.

Tableau 3

Composition (% en poids)					Concentration (g/l)
La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
45	0,33	9,61	32,5	4,68	15,5

Une comparaison des tableaux 2 et 3 montre qu'une fraction importante du cérium est passée dans le gâteau de filtration.

Exemple 3 (exemple de référence)

On a opéré comme à l'exemple 2, à la seule différence que le pH du milieu réactionnel dans la chambre 14 a été fixé à 3, par introduction d'acide chlorhydrique dans la solution 13.

Les résultats de l'essai (composition du filtrat obtenu après filtration du mélange 19) sont reproduits au tableau 4.

Tableau 4

Composition (% en poids)					Concentration (g/l)
La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
23,1	46,0	5,3	18,3	2,8	26,9

Exemple 4 (exemple de référence)

On a répété l'essai de l'exemple 3, en fixant à 4,5 la valeur du pH dans la chambre de réaction 14, par introduction, d'acide chlorhydrique dans la solution 13.

Les résultats de l'essai sont reproduits au tableau 5.

Tableau 5

Composition (% en poids)					Concentration (g/l)
La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
23,5	45,0	5,36	18,6	2,9	25,6

5

Une comparaison des résultats des tableaux 4 et 5 avec le tableau 2 montre que dans les exemples 3 et 4, la quasi totalité du cérium est restée dissoute.

10

Les résultats des exemples 2, 3 et 4 sont rassemblés dans le tableau 6.

Tableau 6

	Composition (% en poids)					Concentration (g/l)
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
Solution 13	22,4	47,5	5,1	17,7	2,8	46,3
Exemple 2	45,0	0,33	9,61	32,5	4,68	15,5
Exemple 3	23,1	46,0	5,3	18,3	2,8	26,9
Exemple 4	23,5	45,0	5,36	18,6	2,9	25,6

15

20

Il ressort des exemples 2, 3 et 4 que, toutes autres choses égales, la valeur du pH dans la chambre de réaction 14 a exercé une action importante sur la précipitation de l'hydroxyde cérique. A pH supérieur à 4,5 (Exemple 2), une fraction très importante d'hydroxyde cérique a précipité; par contre, à pH égal ou inférieur à 4,5 (Exemples 3 et 4), seule une fraction infime d'hydroxyde cérique a précipité. On en déduit qu'à pH égal ou inférieur à 4,5 (Exemples 3 et 4), la précipitation d'hydroxyde cérique aurait nécessité une quantité plus importante d'hypochlorite de sodium.

25

30

Revendications

1. Procédé pour l'extraction sélective de cérium d'une solution aqueuse d'éléments des terres rares contenant un sel de cérium trivalent, selon lequel on ajoute de l'hypochlorite de métal alcalin (15) à la solution aqueuse (13) pour précipiter le cérium à l'état d'hydroxyde cérique, et on sépare du brouet résultant (19, 25, 28, 47), d'une part un précipité d'hydroxyde cérique (48) et, d'autre part, une eau mère (32) contenant les autres éléments à l'état dissous, caractérisé en ce qu'on maintient le pH à une valeur supérieure à 4,5 pendant l'addition de l'hypochlorite de métal alcalin à la solution aqueuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient le pH à une valeur comprise entre 6 et 7.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'après avoir précipité l'hydroxyde cérique, on règle le pH du brouet (19) à une valeur comprise entre 2,5 et 3,5.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on soumet le brouet (25) à une déchloration par entraînement au moyen d'un gaz inerte (27) et on lui additionne ensuite une quantité suffisante d'hyposulfite de métal alcalin (30) pour éliminer le chlore actif qu'il contient.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel de cérium de la solution aqueuse (13) est du chlorure de cérium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le métal alcalin est le sodium.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution aqueuse (13) est une solution aqueuse de chlorures d'éléments des terres rares, obtenue en traitant avec de l'acide chlorhydrique (9) un précipité d'hydroxydes desdits éléments (7) issu de la réaction d'un

45

50

55

EP 0 541 158 A1

mineral phosphaté d'éléments des terres rares (1) avec une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin (3).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

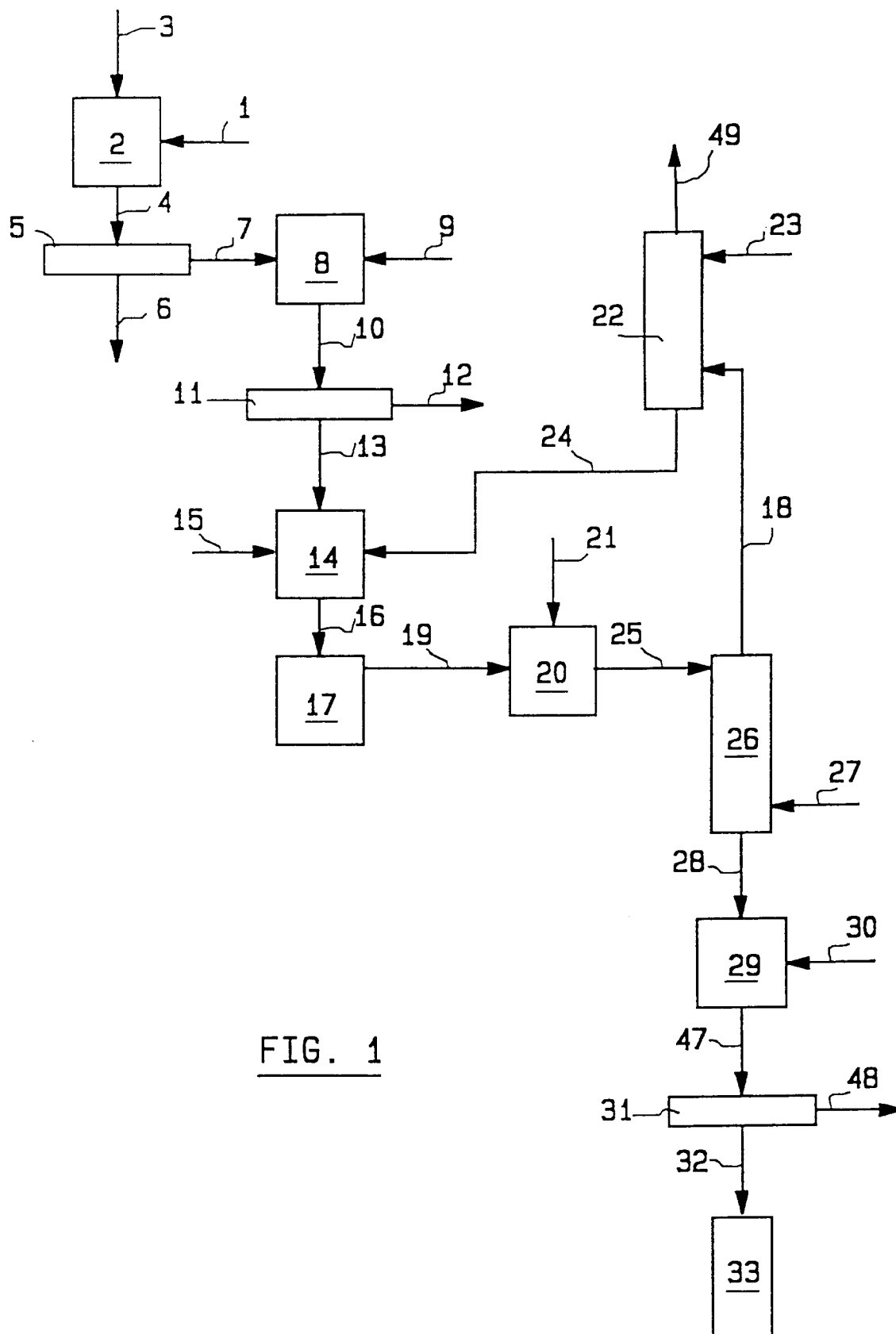


FIG. 1

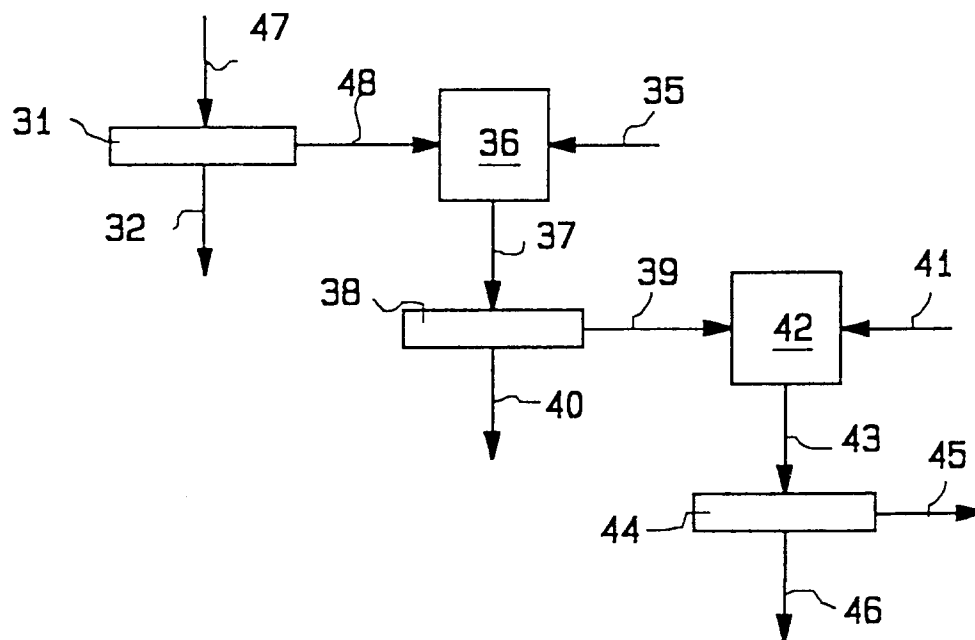


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 20 3314

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	CHEMICAL PROCESSING, vol. XIV, no. 11, novembre 1968, pages 16-19, Londres, GB; "Recovery of cerium and lanthanum" * Le document en entier *	1,2,5,6	C 22 B 59/00 C 01 F 17/00
Y	IDEM ---	3,7	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 24, 1983, page 683, colonne de gauche, abrégé no. 208980a, Columbus, Ohio, US; C.A. da SILVA QUEIROZ et al.: "Separation of cerium and fractionation of rare earths from mixed chlorides", & ACIESP 1982, 36(AN. SIMP. ANU. ACIESP, 6TH, VL), 200-24 * Abrégé *	3	
A	IDEM ---	1	
X	DE-A- 725 484 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) * Le document en entier *	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Y	US-A-3 111 375 (F. GOTTDENKER et al.) * Le document en entier *	3,7	C 22 B C 01 F
A	---	4	
Y	US-A-3 594 117 (V. CHIOLA et al.) * Le document en entier *	3	
A	--- -/-	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-02-1993	Examineur FISCHER W H F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Page 2

Numero de la demande

EP 92 20 3314

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	US-A-4 976 939 (F. FABRE et al.) * Le document en entier *	7	
Y	EP-A-0 239 479 (RHONE-POULENC CHIMIE) * Le document en entier *	7	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 26, 1968, page 10568, colonne de gauche, abrégé no. 112944s, Columbus, Ohio, US; S.K. TOBIA et al.: "Separation of thorium, cerium, and light lanthanons from monazite by selective precipitation", & ARAB. SCI. CONGR., 5TH, BAGDAD 1966, 341-8 * Abrégé *	1,2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 16, 17 octobre 1977, page 207, colonne de droite, abrégé no. 121013m, Columbus, Ohio, US; & JP-A-77 50 920 (MITSUI MINING AND SMELTING CO., LTD) 23-04-1977 * Abrégé *	4,5,6	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 24, 17 juin 1991, page 156, abrégé no. 231503e, Columbus, Ohio, US; & CN-A-1 047 110 (LANZHOU UNIVERSITY) 21-11-1990 -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-02-1993	Examineur FISCHER W H F
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			