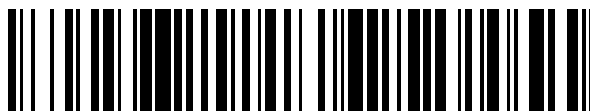


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 744**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/00** (2006.01)

**C07D 231/12** (2006.01)

**C07D 231/14** (2006.01)

**C22B 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2006 E 06800970 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1926713**

54 Título: **Procedimiento para la extracción con disolventes de metales**

30 Prioridad:

**14.09.2005 US 717042 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.07.2013**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 DELAWARE AVENUE  
WILMINGTON, DELAWARE 19801, US**

72 Inventor/es:

**CAMPBELL, JOHN;  
SWART, RONALD, MATTHYS;  
EMELSUS, LUCY y  
OWENS, SUSAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 415 744 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

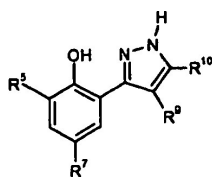
Procedimiento para la extracción con disolventes de metales

La presente invención se refiere a agentes de extracción con disolventes, composiciones de extracción con disolventes, un procedimiento de extracción con disolventes y especialmente un procedimiento para la extracción de metales, en particular cobre y níquel, de disoluciones acuosas, especialmente disoluciones obtenidas por lixiviación de menas.

Se sabe extraer metales, especialmente cobre y níquel, de disoluciones acuosas que contienen el metal en la forma de, por ejemplo, una sal, poniendo en contacto la disolución acuosa con una disolución de un agente de extracción con disolventes en un disolvente orgánico inmiscible en agua y separando después la fase del disolvente cargada con metal, es decir que contiene al menos una parte del metal en la forma de un complejo. Se puede recuperar después el metal por rectificación con una disolución de menor pH seguido por ejemplo, por electrodeposición. Lo más comúnmente, las disoluciones acuosas que contienen metal para extracción son el resultado de la lixiviación ácida de menas. Sin embargo, se sabe que algunos metales, especialmente cobre y níquel, pueden ser lixiviados de ciertas menas con disoluciones amoniacaes. Esto presenta la ventaja de que las disoluciones que contienen concentraciones especialmente altas de cobre y níquel son derivadas y que hay poca contaminación de la disolución con hierro.

Se han propuesto varios tipos de agentes de extracción con disolventes orgánicos para uso en la recuperación de metales de disoluciones acuosas. Aunque se ha encontrado que muchos de los reactivos propuestos funcionan bien en condiciones de laboratorio y demuestran afinidad para la recuperación de cobre y níquel u otros metales de disoluciones, con frecuencia se encuentran problemas con la aplicación de dichos reactivos en sistemas comerciales. Una preocupación es la capacidad del reactivo para soportar condiciones altamente ácidas o básicas. Hay, por lo tanto, una necesidad de reactivos, que puedan soportar la degradación en estas condiciones y que muestren propiedades metalúrgicas mejoradas.

De acuerdo con esto, se proporciona un procedimiento para la extracción de metales de una disolución acuosa poniendo en contacto dicha disolución acuosa con un agente de extracción de metales que comprende uno o más 2-hidroxifenildiazaes de Fórmula (2):



(2)

en la que:

R<sup>5</sup> es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo que retira electrones;

R<sup>7</sup> es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido;

R<sup>9</sup> es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbiloxi opcionalmente sustituido, hidrocarbiloxicarbonilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo carbonilo opcionalmente sustituido, grupo mono o dihidrocarbiloaminocarbonilo opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido;

R<sup>10</sup> es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbiloxi opcionalmente sustituido, hidrocarbilo carbonilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo carbonilo opcionalmente sustituido, grupo mono o dihidrocarbiloaminocarbonilo opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido

y tautómeros o sales de los mismos.

Aunque la invención se describe en la presente memoria con referencia a un compuesto de Fórmula (2), se entiende que la invención se refiere a la Fórmula (2) en cualquier forma tautómera posible y también los complejos formados entre compuestos de Fórmula (2) y metales, en particular cobre y níquel.

Grupos hidrocarbilo preferidos representados por R<sup>5-10</sup> incluyen independientemente grupos alquilo, alqueno y arilo y cualquier combinación de los mismos, tal como aralquilo y alcarilo, por ejemplo grupos bencilo.

Grupos alquilo preferidos representados por R<sup>5-10</sup> incluyen grupos alquilo lineales y ramificados que comprenden hasta 36 átomos de carbono, en particular de 1 a 22 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono. Cuando los grupos alquilo son ramificados, los grupos comprenden preferiblemente hasta 5 ramificaciones en la cadena carbonada y más preferiblemente al menos 1 ramificación en la cadena carbonada. En algunas realizaciones, el grupo alquilo es cíclico, comprendiendo preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono en el anillo

más grande y caracterizando opcionalmente uno o más anillos de puente. Ejemplos de grupos alquilo representados por  $R^{5-10}$  incluyen grupos: metilo, etilo, propilo, butilo, nonilo, hexilnonilo, butilnonilo, dodecilo y ciclohexilo e isómeros de los mismos.

- 5 Grupos alqueno preferidos representados por  $R^{5-10}$  incluyen grupos alqueno  $C_{2-20}$  y preferiblemente  $C_{2-6}$ . Pueden estar presentes uno o más dobles enlaces carbono-carbono. El grupo alqueno opcionalmente soporta uno o más sustituyentes, en particular sustituyentes fenilo. Ejemplos de grupos alqueno lo más preferidos incluyen grupos vinilo, estirilo e indenilo.

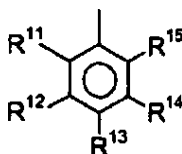
- 10 Grupos arilo preferidos representados por  $R^{5-10}$  contienen 1 anillo o 2 o más anillos condensados. Preferiblemente, los grupos arilo incluyen grupos aromáticos y heteroaromáticos. Cuando el grupo arilo comprende anillos condensados, los anillos condensados incluyen preferiblemente anillos cicloalquilo, arilo o heterocíclicos. Ejemplos de grupos arilo incluyen grupos fenilo, naftilo, tienilo y piridilo opcionalmente sustituidos.

Grupos que retiran electrones representados por  $R^{5-10}$  incluyen halógeno o nitro o grupo hidrocarbilo carbonilo opcionalmente sustituido, grupo hidrocarbilo carbonilo opcionalmente sustituido, grupo mono o dihidrocarbilo aminocarbonilo opcionalmente sustituido, incluyendo sustitución por grupos halógeno, nitro  $SOR$ ,  $SO_2R$ .

- 15 Grupos donadores de electrones que pueden ser representados por  $R^{5-10}$  incluyen grupos hidrocarbilo, hidrocarbilo oxo, hidrocarbilo carbonilo oxo opcionalmente sustituidos. Cuando cualquiera de  $R^{5-10}$  es un grupo hidrocarbilo o heterocíclico sustituido, el sustituyente o los sustituyentes deberían ser de tal manera que no interfieran negativamente con la capacidad del agente de extracción para coordinarse a metales. Sustituyentes opcionales incluyen, pero no se limitan a halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, amino, tiol, acilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo perhalogenado, heterocíclico, hidrocarbilo oxo, mono o di-hidrocarbilo amino, hidrocarbilo tio, ésteres, carbonatos, amidas, grupos sulfonilo y sulfonamido en los que los grupos hidrocarbilo son como se define para  $R^5$  anterior. Pueden estar presentes uno o más sustituyentes.

Cuando cualquiera de  $R^{5-10}$  es un grupo arilo, el grupo arilo es preferiblemente un fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados de alquilo  $C_{1-12}$  o halo.

- 25 Grupos fenilo opcionalmente sustituidos con uno o más grupos seleccionados de alquilo  $C_{1-12}$  o halo representados por cualquiera de  $R^{5-10}$  incluyen los de fórmula:



en la que  $R^{11}$  a  $R^{15}$  representan cada uno independientemente H, halo o un grupo alquilo  $C_{1-12}$ .

Cuando cualquiera de  $R^{11}$  a  $R^{15}$  son halo, preferiblemente el halo es Cl o F.

- 30 Cuando cualquiera de  $R^{11}$  a  $R^{15}$  son un grupo alquilo  $C_{1-12}$ , el grupo alquilo  $C_{1-12}$  puede ser lineal o ramificado y preferiblemente es metilo, etilo o isopropilo.

Preferiblemente sólo  $R^{13}$  representa un grupo halo o un grupo alquilo  $C_{1-12}$ , representando  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  H.

Cuando cualquiera de  $R^{5-10}$  es un grupo fenilo opcionalmente sustituido, es lo más preferido que  $R^{11}$  a  $R^{15}$  sean todos hidrógeno.

- 35 Según un aspecto más de la presente invención, se usa una composición de agente de extracción con disolventes que comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua, preferiblemente con un contenido bajo en hidrocarburos aromáticos y uno o más agentes de extracción con disolventes de fórmula (2), como se describió anteriormente, en el procedimiento.

- 40 La composición puede comprender uno o más 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos diferentes, especialmente en el caso en que los componentes 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos son isómeros. Dichas mezclas isoméricas pueden presentar mejor solubilidad en disolventes orgánicos que un solo 2-hidroxifenildiazol opcionalmente sustituido son preferidas.

- 45 Los 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos con frecuencia están presentes en una cantidad de hasta 60% en peso de la composición, comúnmente no más que 50% y normalmente no más que 40% p/p. Con frecuencia, los 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos comprenden al menos 1% en peso, comúnmente al menos 2,5% en peso y normalmente al menos 5% en peso de composición y preferiblemente comprenden de 7,5 a 20%, tal como aproximadamente 10%, en peso de la composición.

Disolventes orgánicos que pueden estar presentes en la composición incluyen cualquier disolvente orgánico móvil o

mezcla de disolventes, que sea inmiscible con agua y sea inerte en las condiciones de extracción a los demás materiales presentes. Preferiblemente el disolvente orgánico presenta un contenido bajo en hidrocarburos aromáticos.

5 Disolventes orgánicos preferidos son disolventes hidrocarbonados que incluyen hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos y mezclas de los mismos, así como hidrocarburos clorados tales como tricloroetileno, percloroetileno, tricloroetano y cloroformo.

Disolventes orgánicos muy preferidos con un bajo contenido en aromáticos incluyen disolventes y mezclas de disolventes, donde la cantidad de hidrocarburos aromáticos presentes en el disolvente orgánico es menor que 30%, normalmente alrededor de 23% o menor, con frecuencia menor que 5% y con frecuencia menor que 1%.

10 Ejemplos de disolventes hidrocarbonados adecuados incluyen ESCAID 110, ESCAID 115, ESCAID 120, ESCAID 200 y ESCAID 300 comercialmente disponibles en Exxon (ESCAID es una marca registrada), SHELLSOL D70 y D80 300 comercialmente disponibles en Shell (SHELLSOL es una marca registrada) y CONOCO 170 comercialmente disponibles en Conoco (CONOCO es una marca registrada). Disolventes adecuados son disolventes hidrocarbonados, incluyen disolventes de alto punto de inflamación y disolventes con un alto contenido en aromáticos tales como SOLVESSO 150 comercialmente disponibles en Exxon (SOLVESSO es una marca registrada).

Más se prefieren disolventes con un bajo contenido en aromáticos. Algunos disolventes adecuados con un bajo contenido en aromáticos, presentan contenidos en aromáticos de <1% p/p, por ejemplo, disolventes hidrocarbonados tales como ESCAID 110 comercialmente disponible en Exxon (ESCAID es una marca registrada) y ORFOM SX 10 y ORFOM SX11 comercialmente disponibles en Phillips Petroleum (ORFOM es una marca registrada). Especialmente preferidos, sin embargo en base a baja toxicidad y amplia disponibilidad, son disolventes hidrocarbonados de contenido en aromáticos relativamente bajo tales como queroseno, por ejemplo ESCAID 100 que es un destilado del petróleo con un contenido en aromáticos total de 23% comercialmente disponible en Exxon (ESCAID es una marca registrada) u ORFOM SX7, comercialmente disponible en Phillips Petroleum (ORFOM es una marca registrada).

En muchas realizaciones, la composición comprende al menos 30%, con frecuencia al menos 45% en peso, preferiblemente de 50 a 95% p/p de disolvente hidrocarbonado inmiscible en agua.

Ventajosamente, puede ser preferido preparar y suministrar la composición en la forma de un producto de concentración. El producto de concentración se puede diluir después por la adición de disolventes orgánicos como se describió en la presente memoria anteriormente para producir composiciones en los intervalos como se describió en la presente memoria anteriormente. En el caso de que el producto de concentración contenga un disolvente, se prefiere que se use el mismo disolvente para diluir el producto de concentración en el intervalo de concentración "en uso". En muchas realizaciones, la composición de producto de concentración comprende hasta 30%, con frecuencia hasta 20% en peso, preferiblemente hasta 10% p/p de disolvente hidrocarbonado inmiscible en agua. Con frecuencia la composición de producto de concentración comprende más de 5% p/p de disolvente hidrocarbonado inmiscible en agua. La viscosidad de los "azoles" de la presente invención significa que los productos de concentración no muestran viscosidad apreciablemente mayor que las composiciones de agente de extracción en concentraciones "en uso". En algunos productos de concentración de alta concentración puede ser necesario emplear un contenido en hidrocarburos aromáticos mayor que normal. En tales casos en que se usa un disolvente que contiene alto contenido en hidrocarburos aromáticos en el producto de concentración, se puede usar un disolvente de contenido en hidrocarburos aromáticos muy bajo para diluir el producto de concentración al intervalo de concentración "en uso".

Si se desea, también se pueden emplear compuestos o mezclas de compuestos seleccionados del grupo que consiste en: alcoholes, ésteres, éteres, poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilos, amidas, carbamatos, sulfóxidos, ácidos de compuestos de azufre y fósforo, por ejemplo ácidos sulfónicos y sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario como modificadores o reforzantes cinéticos adicionales en la composición de la invención. En particular se prefieren mezclas que comprenden un primer compuesto seleccionado del grupo que consiste en: alcoholes, ésteres, éteres, poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilos, amidas, carbamatos, sulfóxidos, ácidos de compuestos de azufre y fósforo, por ejemplo ácidos sulfónicos y sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario y un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcanoles que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, ésteres alquílicos que tienen de 7 a 30 átomos de carbono y fosfato de tributilo. Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la extracción de un metal de disolución en que se pone en contacto una disolución ácida que contiene un metal disuelto con una composición de extracción con disolventes que comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua y un agente de extracción con disolventes, según lo cual al menos una fracción del metal se extrae en la disolución orgánica, caracterizado por que la composición de extracción con disolventes comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua, preferiblemente con un contenido bajo en hidrocarburos aromáticos y un agente de extracción con disolventes de fórmula (2) como se refirió anteriormente y tautómeros o sales de los mismos.

Metales que se pueden extraer en el procedimiento según el tercer aspecto de la presente invención incluyen cobre,

cobalto, níquel, manganeso y cinc, lo más preferiblemente cobre.

El agente de extracción de fórmula (2) y el disolvente orgánico inmisible en agua son como se describió anteriormente en la presente memoria.

5 La disolución ácida acuosa de la que se extraen los metales por el procedimiento del tercer aspecto de la presente invención con frecuencia presenta un pH en el intervalo de desde -1 a 7, preferiblemente de 0 a 5 y lo más preferiblemente de 0,25 a 3,5. Preferiblemente, cuando el metal que se tiene que extraer es cobre se eligen los valores de pH menores que 3 a fin de que el cobre se extraiga esencialmente sin hierro, cobalto o níquel. La disolución puede proceder de la lixiviación de menas o se puede obtener de otras fuentes, por ejemplo corrientes de desecho que contienen metales, tales como de baños de decapado del cobre.

10 La concentración de metal, en particular cobre, en la disolución ácida acuosa variará extensamente dependiendo, por ejemplo, de la fuente de la disolución. En el caso en que la disolución proceda de la lixiviación de menas, la concentración de metal es con frecuencia hasta 75 g/l y lo más frecuentemente de 1 a 40 g/l. En el caso de que la disolución sea una corriente de desecho, las concentraciones de metal pueden variar de 0,5 a 2 g/l para una corriente de agua de desecho, a algo mayor para aquéllas de otras corrientes de desecho, por ejemplo corrientes de desecho de Tableros de Circuitos Impresos y pueden ser hasta 150 g/l, normalmente de 75 a 130 g/l.

15 Composiciones de extracción con disolventes preferidas son aquéllas en que las disoluciones de disolventes orgánicos pueden contener la 2- s opcionalmente sustituida en una cantidad que se acerca a 100% de ligando, pero preferiblemente los 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos se emplean a aproximadamente 10 a 40% en peso. Composiciones de extracción con disolventes muy preferidas son aquéllas que comprenden un disolvente orgánico con un contenido en aromáticos total de alrededor de 23% o menor y uno o más 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos seleccionados de 4-alquil-2-(5-alquil-1H-pirazol-3-il)-fenol y 3-(2-hidroxifenil)-1 H-pirazol-5-carboxilato de alquilo en una cantidad total de entre 5 y 40% en peso.

20 El procedimiento del tercer aspecto de la presente invención se puede llevar a cabo poniendo en contacto la composición del agente de extracción con disolventes con la disolución ácida acuosa. Se pueden emplear si se desea temperaturas ambiente o elevadas, tales como hasta 75°C. Con frecuencia se emplea una temperatura en el intervalo de desde 5 a 60°C y preferiblemente de 15 a 40°C. La disolución acuosa y el agente de extracción con disolventes se agitan normalmente juntos para maximizar las áreas interfaciales entre las dos disoluciones. La relación en volumen de agente de extracción con disolventes a disolución acuosa están comúnmente en el intervalo de desde 20:1 a 1:20 y preferiblemente en el intervalo de desde 5:1 a 1:5. En muchas realizaciones, para reducir el tamaño de planta y maximizar el uso de agente de extracción con disolventes, se mantienen relaciones en volumen orgánica a acuosa próximas a 1:1 por reciclado de una de las corrientes.

25 Después de contacto con la disolución ácida acuosa, el metal se puede recuperar del agente de extracción con disolventes por contacto con una disolución de rectificación ácida acuosa. La disolución de rectificación acuosa empleada en el procedimiento según el tercer aspecto de la presente invención es normalmente ácida, comúnmente con un pH de 2 o menor y preferiblemente un pH de 1 o menor, por ejemplo, un pH en el intervalo de desde -1 a 0,5. La disolución de rectificación comprende comúnmente un ácido mineral, en particular ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. En muchas realizaciones, se emplean concentraciones de ácido, en particular para ácido sulfúrico, en el intervalo de desde 50 a 200 g/l y preferiblemente de 150 a 180 g/l. Cuando el metal extraído es cobre, las disoluciones de rectificación preferidas comprenden electrolito rectificado o gastado de una celda de electrodeposición de cobre, que comprende típicamente hasta 80 g/l de cobre, con frecuencia más de 20 g/l de cobre y preferiblemente de 30 a 70 g/l de cobre y hasta 220 g/l de ácido sulfúrico, con frecuencia más de 120 g/l de ácido sulfúrico y preferiblemente de 150 a 180 g/l de ácido sulfúrico. Se ha encontrado que estos compuestos se rectifican a concentraciones sorprendentemente bajas de ácido. Esto significa que se pueden usar concentraciones menores de ácido de rectificación con ahorros concomitantes en costes o se puede usar una concentración más normal de ácido de rectificación con mejoras significativas en la recuperación de cobre. El cobre residual muy bajo en el agente de extracción también significa que es más eficaz carga en el ciclo de extracción posterior. Estas composiciones presentan el beneficio adicional de mover ácido por todo circuito. La relación en volumen de disolución orgánica a disolución de rectificación acuosa en el procedimiento del tercer aspecto de la presente invención se selecciona comúnmente para que sea tal que se consiga la transferencia, por litro de disolución de rectificación, de hasta 100 g/l de metal, especialmente cobre en la disolución de rectificación de la disolución orgánica. En muchos procedimientos de electrodeposición de cobre industriales la transferencia de los procedimientos de electrodeposición es con frecuencia de 10 g/l a 35 g/l y preferiblemente se transfiere de 15 a 20 g/l de cobre por litro de disolución de rectificación desde la disolución orgánica. Se emplean comúnmente relaciones en volumen de disolución orgánica a disolución acuosa de desde 1:2 a 15:1 y preferiblemente de 1:1 a 10:1, especialmente menores que 6:1.

55 Tanto los procedimientos de separación como de rectificación se pueden llevar a cabo por una técnica de extracción por lotes convencional o contactores de columna o mediante una técnica de mezclador-sedimentador continua. La última técnica se prefiere en general ya que recicla la fase orgánica rectificada de una manera continua, permitiendo así que se use de manera repetida un volumen de reactivo orgánico para recuperación del metal.

Una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención comprende un procedimiento para la extracción de un metal de disolución ácida acuosa en que:

en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un agente de extracción de fórmula (2) se pone en contacto primero con la disolución ácida acuosa que contiene metal,

- 5 separando en la etapa 2, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes de la disolución ácida acuosa;

poniendo en contacto en la etapa 3, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución de rectificación ácida acuosa para efectuar la rectificación del metal de la fase inmiscible en agua;

- 10 separando en la etapa 4, composición de extracción con disolventes reducida en metal de la composición de rectificación acuosa cargada.

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la extracción de un metal de disolución en que una disolución amoniacal acuosa que contiene un metal disuelto se pone en contacto con una composición de extracción con disolventes que comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua y un agente de extracción con disolventes, según lo cual al menos una fracción del metal se extrae en la disolución orgánica, caracterizada por que la composición de extracción con disolventes comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua, preferiblemente con un contenido bajo en hidrocarburos aromáticos y un agente de extracción con disolventes de fórmula (2), como se refirió anteriormente y tautómeros o sales de los mismos.

- 20 Metales que se pueden extraer en el procedimiento según el cuarto aspecto de la presente invención incluyen cobre, cobalto, níquel, manganeso y cinc, lo más preferiblemente cobre y níquel.

El agente de extracción de fórmula (2) y disolvente orgánico inmiscible en agua son como se describió anteriormente en la presente memoria.

- 25 La disolución amoniacal acuosa de la que se extraen los metales por el procedimiento de este aspecto de la presente invención con frecuencia presenta un pH en el intervalo de desde 7 a 12, preferiblemente de 8 a 11 y lo más preferiblemente de 9 a 10. La disolución puede proceder de la lixiviación de menas, en particular menas de calcosina o se puede obtener de otras fuentes, por ejemplo matas de óxidos de metal precipitados o corrientes de desecho que contienen metales tales como de baños de decapado del cobre.

- 30 Composiciones de extracción con disolventes preferidas son aquéllas en que las disoluciones de disolventes orgánicos pueden contener los 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos en una cantidad que se acerca al 100% de ligando, pero típicamente los 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos se emplearán a aproximadamente 10 a 40% en peso. Composiciones de extracción con disolventes muy preferidas son aquéllas que comprenden un disolvente orgánico con un contenido en aromáticos total de alrededor de 23% o menos y uno o más 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos seleccionados de 4-alkuil-2-(5-alkuil-1H-pirazol-3-il)-fenol y 3-(2-hidroxifenil)-1 H-pirazol-5-carboxilato de alquilo en una cantidad total de entre 5 y 40% en peso, en una cantidad total de entre 5 y 40% en peso.

- 35 La concentración de metal, en particular cobre o níquel, en la disolución amoniacal acuosa variará extensamente dependiendo, por ejemplo, de la fuente de la disolución. En el caso en que la disolución proceda de la lixiviación de menas, la concentración de metal es con frecuencia hasta 75 g/l y lo más frecuentemente de 1 a 40 g/l. En el caso de que la disolución sea una corriente de desecho, las concentraciones de metal pueden variar de 0,5 a 2 g/l para una corriente de agua de desecho, a algo mayor para aquéllas de otras corrientes de desecho, por ejemplo corrientes de desecho de Tableros de Circuitos Impresos y pueden ser hasta 150 g/l, normalmente de 75 a 130 g/l. En el caso de que la disolución sea una corriente de níquel amoniacal, la concentración de metal es lo más frecuentemente 1 – 20 g/l.

- 40 El procedimiento del cuarto aspecto de la presente invención se puede llevar a cabo poniendo en contacto la composición del agente de extracción con disolventes con la disolución amoniacal acuosa que contiene metal. Se pueden emplear temperaturas ambiente o elevadas, con frecuencia se emplea una temperatura en el intervalo de desde 15 a 60°C y preferiblemente de 30 a 50°C. La disolución acuosa y el agente de extracción con disolventes se agitan normalmente juntos para maximizar las áreas interfaciales entre las dos disoluciones. La relación en volumen de agente de extracción con disolventes a disolución acuosa están comúnmente en el intervalo de desde 20:1 a 1:20 y preferiblemente en el intervalo de desde 5:1 a 1:5. En muchas realizaciones, para reducir el tamaño de planta y maximizar el uso de agente de extracción con disolventes, se mantienen relaciones en volumen orgánica a acuosa próximas a 1:1 por reciclado de una de las corrientes.

- 45 Después de contacto con la disolución amoniacal acuosa, el metal se puede recuperar del agente de extracción con disolventes por contacto con una disolución de rectificación acuosa con un pH menor que el de la que se extrae el metal.

Alternativamente, después de contacto con la disolución amoniacal acuosa, el metal se puede recuperar del agente de extracción con disolventes por contacto con disolución de rectificación amoniacal acuosa, en particular disolución de carbonato de amonio amoniacal acuosa. El uso de disolución de carbonato de amonio amoniacal acuosa como disolución de rectificación es adecuada en particular para la recuperación de metales en la forma de carbonatos de metal, por ejemplo Níquel.

Cuando se emplea una disolución de rectificación acuosa con un pH menor que el de la que se extrae el metal como disolución de rectificación en el procedimiento según el cuarto aspecto de la presente invención, la disolución de rectificación acuosa es normalmente ácida y es como se describe para la disolución de rectificación en el procedimiento del tercer aspecto de la presente invención. Cuando el metal extraído es cobre, las disoluciones de rectificación preferidas comprenden electrolito rectificado o gastado de una celda de electrodeposición de cobre, que comprende típicamente hasta 80 g/l, con frecuencia más de 40 g/l de cobre y preferiblemente de 50 a 70 g/l de cobre y hasta 220 g/l de ácido sulfúrico, con frecuencia más de 120 g/l de ácido sulfúrico y preferiblemente de 150 a 180 g/l de ácido sulfúrico.

La relación en volumen de disolución orgánica a disolución de rectificación acuosa en el procedimiento del cuarto aspecto de la presente invención se selecciona comúnmente para que sea tal que se consiga la transferencia, por litro de disolución de rectificación, de hasta 100 g/l de metal, especialmente de cobre o níquel en la disolución de rectificación de la disolución orgánica. En muchos procedimientos de electrodeposición de cobre industriales la transferencia es con frecuencia de 10 g/l a 35 g/l y preferiblemente se transfiere de 15 a 20 g/l de cobre por litro de disolución de rectificación de la disolución orgánica. Se emplean comúnmente relaciones en volumen de disolución orgánica a disolución acuosa de desde 1:2 a 15:1 y preferiblemente de 1:1 a 10:1, especialmente menor que 6:1.

Cuando se emplea disolución de carbonato de amonio amoniacal como una disolución de rectificación en el procedimiento del cuarto aspecto de la presente invención, la disolución de carbonato de amonio amoniacal puede contener amoníaco en exceso y es preferiblemente más fuerte que la disolución de carbonato de amonio amoniacal usada para lixiviar la mena. La concentración de la disolución usada para recuperar el metal de la fase orgánica cargada está preferiblemente en los intervalos de  $\text{NH}_3$ : 210 a 300  $\text{gl}^{-1}$ ;  $\text{CO}_2$ : 150 a 250  $\text{gl}^{-1}$ . Preferiblemente, la concentración de la disolución está próxima a  $\text{NH}_3$ : 270  $\text{gl}^{-1}$ ;  $\text{CO}_2$ : 230  $\text{gl}^{-1}$ .

El contacto entre la fase orgánica cargada y la disolución de carbonato de amonio amoniacal se puede llevar a cabo a cualquier temperatura y presión apropiadas. Preferiblemente esta etapa se realiza a presión atmosférica y a una temperatura en el intervalo de 20°C a 50°C.

Se prefiere que la fase orgánica cargada de metal se ponga en contacto con la disolución de carbonato de amonio amoniacal durante un periodo de entre 30 segundos y 60 minutos. Lo más preferiblemente el tiempo contenido es durante un periodo de aproximadamente 3 minutos.

Ambos procedimientos de separación y de rectificación se pueden llevar a cabo por una técnica de extracción por lotes convencional o contactores de columna o mediante una técnica de mezclador-sedimentador continua. La última técnica se prefiere en general ya que recicla la fase orgánica rectificadora de una manera continua, permitiendo así que un volumen de reactivo orgánico se use de manera repetida para recuperación del metal.

Cuando se aplica el procedimiento de la invención a la operación de un aparato mezclador-sedimentador de contracorriente continuo, la relación orgánica/acuosa en las celdas de rectificación está preferiblemente en el intervalo de 6:1 a 10:1. Esto contrasta con el intervalo orgánico/acuoso preferido en las celdas de extracción (donde se pueden usar agentes orgánicos comparables) de 1:1 a 1,2:1.

Cuando el metal que se tiene que recuperar es Níquel, se prefiere que la fase orgánica cargada de níquel se rectifique en una celda de rectificación a una temperatura de aproximadamente 40°C. Una ventaja de los compuestos de la presente invención es que son más estables en estas condiciones que los agentes de extracción de oxima comerciales. El metal que se separa en la fase acuosa se puede recuperar como un carbonato de metal por cualquier manera convencional. Por ejemplo, se puede recuperar fácilmente carbonato básico de níquel por destilación. También se puede recuperar níquel con eficacia de disolución acuosa de carbonato de amonio por reducción de hidrógeno bajo presión. La técnica de recuperación permite preferiblemente que los componentes  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  del licor de rectificación se reciclen a la fase de rectificación orgánica cargada de metal. Una ventaja más de los compuestos de la presente invención es la transferencia reducida de amoníaco por un circuito de disoluciones de los compuestos de la presente invención en diluyente comparado con disoluciones de los agentes de extracción de oxima actuales.

Una realización preferida de este aspecto de la presente invención comprende un procedimiento para la extracción de un metal de disolución acuosa amoniacal en que:

en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un agente de extracción de fórmula (3) se pone en contacto primero con la disolución amoniacal acuosa que contiene metal;

separando en la etapa 2, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes de la disolución amoniacal acuosa;

poniendo en contacto en la etapa 3, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución de rectificación acuosa de menor pH que la disolución amoniacal para efectuar la rectificación del metal de la fase inmisible en agua;

5 separando en la etapa 4, la composición de extracción con disolventes reducida en metal de la disolución acuosa de menor pH cargada.

El metal se puede recuperar de la disolución de rectificación acuosa por métodos convencionales, por ejemplo por electrodeposición.

Otra realización preferida de este aspecto de la presente invención comprende un procedimiento para la extracción de un metal de disolución acuosa amoniacal en que:

10 en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un agente de extracción de fórmula (2) se pone en contacto primero con la disolución amoniacal acuosa que contiene metal;

separando en la etapa 2, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes de la disolución amoniacal acuosa;

15 poniendo en contacto en la etapa 3, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución de rectificación amoniacal acuosa, en particular acuosa una disolución de carbonato de amonio amoniacal, para efectuar la rectificación del metal de la fase inmisible en agua;

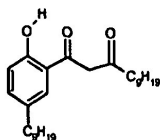
separando en la etapa 4, la composición de extracción con disolventes reducida en metal de la disolución amoniacal acuosa cargada.

La invención es ilustra además, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

## 20 Ejemplos

### Ejemplo 1

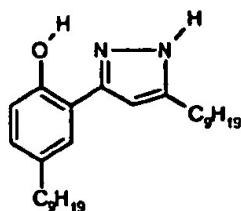
Preparación de 1-(2-hidroxi-5-nonil-fenil)dodecano-1.3-diona



25 Se añade gota a gota una disolución de 2-Hidroxi-5-nonilacetofenona (0,3 M) en tolueno (50 ml) a una suspensión agitada de hidruro de sodio (0,3 M) en tolueno (150 ml) a 30°C durante 30 minutos. Se agita la mezcla de reacción a 30°C durante 1 hora antes de que se añada cloruro de ácido versátil (0,3 M) gota a gota durante 1 hora. Después de que se completa la adición de cloruro de ácido se calienta la mezcla de reacción a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Se enfría a ambiente y se añaden escamas de hidróxido de potasio (0,6 M), se calienta a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. Se enfría a ambiente y se neutraliza la masa de reacción con disolución acuosa de ácido acético (25%). La fase de tolueno se lava con agua (3 x 25 ml), se evapora después a vacío para dejar aceite pardo. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 Hz) δ 0,5 - 1,8 (multipletes, 38H alquílico), δ 6,4 (singlete, CH), δ 6,9 (doblete, H arílico), δ 7,1 (multiplete, H arílico), δ 7,5 (multiplete, H arílico), δ 9,8 y 10,8 (2 x singletes, OH fenólico y OH enólico).

### Ejemplo 2

35 Preparación de 4-Nonil-2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol



40 Se disolvió 1-(2-hidroxi-5-nonil-fenil)dodecano-1,3-diona (0,1 M) en etanol (50 ml), se añadió hidrato de hidrazina (0,105 M) y se calentó para hacer hervir a reflujo la disolución de reacción. Se mantuvo a reflujo durante 2 horas, se enfrió a ambiente y se lavó la fase orgánica con agua (2 x 25 ml). Se retiró tolueno por evaporación a vacío para producir un aceite pardo.

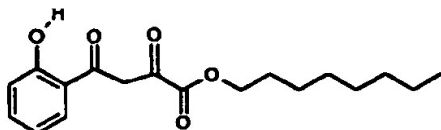


Espec Mas: Peso mol 412, encontrado 411 (M-H)<sup>-</sup>, 413 (M-H)<sup>+</sup>.

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 Hz) δ 0,5 -1,8 (multipletes, 38H alquílico), δ 6,2 (singlete, CH), δ 6,9 (doblete, H arílico), δ 7,5 (multiplete, 2 x H arílico), δ 11,9 y 15,6 (OH fenólico y NH de pirazol)

Ejemplo 3

5 Preparación de 4-(2-hidroxifenil)-2-4-dioxobutanoato de n-octilo



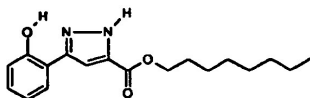
10 Se añade una mezcla de 2-hidroxiacetofenona (0,15 M) y pelargonato de etilo (0,45 M) cuidadosamente a una suspensión de hidruro de sodio (0,45 M) en tetrahidrofurano durante 90 minutos a 50-60°C, se mantiene la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno durante toda la reacción. Después de adición completa se agita la masa de reacción durante dos horas más a 50-60°C. Se enfrió a 25°C y se sumergió en hielo/agua (600 g) antes de acidificar con ácido acético. Se extrajo el producto en hexano (200 ml). Se retiró el hexano y todo el éster de partida no reaccionado a vacío para proporcionar un sólido cristalino amarillo. Se recristalizó de hexano. Rendimiento = 18,9 g. Espec. Mas: Peso mol 275, encontrado 275 (M-H)<sup>-</sup>.

15 RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 Hz) δ 0,9 - 2,9 (protones de cadena alquímica, 17H), δ 6,2 (singlete, CH), δ 6,9-7,8 (multipletes, 4H arílico), δ 12,1 y 15,0 (OH fenólico y OH enólico)

La RMN sugiere ceto-enol más bien que la 1,3 diona.

Ejemplo 4

Preparación de 3-(2-hidroxifenil)-1H-pirazol-5-carboxitato de n-octilo



20 Se disolvió 4-(2-hidroxifenil)-2-4-dioxobutanoato de n-octilo (0,05 M) en etanol (50 ml) y se añadió acetato de sodio (5 g). Se añadió hidrato de hidrazina (0,08 M) y se calentó para hacer hervir a reflujo la disolución de reacción. Se mantuvo a reflujo durante 1 hora, se enfrió a AMBIENTE y se sumergió en agua (400 ml). Se extrajo producto en hexano (200 ml) y se separó la fase orgánica y se lavó con agua (2 x 50 ml). Se retiró el disolvente por evaporación a vacío y se recristalizó el producto de hexano para proporcionar un sólido blanco cristalino.

25 Peso =11,7 g

Espec. Mas: Peso mol 272, encontrado 271 (M-H)<sup>-</sup>, 273 (M-H)<sup>+</sup>.

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 Hz) δ 0,9-2,8 (multipletes, 17H alquílico), δ 6,45 (singlete, CH), δ 6,9-7,7 (multipletes, 4H arílico), δ 10,1 y 11,2 (OH fenólico y NH de pirazol).

30 Extracción de Cobre (comparación con un reactivo comercialmente disponible, oxima de 5-nonil-2-hidroxiacetofenona).

De disoluciones ácidas de sulfato de cobre

Isotermas de extracción a pH 2,0

35 Una disolución acuosa que contiene una mezcla de sulfatos de 3,0 g/l de cobre (Cu<sup>2\*</sup>) y 3,0 g/l de hierro (Fe<sup>3\*</sup>) a pH 2,0, se pone en contacto con una disolución de ligando (0,2 M) en Orfom SX7 a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C, para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las capas orgánica y acuosa y se mide el contenido en cobre de cada fase por adsorción atómica.

Relación Orgánica / Acuosa	oxima de 2-hidroxi-5-nonil- acetofenona (reactivo comercial)		2-(5-(1-hexilnonil)-1 H-pirazol-3-il)- fenol	
	Orgánica (Cu g/l)	Acuosa (g/l de Cu)	Orgánica (g/l de Cu)	Acuosa (g/l de Cu)
1,5:1,0	2,02	0,24	2,00	0,13
1,0: 1,0	2,79	0,37	2,86	0,32
1,0: 1,5	3,45	0,83	3,85	0,57
1,0:2,0	4,31	0,97	4,64	0,83
1,0:3,0	4,87	1,69	5,33	1,33
1,0:4,0	5,01	1,99	6,61	1,65
1,0:8,0	5,56	2,25	6,5	2,29

## Isotermas de rectificación

- 5 Una disolución acuosa que contiene un electrolito gastado ácido típico (30 g/l de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y 150 g/l de ácido sulfúrico) se pone en contacto con una disolución de ligando (0,2 M) en Orfom SX7, (que se ha cargado completamente previamente con cobre), a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las fases orgánica y acuosa y se mide el contenido en cobre de la fase orgánica por adsorción atómica.

Relación Orgánica / Acuosa	oxima de 2-hidroxi-5-nonil- acetofenona (reactivo comercial)		4-Nonil-2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)- fenol	
	Orgánica (g/l de Cu)	Acuosa (g/l de Cu)	Orgánica (g/l de Cu)	Acuosa (g/l de Cu)
1,00:2,00	0,413	33,04	0,019	33,89
1,33:1,00	0,508	37,49	0,027	39,13
2,50: 1,50	0,647	43,52	0,058	46,44

10

Los resultados ilustran la rectificación ácida mejorada conseguida con 4-nonil-2-(5-nonil-1H-pirazol-3-il)-fenol comparado con un reactivo comercial oxima de 2-hidroxi-5-nonil- acetofenona.

De disoluciones de cloruro de cobre amoniacales

## Isotermas de extracción de disolución básica

- 15 Una disolución acuosa de Tableros de Circuitos Impresos típica que contiene cloruro de cobre amoniacal (113 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$  / 90 g/l de  $\text{NH}_3$ ) se pone en contacto con una disolución de ligando (0,4 M) en Orfom SX7 a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C, para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las capas orgánica y acuosa y se mide el contenido en cobre de cada fase por adsorción atómica.

Relación Orgánica / Acuosa	4-Nonil-2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)- fenol	
	Orgánica (g/l de Cu)	Acuosa (g/l de Cu)
10 : 1	8,99	24
8 : 1	9,8	35
4 : 1	11,14	69
2:1	12,18	90
1,5: 1	12,36	95
1 : 1	12,25	101

## Isotermas de rectificación

- 5 Una disolución acuosa que contiene un electrolito gastado ácido típico (30 g/l de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y 150 g/l de ácido sulfúrico) se pone en contacto con una disolución de ligando (0,4 M) en Orfom SX7, (que se ha cargado completamente previamente con cobre, 12,48 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ ), a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las fases orgánica y acuosa y se mide el contenido en cobre de la fase orgánica por adsorción atómica.

Relación Orgánica / Acuosa	4-Nonil-2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)- fenol	
	Orgánica (g/l de Cu)	Acuosa (g/l de Cu)
1,00:2,00	0,03	36,5
1,00 :1,00	0,05	47,7
2,00 :1,00	0,25	62,6

10

Extracción de Níquel (comparación con un reactivo comercialmente disponible, oxima de 5-nonil-2-hidroxacetofenona).

## Isotermas de extracción de disolución amoniacal

- 15 Una disolución acuosa que contiene 10 g/l de  $\text{Ni}^{2+}$  / 40 g/l de  $\text{NH}_3$  / 20 gl de  $\text{CO}_2$  (preparada por disolución de carbamato de amonio (35,8 g/l) en una disolución de amoníaco (77 g a 32% p/p) y diluyendo a 1 litro con agua) se pone en contacto con una disolución de ligando (0,49 M) en Orfom SX7 a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C, para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las capas orgánica y acuosa y se mide el contenido en níquel de cada fase por adsorción atómica.

Relación Orgánica / Acuosa	oxima de 2-hidroxi-5-nonil- acetofenona (reactivo comercial)		2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol	
	Orgánica (g/l de Ni)	Acuosa (g/l de Ni)	Orgánica (g/l de Ni)	Acuosa (g/l de Ni)
1,5:1,0	6,85	0,06	7,02	0,18
1,0: 1,0	10,35	0,12	9,98	0,53
1,0 : 1,5	13,53	0,76	12,78	1,94
1,0:4,0	14,99	6,40	14,49	6,52
1,0 : 8,0	14,35	8,28	14,94	8,22

## Isotermas de rectificación

## 5 (A) Rectificación amoniacal

Una disolución acuosa que contiene 280 g/l de NH<sub>3</sub>/ 220 g/l de CO<sub>2</sub> (preparada por disolución de carbamato de amonio (197 g/l) en una disolución de amoníaco (172 ml a 32% p/p) y diluyendo a 500 ml con agua) se pone en contacto con una disolución de ligando (0,49 M en Orfom SX7) (que se ha cargado completamente previamente con níquel) a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C, para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las fases orgánica y acuosa y se mide el contenido en níquel de la fase orgánica por adsorción atómica.

Relación Orgánica / Acuosa	oxima de 2-hidroxi-5-nonil- acetofenona (reactivo comercial)		2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol	
	Orgánica (g/l de Ni)	Acuosa (g/l de Ni)	Orgánica (g/l de Ni)	Acuosa (g/l de Ni)
4:1	5,73	43,30	2,46	58,12
6:1	7,16	54,31	4,93	68,5
10:1	9,51	68,98	8,21	80,73

Los resultados ilustran la rectificación amoniacal mejorada conseguida con 4-nonil-2-(5-nonil-1H-pirazol-3-il)-fenol comparado con un reactivo comercial oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona.

## 15 (B) También se puede recuperar níquel en condiciones de Rectificación Ácida

Esto se puede demostrar por rectificación de electrolito gastado de orgánica con ácida cargado de níquel a relaciones orgánica a acuosa variables. Después de agitar las disoluciones durante una hora a 25°C para asegurar que se alcanza el equilibrio, se separan las fases orgánica y acuosa y se mide el contenido en níquel de la fase orgánica por adsorción atómica.

## 20 Transferencia de amoníaco

Una disolución acuosa que contiene 280 g/l de NH<sub>3</sub>/ 220 g/l de CO<sub>2</sub> (preparada por disolución de carbamato de amonio (197 g) en una disolución de amoníaco (172 ml a 32% p/p) y diluyendo a 500 ml con agua) se pone en contacto con una disolución de ligando (0,49 M en Orfom SX7) (que se ha cargado completamente previamente con níquel) a relaciones orgánica a acuosa variables. Se agitan las disoluciones durante una hora a 25°C para asegurar que se alcanza el equilibrio. Se separan las fases orgánicas y se mide el contenido en amoníaco de la fase orgánica por titulación ácido/base.

Relación Orgánica / Acuosa	oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona (reactivo comercial)	2-(5-(1-hexilnonil)-1H-pirazol-3-il)-fenol
	Fase Orgánica (ppm de NH <sub>3</sub> )	Fase orgánica (ppm de NH <sub>3</sub> )
1:1	2.033	35
1:4	763	24

- 5 Los resultados ilustran la transferencia reducida de amoníaco a la fase orgánica conseguida con 4-nonil-2-(5-nonil-1H-pirazol-3-il)-fenol comparado con un reactivo comercial oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona.

Ensayos de estabilidad del reactivo

Estabilidad en contacto con un electrolito gastado ácido típico.

- 10 Una disolución de cada ligando (32 ml a 0,2 M) en Orfom SX7 se agita a 31 rad/s (300 rpm) en contacto con una disolución acuosa (32 ml) que contiene sulfato de cobre (30 g/l de Cu<sup>2+</sup>) y ácido sulfúrico (150 g/l) a 50°C. Se toman muestras a diversos intervalos y se mide la carga máxima de cobre de cada disolución de ligando.

Tiempo de Contacto a 50°C (horas)	oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona (reactivo comercial)	2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol
	Carga Máxima (% de ML partida)	Carga Máxima (% de ML partida)
0	100	100
66	93,5	100
162	91,2	100
306	83,4	100

Los resultados ilustran la mejora significativa en la estabilidad de 4-nonil-2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol cuando se expone a un electrolito gastado ácido típico comparado con un reactivo comercial oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona.

- 15 Estabilidad en contacto con disolución de rectificación amoniacal típica

Una disolución de cada ligando (90 ml a 0,49 M) en Orfom SX7, completamente cargada previamente con Ni<sup>2+</sup>, se agita a 63 rad/s (600 rpm) en contacto con una disolución acuosa (90 ml) que contiene 280 g/l de NH<sub>3</sub> / 220 g/l de CO<sub>2</sub> a 40°C. Se toman muestras a diversos intervalos y se mide la carga máxima de níquel de cada disolución de ligando.

Tiempo de Contacto a 40°C (horas)	oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona (reactivo comercial)	2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol
	Carga Máxima (% de ML partida)	Carga Máxima (% de ML partida)
0	100	100
19	99,8	100
67	100	100
140	99,7	100
308	98,9	100
476	95,6	100
692	90,6	100
1.004	70,6	100
1.822	32,5	100

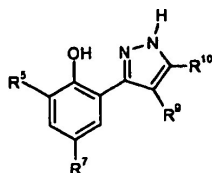
5 Los resultados ilustran la mejora significativa en la estabilidad de 4-nonil-2-(5-nonil-1 H-pirazol-3-il)-fenol expuesto a disolución de rectificación de amoníaco /carbonato típica cuando se compara con un reactivo comercial oxima de 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona.

#### Referencias

- Patente internacional WO 03/053986;
- Patente de EE.UU. 2721143;
- 10 - Su et al., "J. Org. Chem. ", 64, 1.999, páginas 8.855 -8.861 ;
- Maib et al., "Polish Journal of Chemistry", 6 (1-3), 1.987, páginas 111-122;
- Pigni et al., "Eur. J. Med. Chem. Chimica Therapeutica ", 10 (19), 1.975, páginas 29-32 ;
- Sammour et al., "Journal für Praktische Chemie ", 314 (2), 1.972, páginas 271-280 ;
- Schönberg et al., "J. Am. Chem. Soc. ", 78, 1.956, páginas 4.689-4.602 ;
- 15 - Baker et al., "J. Chem. Soc.", 1.954, páginas 998-1.002;
- Wittig et al., "Chem. Berg", 60, 1.927, páginas 1.085-1.094;
- Patente internacional WO 2004/094676;
- Patente internacional WO 2004/108973;
- Patente internacional WO 03/054237;
- 20 - Patente de EE.UU. 5254695;
- Patente alemana DE 2625838.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la extracción de metales de una disolución acuosa poniendo en contacto dicha disolución acuosa con un agente de extracción de metales que comprende uno o más 2-hidroxifenildiazaoles de fórmula (2).



5

en la que:

R<sup>5</sup> es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido o un grupo que retira electrones;

R<sup>7</sup> es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido;

10 R<sup>9</sup> es hidrógeno, un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, grupo mono o dihidrocarbilo opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido;

R<sup>10</sup> es hidrógeno, un hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, grupo mono o dihidrocarbilo opcionalmente sustituido opcionalmente sustituido;

15 y tautómeros o sales de los mismos.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que R<sup>7</sup> es un grupo hidrocarbilo seleccionado de los grupos alquilo, alqueno y arilo y cualquier combinación de los mismos.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que R<sup>7</sup> es un grupo alquilo ramificado o lineal que comprende hasta 36 átomos de carbono.

20 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que el grupo alquilo está ramificado y comprende al menos 1 ramificación y hasta 5 ramificaciones en la cadena carbonada.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el grupo alquilo es seleccionado de los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, nonilo, hexilnonilo, butilnonilo, dodecilo, ciclohexilo e isómeros y combinaciones de los mismos.

25 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que R<sup>7</sup> comprende un grupo alqueno C<sub>2-20</sub>.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que R<sup>10</sup> es un grupo hidrocarbilo seleccionado de los grupos alquilo, alqueno y arilo y cualquier combinación de los mismos.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7, en el que R<sup>10</sup> es un grupo alquilo ramificado o lineal que comprende hasta 36 átomos de carbono.

30 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en el que el grupo alquilo está ramificado y comprende al menos 1 ramificación y hasta 5 ramificaciones en la cadena carbonada.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el grupo alquilo es seleccionado de los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, nonilo, hexilnonilo, butilnonilo, dodecilo, ciclohexilo e isómeros y combinaciones de los mismos.

35 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que R<sup>10</sup> comprende un grupo alqueno C<sub>2-20</sub>.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha disolución acuosa se pone en contacto con un disolvente hidrocarbonado inmiscible en agua con un contenido en hidrocarburo aromático menor que 30% que comprende dicho agente de extracción de metal.

40 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha disolución acuosa es una disolución ácida que contiene un metal disuelto y en que:

en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un agente de extracción de fórmula (2)

se pone en contacto primero con la disolución ácida acuosa que contiene metal,

separando en la etapa 2, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes de la disolución ácida acuosa;

5 poniendo en contacto en la etapa 3, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución de rectificación ácida acuosa para efectuar la rectificación del metal de la fase inmiscible en agua;

separando en la etapa 4, la composición de extracción con disolventes reducida en metal de la disolución de rectificación acuosa cargada.

10 14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha disolución acuosa es una disolución amoniacal acuosa que contiene un metal disuelto y en que:

en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un agente de extracción de fórmula (2) se pone en contacto primero con la disolución amoniacal acuosa que contienen metal,

separando en la etapa 2, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes de la disolución amoniacal acuosa;

15 poniendo en contacto en la etapa 3, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución de rectificación acuosa de menor pH que la disolución amoniacal para efectuar la rectificación del metal de la fase inmiscible en agua;

separando en la etapa 4, la composición de extracción con disolventes reducida en metal de la disolución acuosa de menor pH cargada.

20 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha disolución acuosa es una disolución amoniacal acuosa que contiene un metal disuelto y en que:

en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un agente de extracción de fórmula (2) se pone en contacto primero con la disolución amoniacal acuosa que contiene metal,

25 separando en la etapa 2, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes de la disolución amoniacal acuosa;

poniendo en contacto en la etapa 3, la composición de extracción con disolventes que contiene complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución de rectificación amoniacal acuosa para efectuar la rectificación del metal de la fase inmiscible en agua;

30 separando en la etapa 4, la composición de extracción con disolventes reducida en metal de la disolución amoniacal acuosa cargada.

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la composición de extracción con disolventes comprende un disolvente orgánico con un contenido aromático de 23% o menor y uno o más 2-hidroxifenildiazoles opcionalmente sustituidos seleccionados de 4-alkil-2-(5-alkil-1H-pirazol-3-il)-fenol y 3-(2-hidroxifenil)-1H-pirazol-5-carboxilato de alquilo en una cantidad total de entre 5 y 40% en peso.

35