

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 889**

51 Int. Cl.:

C22B 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2009 PCT/US2009/056966**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO2010044972**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2009 E 09792550 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2337872**

54 Título: **Reactivos de extracción de metales con resistencia incrementada a la degradación**

30 Prioridad:

14.10.2008 US 105252 P

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

02.06.2017

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORPORATION (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**CAMPBELL, JOHN;
OWENS, SUSAN;
SODERSTROM, MATTHEW;
BEDNARSKI, TROY y
MARIN, GUSTAVO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 614 889 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

Reactivos de extracción de metales con resistencia incrementada a la degradación

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de agentes anti-degradación solubles orgánicos y agentes de extracción de oxima para uso en la extracción con disolventes de metales a partir de alimentaciones que contienen nitratos. Más específicamente, las composiciones de acuerdo con la invención son resistentes a la nitración y la hidrólisis cuando se utilizan en presencia de estas alimentaciones que contienen nitratos.

Antecedentes de la invención

10 Agentes de extracción con disolventes son bien conocidos para la recuperación de metales, especialmente cobre, a partir de corrientes acuosas e incluyen reactivos oxima, especialmente o-hidroxiarilaldoximas y o-hidroxiarilcetoximas. Aunque se ha encontrado que este tipo de reactivos actúa bien en la recuperación de cobre de la solución, un problema con el que se ha topado en la aplicación de tales reactivos es que los reactivos de aldoxima y cetoxima, que están en uso continuo en los circuitos de extracción de metales, pueden ser degradados y el nivel de degradación puede afectar a la eficiencia de la transferencia de metales de la disolución de lixiviación a la disolución de separación por arrastre. En particular, se ha observado que este problema es más acusado cuando los valores metálicos se extraen de determinados minerales. En Chile existen grandes depósitos de minerales de lo que se conoce como depósitos de cobre porfirio. Normalmente tales depósitos no contienen altas concentraciones de nitratos, pero en muy pocas partes del mundo, los depósitos pueden contener grandes cantidades de nitrato. De particular interés son los depósitos de cobre en la región del desierto de Atacama en el norte de Chile, en donde la mineralogía de la región da lugar a nitratina o salitre de Chile (NaNO_3), un mineral con alta solubilidad, así como el nitrato de potasio (KNO_3). Se ha encontrado que estos minerales provocan problemas en el proceso de extracción con disolventes, especialmente con la degradación de los reactivos de extracción con disolventes.

25 En los últimos años ha aparecido un cierto número de artículos y patentes que han ofrecido formas para reducir la velocidad de degradación de oximas en contacto con alimentaciones que contienen nitratos. Muchas de éstas implicaban ajustes operacionales a las soluciones de lixiviación cargadas (PLS). Éstos incluían reducir la concentración de nitrato, elevar el pH, controlar el potencial redox de la alimentación y reducir la transferencia de impurezas de la solución de lixiviación al electrolito. Dados los elevados caudales de las PLS en los procesos de extracción con disolventes, la combinación de uno o más de estos ajustes en un diagrama de flujo de circuito de extracción no es una cuestión trivial. La adición de desactivadores de ácido nitroso tales como ácido sulfámico o urea al electrolito circulante demuestra ser una protección afectiva para las oximas si los iones nitrato se transfieren de la disolución de lixiviación a la de electrolito. Otra forma de abordar el problema era utilizar un reactivo basado en la oxima 2-hidroxi-5-alkil-acetofenona (cetoxima) de la que se ha informado que muestra una estabilidad mayor que la de salicilaldoximas en contacto con corrientes acuosas de este tipo. Formulaciones de cetoxima contienen una mayor concentración de nonil-fenol residual llevado a través de su fabricación y como se muestra en esta patente este fenol residual podría, en parte, ser el responsable de su mayor estabilidad frente a la de salicilaldoximas. Las cetoximas son reactivos más débiles que las salicilaldoximas, por lo que utilizando estas o-hidroxiarilcetoximas la extracción de cobre podría ser limitada cuando se desplaza a una mayor tenor o alimentaciones de pH más bajo. El proporcionar una fuerte formulación oxima que sea estable en estas alimentaciones acuosas agresivas negaría la necesidad de efectuar ajustes costosos en la PLS, al tiempo que permitiría una máxima recuperación de cobre a partir de disoluciones de alto contenido en cobre/pH bajo.

40 Aditivos anti-degradación para su uso con agentes de extracción de oxima se han descrito en el documento WO 2001/014 604 A1. Estos aditivos se seleccionan del grupo que consiste en agentes anti-nitración tales como ácido sulfámico, urea y tiourea, agentes reductores tales como tiosulfatos e hipofosfitos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos o de amonio, y agentes activos redox tales como sales ferrosas (Fe^{2+}) y cuprosas (Cu^+). En la patente de EE.UU. 7.309.474 B2 se mencionan alquifenoles que se pueden utilizar como modificadores del equilibrio, junto con agentes de extracción basados en oximas. Las composiciones de extracción con disolventes también se han conocido del documento US 2006/0 222 580 A1, que comprenden modificadores del equilibrio y modificadores de la selectividad, estos últimos incluyen ácidos fosfínicos y fosfónicos, así como sales y ésteres de los mismos.

Formulaciones de reactivos que pudieran resistir esta degradación mejorada en contacto con estas corrientes o condiciones similares serían un avance en la tecnología existente.

Sumario de la Invención

- 5 El uso de agentes anti-degradación solubles orgánicos en la formulación con agentes de extracción de salicilaldoxima y/o cetoxima modificados o sin modificar para reducir la tasa de nitración y la hidrólisis de las oximas tanto durante la extracción como la separación por arrastre de cobre a partir de la fase orgánica cuando entra en contacto con las corrientes que contienen nitratos.

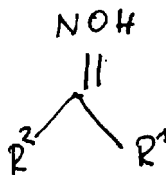
Descripción Detallada de la Invención

- 10 La presente invención se refiere a una composición de extracción con disolventes, a un procedimiento de extracción con disolventes y especialmente a un procedimiento para la extracción de metales, particularmente cobre a partir de disoluciones acuosas, especialmente disoluciones obtenidas por lixiviación de minerales.

- 15 Es conocido extraer metales, especialmente cobre, a partir de disoluciones acuosas que contienen los metales en forma de, por ejemplo, sales, poniendo en contacto la disolución acuosa con una disolución de un agente de extracción con disolventes en un disolvente orgánico inmiscible en agua y después separando la fase del disolvente cargada con los metales, es decir, que contiene al menos una parte de los metales en forma de un complejo. Los metales se pueden recuperar por separación por arrastre con una disolución de pH más bajo (el electrolito) seguido, por ejemplo, de extracción electrolítica. Más comúnmente, las disoluciones acuosas que contienen metales para extracción son el resultado de la lixiviación ácida de minerales. Agentes de extracción con disolventes que han sido favorecidas en los últimos años, en particular para la recuperación de cobre a partir de disoluciones acuosas incluyen reactivos de oxima, especialmente o-hidroxiarilaldoximas y o-hidroxiarilcetoximas. Aunque se ha encontrado que este tipo de reactivos actúa bien en la recuperación de cobre a partir de disoluciones, un problema que se ha encontrado en la aplicación de tales reactivos es que los reactivos de oxima y de cetoxima que están en uso continuo pueden ser degradados y el nivel de degradación puede ser tal que puede verse afectada la eficiencia de la transferencia de metales de la disolución de lixiviación a la disolución de separación por arrastre. En particular, se ha observado que este problema es más pronunciado cuando los valores de metales se extraen de determinados minerales. En Chile existen grandes depósitos de lo que se conoce como depósitos de cobre porfirio. Normalmente, los depósitos no contienen altas concentraciones de nitratos, pero en muy pocas partes del mundo los depósitos pueden contener grandes cantidades de nitrato. De particular interés son los depósitos de cobre en la región del desierto de Atacama en el norte de Chile, en donde la mineralogía de la región da lugar a nitrato de Chile (NaNO_3), un mineral con alta solubilidad, así como el nitrato de potasio (KNO_3). Se ha encontrado que estos minerales causan problemas en el proceso de extracción con disolventes, especialmente con la degradación de los reactivos de extracción con disolventes. Formulaciones de reactivos que podrían resistir esta degradación mejorada cuando entran en contacto con estas corrientes o condiciones similares serían un avance en la tecnología existente.

- 35 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de extracción con disolventes tal como se reivindica en la reivindicación 1. Preferiblemente, la fracción de masa del agente anti-degradación que contiene un grupo hidroxilo aromático es, como un porcentaje del peso de la formulación en-uso, de 0,5% a 10%. Las composiciones comprenden preferiblemente también un disolvente orgánico inmiscible en agua. Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden facilitar una degradación reducida de oximas en circuitos de extracción con disolventes en contacto con alimentaciones acuosas de metales que contienen iones nitrato.

Los compuestos de ortohidroxiarilcetoxima empleados en la presente invención son sustancialmente insolubles en agua y tienen la fórmula:

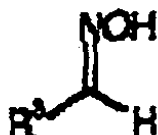


Fórmula (1)

en donde

R¹ es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido,
R² es un grupo orto-hidroxiarilo opcionalmente sustituido,
y sales de los mismos.

- 5 Los compuestos de ortohidroxiarilaldoxima empleados en la presente invención son sustancialmente insolubles en agua y preferiblemente tienen la fórmula:



Fórmula (2)

en donde R³ es un grupo orto-hidroxiarilo opcionalmente sustituido,
y sales de los mismos.

- 10 Aunque la invención se describe en esta memoria con referencia a compuestos de Fórmulas (1) y (2), se entiende que se refiere a dichos compuestos en cualquiera de las formas tautoméricas posibles, y también a los complejos formados entre ortohidroxiarilaldoximas u ortohidroxiarilcetoximas y metales, particularmente cobre.

- 15 Grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituidos que pueden estar representados por R¹ comprenden preferiblemente grupos alquilo y arilo opcionalmente sustituidos, incluyendo combinaciones de éstos, tales como grupos aralquilo y alcarilo opcionalmente sustituidos.

- 20 Ejemplos de grupos alquilo opcionalmente sustituidos que pueden estar representados por R¹ incluyen grupos en los que los restos alquilo pueden contener de 1 a 20, especialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Una ortohidroxiarilcetoxima preferida es una en la que R¹ es alquilo, preferiblemente que contiene hasta 20, y especialmente hasta 10, y más preferiblemente hasta 3 átomos de carbono alifáticos saturados, y lo más preferiblemente R¹ es un grupo metilo.

- 25 Las ortohidroxiarilaldoximas y ortohidroxiarilcetoximas están presentes en una cantidad total de hasta 70% en peso de la composición, comúnmente no más de 60%, y habitualmente no más de 50% p/p. A menudo, la cantidad total de ortohidroxiarilaldoxima y ortohidroxiarilcetoxima en uso comprende al menos 1% en peso, comúnmente al menos 2,5% en peso y habitualmente al menos 5% en peso de la composición, y preferiblemente comprende de 7,5% a 20%, tal como aproximadamente 10%, en peso de la composición. Modificadores del equilibrio empleados en la presente invención son sustancialmente insolubles en agua. Modificadores del equilibrio adecuados pueden ser alquilfenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilos, amidas, carbamatos, sulfóxidos y sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario y mezclas de los mismos.

- 30 Agentes anti-degradación útiles en la presente invención no deberían tener efecto perjudicial alguno sobre el proceso de extracción con disolventes de cobre. Más específicamente, el agente anti-degradación no debería interferir con la transferencia de cobre; debería ser selectivo con respecto a otros metales que puedan estar presentes en una concentración significativa en la disolución de lixiviación; no debería tener un efecto perjudicial sobre el rendimiento cinético; no debería tener un efecto perjudicial sobre la estabilidad del agente de extracción, y no debería ser perjudicial para el comportamiento físico de la fase orgánica. Los agentes anti-degradación
35 empleados en la presente invención son sustancialmente insolubles en agua. Ejemplos de compuestos químicos adecuados incluyen todos los fenoles que contienen uno o más grupos OH, resorcinoles, catecoles, naftoles y sus mezclas. El grupo orto y/o para con respecto al hidroxilo debería estar libre de sustitución para permitir la nitración. Los compuestos deberían incluir un grupo solubilizante para asegurar la solubilidad del diluyente (p. ej., grupos hidrocarbilo opcionalmente sustituidos que pueden comprender preferiblemente grupos alquilo y arilo opcionalmente
40 sustituidos, incluyendo combinaciones de éstos, tales como grupos aralquilo y alcarilo que tienen de 6 a aproximadamente 20 carbonos.

Los 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 con los otros materiales presentes. Preferiblemente, el disolvente orgánico tiene un bajo contenido 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.

10 Disolventes orgánicos muy preferidos que tienen un bajo contenido aromático incluyen disolventes y mezclas de disolventes en donde la cantidad de hidrocarburos aromáticos presentes en el disolvente orgánico es menor que 30%, habitualmente menor que 23%, a menudo menor que 5%, y con frecuencia menor que 1%.

15 Ejemplos de disolventes hidrocarbonados adecuados incluyen ESCAID 110, ESCAID 115, ESCAID 120, ESCAID 200 y ESCAID 300, disponibles comercialmente de Exxon, Houston Texas (ESCAID es una marca registrada), SHELLSOL D70 y D80 300 disponible comercialmente de Shell Oil, Houston, TX (SHELLSOL es una marca registrada) y CONOCO 170 comercialmente disponible de Conoco, Ogden, UT (CONOCO es una marca registrada). Disolventes adecuados son disolventes hidrocarbonados que incluyen disolventes de alto punto de inflamación y disolventes con un alto contenido aromático tal como SOLVESSO 150 disponible comercialmente de Exxon (SOLVESSO es una marca registrada).

20 Más preferidos son los disolventes con un bajo contenido aromático. Determinados disolventes adecuados con un bajo contenido aromático tienen contenidos aromáticos de <1% p/p, por ejemplo, disolventes hidrocarbonados tales como ESCAID 110 disponible comercialmente de Exxon (ESCAID es una marca registrada) y ORFOM SX 10 y ORFOM SX11 disponible comercialmente de Phillips Petroleum, Bartlesville, OK (ORFOM es una marca registrada). Se prefieren especialmente, sin embargo, por razones de baja toxicidad y amplia disponibilidad, disolventes hidrocarbonados de relativamente bajo contenido aromático tal como queroseno, por ejemplo ESCAID 100 que es un destilado de petróleo con un contenido aromático total de 23% disponible comercialmente de Exxon (ESCAID es una marca registrada) u ORFOM SX7, comercialmente disponible de Phillips Petroleum (ORFOM es una marca registrada).

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

30 Ventajosamente, puede preferirse hacer y suministrar la composición en forma de un concentrado. El concentrado puede entonces diluirse mediante la adición de disolventes orgánicos tal como se describe anteriormente en esta memoria para producir composiciones en los intervalos según se describe anteriormente en esta memoria. Cuando el concentrado contiene un disolvente, se prefiere utilizar el mismo disolvente para diluir el concentrado al intervalo de concentraciones "en uso". En muchas realizaciones, la composición de concentrado comprende hasta 30%, a menudo hasta 20% en peso, preferiblemente hasta 10% p/p de disolvente hidrocarbonado inmiscible en agua. A 35 menudo, la composición de concentrado comprende más de 5% p/p de disolvente hidrocarbonado inmiscible en agua. En determinados concentrados de alta resistencia puede ser necesario emplear un contenido en hidrocarburos aromáticos más alto que el normal. En los casos en los que se utilice un disolvente con un alto contenido en hidrocarburos aromáticos en el concentrado, el disolvente de muy bajo contenido en hidrocarburos aromáticos puede ser utilizado para diluir el concentrado al intervalo de concentración "en uso".

40 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la extracción de un metal a partir de disolución en el que una disolución de carácter ácido que contiene un metal disuelto se pone en contacto con una composición de extracción con disolventes, con lo cual se extrae al menos una fracción del metal en la disolución orgánica, caracterizado porque la composición de extracción con disolventes comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua, una o más ortohidroxialdcoximas modificadas o no modificadas y una o 45 más ortohidroxialcetoimas modificadas o no modificadas, y un agente anti-degradación presente (como un porcentaje de la formulación en-uso) de aproximadamente 0,1-20%, pero preferiblemente 0,5-10%.

Metales que pueden extraerse en el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención incluyen cobre, hierro, cobalto, níquel, manganeso y zinc, lo más preferiblemente cobre.

Las ortohidroxiarilaldoximas, ortohidroxiarilcetoimas, los modificadores del equilibrio, el agente anti-degradación y el disolvente orgánico inmiscible en agua son como se describen antes en esta memoria.

5 La disolución acuosa de carácter ácido de la que se extraen los metales por el procedimiento del segundo aspecto de la presente invención tiene a menudo un pH en el intervalo de -1 a 7, preferiblemente de 0 a 5, y lo más preferiblemente de 0,25 a 3,5. La disolución puede derivarse de la lixiviación de minerales o puede obtenerse de otras fuentes, por ejemplo de corrientes residuales con contenido en metales.

La concentración de metal, particularmente cobre, en la disolución acuosa de carácter ácido variará ampliamente dependiendo, por ejemplo, de la fuente de la disolución. En los casos en los que la disolución se deriva de la lixiviación de minerales, la concentración de metales es a menudo de hasta 75 g/l y lo más a menudo de 1 a 40 g/l.

10 Composiciones de extracción con disolventes preferidas son las que comprenden uno de los siguientes:

15 1) Una mezcla de 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxibenzaloxima y 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxiacetofenona-oxima en una relación en peso de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50 de aldoxima a cetoxima, y/o uno o más modificadores seleccionados de mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, adipato de butilo, adipato de pentilo, adipato de hexilo, isobutil-heptil-cetona, nonanona, diundecil-cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol y nonil-fenol, y un agente anti-degradación seleccionado de los recogidos anteriormente en esta memoria, presentes (como un porcentaje de la formulación en-uso) en aproximadamente 0,1-20%, pero preferiblemente 0,5-10%.

20 2) Una mezcla de 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxibenzaloxima o 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxiacetofenona-oxima, uno o más modificadores seleccionados de mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, adipato de butilo, adipato de pentilo, adipato de hexilo, isobutil-heptil-cetona, nonanona, diundecil-cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol y nonil-fenol, y un agente anti-degradación seleccionado de los recogidos anteriormente en esta memoria, presentes (como un porcentaje de la formulación en-uso) en aproximadamente 0,1-20%, pero preferiblemente de aproximadamente 0,5-10%.

30 El procedimiento del segundo aspecto de la presente invención puede llevarse a cabo poniendo en contacto la composición de agentes de extracción con disolventes con la disolución acuosa de carácter ácido. Se pueden emplear, si se desea, temperaturas ambiente o elevadas tales como hasta 75°C. A menudo, se emplea una temperatura en el intervalo de 5 a 60°C, y preferiblemente de 15 a 40°C. La disolución acuosa y el agente de extracción con disolvente se agitan habitualmente juntos para maximizar las áreas interfaciales entre las dos disoluciones. La relación en volumen de agente de extracción con disolvente a la disolución acuosa está habitualmente en el intervalo de 20:1 a 1:20, y preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 1:5. En muchas realizaciones, para reducir el tamaño de la planta y para maximizar el uso del agente de extracción con disolvente, se mantienen relaciones en volumen orgánicas a acuosas próximas a 1:1 mediante el reciclaje de una de las corrientes.

35 Después del contacto con la disolución acuosa de carácter ácido, el metal puede recuperarse del agente de extracción con disolvente por contacto con una disolución acuosa de separación por arrastre de carácter ácido.

40 La disolución acuosa de separación por arrastre empleada en el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención es habitualmente de carácter ácido, teniendo comúnmente un pH de 2 o menos, y preferiblemente un pH de 1 o menos, por ejemplo un pH en el intervalo de -1 a 0,5. La disolución de separación por arrastre comprende comúnmente un ácido mineral, particularmente ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. En muchas realizaciones, se emplean las concentraciones de ácido, en particular para el ácido sulfúrico, en el intervalo de 130 a 200 g/l y preferiblemente de 150 a 180 g/l. Cuando el metal extraído es cobre, disoluciones de separación por arrastre preferidas comprenden electrolito separado o agotado de una célula de obtención eléctrica de cobre, que comprende típicamente hasta 80 g/l de cobre, a menudo 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, a menudo más de 120 g/l de ácido sulfúrico, y preferiblemente de 150 a 180 g/l de ácido sulfúrico.

45 La relación en volumen de disolución orgánica a disolución acuosa de separación por arrastre en el procedimiento del segundo aspecto de la presente invención se selecciona comúnmente para que sea tal que se logre la transferencia, por litro de disolución de separación por arrastre, de hasta 50 g/l de metal, especialmente cobre en la disolución de separación por arrastre de la disolución orgánica. En muchos procesos industriales de extracción

electrolítica de cobre, la transferencia es a menudo de 10 g/l a 35 g/l, y preferiblemente de 15 a 20 g/l de cobre por litro de disolución de separación por arrastre de la disolución orgánica. Se emplean comúnmente relaciones en volumen de disolución orgánica a disolución acuosa de 1:2 a 15:1 y preferiblemente de 1:1 a 10:1, especialmente menos de 6:1.

- 5 Tanto el proceso de separación como de separación por arrastre pueden llevarse a cabo por una técnica de extracción por lotes convencional o contactores de columna o por una técnica de mezclador sedimentador continuo. Generalmente, se prefiere esta última técnica, ya que recicla la fase orgánica separada por arrastre de una manera continua, permitiendo así que el volumen de reactivo orgánico se utilice repetidamente para la recuperación de metal.
- 10 Una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención comprende un procedimiento para la extracción de un metal de la disolución acuosa de carácter ácido, en el que:
- 15 en la etapa 1, la composición de extracción con disolventes que comprende un disolvente orgánico inmiscible en agua, una o más ortohidroxiarilaloximas y/o una o más ortohidroxiarilcetoimas y uno o más modificadores del equilibrio y un agente anti-degradación se pone en contacto primero con la disolución acuosa de carácter ácido que contiene metal,
- en la etapa 2, se separa la composición de extracción con disolventes que contiene el complejo de metal-agente de extracción con disolvente de la disolución acuosa de carácter ácido;
- en la etapa 3, poner en contacto la composición de extracción con disolventes que contiene el complejo de metal-agente de extracción con disolvente con una disolución acuosa de separación por arrastre de carácter ácido para efectuar la separación por arrastre del metal de la fase inmiscible en agua;
- 20 en la etapa 4, separar la composición de extracción con disolvente agotada en metal de la disolución acuosa de separación por arrastre cargada.

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

Ejemplos

- 25 Se diseña un rastreo para evaluar si los aditivos anti-degradación son eficaces en la depuración de especies de nitración en sistemas de dos fases. Un fenol de superficie activa (p-terc.-amilfenol, TAP) se incorpora en una fase orgánica y, a continuación, esta fase orgánica se pone en contacto con una disolución de lixiviación cargada (PLS) que contiene diversos cationes y aniones (incluyendo nitrato), el nivel de fenol nitrado, medido después del contacto, da un "potencial de nitración" para una composición de PLS dada. Además de medir el potencial de nitración de una
- 30 disolución de lixiviación cargada, este rastreo (prueba TAP) se puede utilizar como una medida para indicar el potencial de nitración en alimentaciones de PLS existentes.

- La adición de un agente anti-degradación inmiscible en agua a la fase orgánica, además del TAP seguido de la puesta en contacto de la fase orgánica con un nitrato que contiene PLS, proporciona una indicación de la capacidad del agente para depurar especies de nitración de en la competencia por el TAP altamente reactivo. Agentes anti-degradación con la capacidad de depurar las especies de nitración bajo estas condiciones deben proteger a las salicilaloximas/cetoimas menos reactivos de la nitración bajo estas condiciones.
- 35

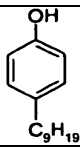
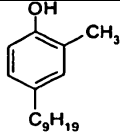
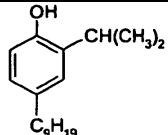
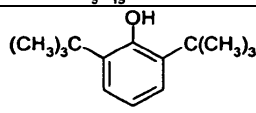
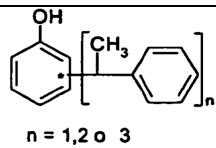
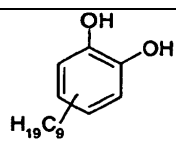
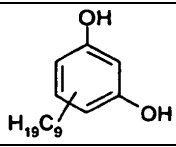
Rastreo de TAP

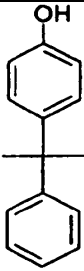
- Una disolución de TAP (0,0002M) con/sin agente anti-degradación (0,004 M) en heptano (5 ml) se agita en contacto con PLS que contiene nitrato (50 ml) durante 3 horas a 35°C. La fase orgánica se separa y la concentración de TAP nitrado se determina por CG. Todos los ensayos se realizan por duplicado.
- 40

Composición de PLS:

- | | | |
|----|---------|--------|
| | Cobre | 7 g/l |
| | Férrico | 5 g/l |
| | Nitrato | 45 g/l |
| 45 | Cloruro | 10 g/l |
| | pH | 1,2 |

Tabla 1

Prueba	Duplicado	Agente anti-degradación	Área de TAP nitrado %	Media de TAP nitrado %
Controlar	1	Ninguno	79,05	78,1
	2	Ninguno	77,2	
A	1		51,89	51,1
	2		50,34	
B	1		55,3	53,5
	2		51,69	
C	1		69,2	68,9
	2		68,6	
D	1		60,2	60,9
	2		61,7	
E	1	 n = 1, 2 o 3	42,8	42,4
	2		42,0	
F	1		0	0
	2		0	
G	1		0	0
	2		0	

H	1		4,4	5,1
	2		5,9	

Conclusión

En todos los casos la presencia del agente anti-degradación inmisible en agua en la fase orgánica mostró la capacidad de depurar especies de nitración mientras que está en presencia del terc-amilo-fenol altamente reactivo.

5 Protección de oximas en contacto con la alimentación de alto contenido en nitrato

Para confirmar la naturaleza protectora de estos agentes anti-degradación en oximas comerciales se completan los siguientes experimentos. Para demostrar la actividad de estos compuestos se elige un agente anti-degradación que muestra la actividad media del rastreo de TAP para ejemplificar el efecto. Reactivo utilizado: mezcla de isómeros de (1-feniletil)fenol, (Tabla 1, prueba E).

10 Ejemplo 1

Se prepara una disolución acuosa de lixiviación cargada (400 ml) que tiene un pH de 2,0 que contiene Cu 6 g/l, hierro férrico 3 g/l, cloruro 10 g/l y nitrato 60 g/l. También se prepara una disolución de queroseno (Orfom SX11) (400 ml) que contiene una mezcla de 23,6 g de 5-nonilsalicilaldoxima y 19 g de Kodaflex TXIB. La solución de lixiviación ácida anterior y la disolución de queroseno se colocan en un matraz de reacción equipado con agitador y un condensador. La temperatura se mantiene en $40 \pm 2^\circ\text{C}$ con el uso de un baño de calentamiento externo. Las disoluciones se mezclan a 600 rpm, siendo la continuidad de las fases acuosa continua. Muestras del componente orgánico se extraen a diversos intervalos de tiempo y, como la oxima nitrada no permitirán que el cobre sea separado por arrastre del componente orgánico se calcula un valor mínimo de separación por arrastre de la fase orgánica (fase orgánica separada por arrastre con 2 contactos de ácido sulfúrico al 15% en una relación 1:5 O/A). Si el grado de nitración se vuelve grave, se forma un precipitado en la fase orgánica. Dado que también aparece una degradación hidrolítica de las oximas durante la nitración, también se calcula una carga máxima de la fase orgánica.

Los resultados se presentan en la Tabla 2

Ejemplo 2

25 Se repite el proceso del Ejemplo 1, excepto que 24,8 g/l de 2-hidroxi-5-nonilacetofenona-oxima están presentes en la fase de queroseno en lugar de la formulación de salicilaldoxima.

Los resultados se presentan en la Tabla 2

Ejemplo 3

30 Se repite el proceso del Ejemplo 1, excepto que 7,38 g/l de (1-feniletil)fenol (isómero mixto) están presentes en la fase de queroseno, además de una mezcla de 23,6 g de 5-nonilsalicilaldoxima y 19 g de Kodaflex TXIB.

Los resultados se presentan en la Tabla 2

Ejemplo 4

Se repite el proceso del Ejemplo 1, excepto que 14,76 g/l de (1-feniletil)fenol (isómero mixto) están presentes en la fase de queroseno, además de una mezcla de 23,6 g de 5-nonilsalicilaldoxima y 19 g de Kodaflex TXIB.

Los resultados se presentan en la Tabla 2

Tabla 2

Valor Mínimo de Separación por Arrastre (Cu ppm)				
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tiempo a 40°C	Formulación de salicilaldoxima	Hidroxiacetofenona-oxima (Cetoxima)	Formulación de salicilaldoxima + agente anti-degradación (~1,8%)	Formulación de salicilaldoxima + agente anti-degradación (~3,7%)
0	0	0	0	0
170	precipitada *	0,48	0,27	0,34
336		120	0,32	0,35
502		522	0,43	0,44
619		663	0,32	0,28
* nitración en un nivel tal que precipitó el complejo de cobre nitrado				
Carga máx. @ 0 horas	6,78	6,71	6,78	6,73
Carga máx. @ 619 horas	2,70	5,53	6,47	6,49

Conclusión

- 5 La adición del agente anti-degradación a la salicilaldoxima aumentó significativamente la estabilidad de la oxima tanto frente a la nitración como a la hidrólisis en comparación con la formulación de salicilaldoxima no estabilizada y la cetoxima comercialmente favorecida.

Pruebas de aplicación

- 10 Aparte de la estabilización de oximas en contacto con alimentaciones que contienen nitrato, todo aditivo no debe producir efectos perjudiciales sobre el comportamiento metalúrgico del reactivo comercial. Los siguientes ensayos, llevados a cabo utilizando los reactivos de extracción Acorga: Métodos de Ensayo Estándares, compararon el comportamiento metalúrgico de las formulaciones de los ejemplos 1-4, antes y después del ensayo de degradación.

- 15 (i) Cinética de extracción
 (ii) Selectividad de Cu:Fe
 (iii) Retirada de Fase

Prueba	Formulación de salicilaldoxima	Hidroxiacetofenona-oxima (Cetoxima)	Formulación de salicilaldoxima + agente anti-degradación (~ 10%)	Formulación de salicilaldoxima + agente anti-degradación (~ 20%)
Cinética de extracción (% ATE)				
A las 0 horas	98,6	92,1	99,6	98,8
A las 619 horas	precipitado	85,9	91,1	96,2
Selectividad de Cu:Fe				
A las 0 horas	4990:1	2237:1	3831:1	3414:1
A las 619 horas	precipitado	1023:1	1653:1	1865:1
Fase de desacoplamiento (segundos) (cont. orgánico)				
A las 0 horas	27	116	27	34
A las 619 horas	precipitado	3039	139	229

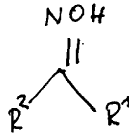
Conclusión

Se puede observar que las propiedades metalúrgicas de las formulaciones comerciales que no contienen el agente anti-degradación se ven significativamente afectadas en comparación con las de las formulaciones que contienen el agente anti-degradación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de extracción con disolventes que comprende, en una cantidad total de hasta 70% en peso, al menos un agente de extracción de oxima, seleccionado del grupo que consiste en

- ortohidroxiarilcetoximas de la fórmula:



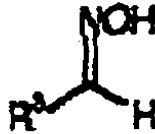
Fórmula (1)

5

en donde

R¹ es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido,
R² es un grupo orto-hidroxiarilo opcionalmente sustituido, tautómeros
y sales de los mismos;

10 - ortohidroxiarilaldoximas de la fórmula:

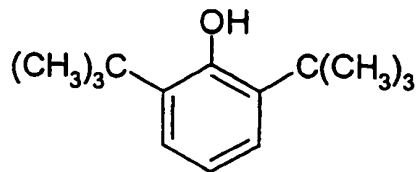
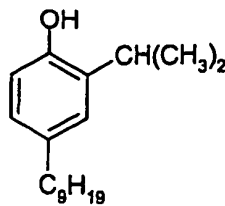
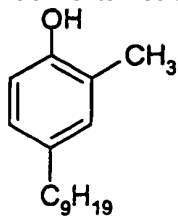


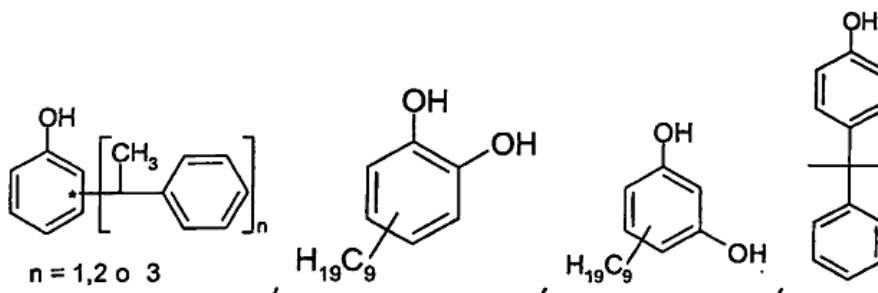
Fórmula (2)

en donde

R³ es un grupo orto-hidroxiarilo opcionalmente sustituido, tautómeros
y sales de los mismos,
y mezclas de los mismos;

15 - de 0,1% a 20% en peso de al menos un agente anti-degradación con contenido en hidroxilo, aromático y sustancialmente insoluble en agua que contiene agentes anti-degradación seleccionados del grupo que consiste en





y mezclas de los mismos;

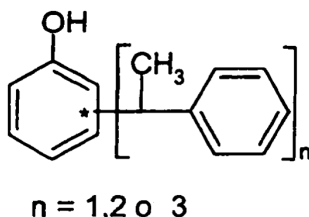
- y, opcionalmente, un disolvente orgánico inmiscible en agua.

5 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende 50% a 95% en peso de un disolvente orgánico inmiscible en agua.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que comprende, además, un modificador del equilibrio inmiscible en agua.

10 4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el modificador del equilibrio se selecciona del grupo que consiste en alquilfenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitrilos, amidas, carbamatos, sulfóxidos, sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario y mezclas de los mismos.

5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente anti-degradación se selecciona del grupo que consiste en



y mezclas de los mismos.

15 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R¹ es metilo o fenilo.

7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una mezcla de 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxiacetaldehído-oxima y 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxiacetofenona-oxima en una relación en peso de 90:10 a 50:50 de aldoxima a cetoxima.

20 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende, además, uno o más modificadores seleccionados de mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, adipato de butilo, adipato de pentilo, adipato de hexilo, isobutil-heptil-cetona, nonanona, diundecil-cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol y nonil-fenol.

25 9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una mezcla de 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxiacetaldehído-oxima y 5-(alquil C₈ a C₁₄)-2-hidroxiacetofenona-oxima y uno o más modificadores seleccionados de mono-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, mono-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, di-benzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, adipato de butilo, adipato de pentilo, adipato de hexilo, isobutil-heptil-cetona, nonanona, diundecil-cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol y nonil-fenol.

30 10. Un procedimiento para la extracción de un metal a partir de una disolución acuosa de carácter ácido, que comprende las etapas de:

poner en contacto una disolución acuosa de carácter ácido con una composición de extracción con disolventes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende de 30% a 95% en peso de un disolvente orgánico inmiscible en agua, formando con ello un complejo de metal-agente de extracción con disolventes en una fase inmiscible en agua,

5 separar la composición de extracción con disolventes que contiene un complejo de metal-agente de extracción con disolventes en la fase inmiscible en agua de la disolución acuosa de carácter ácido,

poner en contacto la composición de extracción con disolventes que contiene un complejo de metal-agente de extracción con disolventes con una disolución acuosa de separación por arrastre de carácter ácido para provocar que el metal sea separado por arrastre de la fase inmiscible en agua; y

10 separar la composición de extracción con disolventes agotada en metales de la disolución acuosa de separación por arrastre cargada.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la relación en volumen del agente de extracción con disolvente a disolución acuosa de carácter ácido es de 20:1 a 1:20.

12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en el que el metal es cobre.

15 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que la composición de extracción con disolventes comprende de 50% a 95% en peso de disolvente orgánico inmiscible en agua y no más de 50% en peso de agente de extracción de oxima.