

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 620**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/30** (2006.01)  
**C22B 3/44** (2006.01)  
**C22B 15/00** (2006.01)  
**C22B 19/20** (2006.01)  
**C22B 3/00** (2006.01)  
**C22B 34/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2012 PCT/US2012/026549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12116292**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2012 E 12749346 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2678310**

54 Título: **Reactivos mejorados para la extracción de metales con disolvente, y uso de los mismos**

30 Prioridad:

**25.02.2011 US 201161446878 P**

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

**08.02.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**VIRNIG, MICHAEL;  
BENDER, JACK y  
EMMERICH, NATHAN, C.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 653 620 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 mejorados para la extracción de metales con disolvente, y uso de los mismos

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere de forma general al campo de la metalurgia extractiva. En particular, la presente invención se refiere procedimientos y reactivos para la extracción de metales con disolvente.

**Antecedentes**

10 El cobre y sus aleaciones metálicas se han utilizado durante miles de años. La importancia del cobre, así como una variedad de otros metales, ha llevado a una investigación continua de medios de aprovisionamiento más eficaces y productivos. Un procedimiento de extracción de cobre es un procedimiento de lixiviado, acoplado con disolvente, extracción y, finalmente, producción de cobre mediante electrodeposición. El lixiviado se lleva a cabo, de forma típica, apilando la mena en pilas sobre un lecho preparado o apilándola en un cañón pequeño. A continuación se aplica ácido sulfúrico, y a medida que la solución ácida percola por el montón, el cobre de la roca se disuelve. La solución que contiene cobre resultante (solución de lixiviado impregnada o PLS) se recoge, y posteriormente se transfiere a la planta de extracción con disolvente, donde se pone en contacto con mezcla intentas con una solución orgánica que comprende un extractante disuelto en un diluyente hidrocarbonado de tipo queroseno. En esta extracción, el cobre (como ion cúprico) se transfiere a la fase orgánica, donde forma un complejo de tipo quelato con el extractante. Tras el contacto, la mezcla de fases acuosa y orgánica se deja separar. La solución acuosa con el cobre agotado (refinado) sale de la planta de extracción con disolvente, y la solución orgánica se transfiere para depuración, donde se pone en contacto con una solución de ácido fuerte. Durante la depuración, el ion cúprico se transfiere a la fase acuosa y los protones se transfieren a la fase orgánica. La solución orgánica con el cobre agotado se devuelve a la extracción para su reutilización. La solución acuosa de depuración rica en cobre (solución impregnante o electrolito rico) se transfiere para electrodeposición. Durante la electrodeposición, el cobre se deposita en forma de metal desde la solución en el cátodo, y el agua se descompone en el ánodo para formar oxígeno y protones como ácido. Dependiendo de las condiciones climáticas de la instalación, el tamaño del montón de mena o escombrera, y la velocidad de irrigación, la temperatura de la PLS que entra en la planta puede estar comprendida de aproximadamente 10°C, a aproximadamente 30°C. Como resultado, las temperaturas de extracción están comprendidas, de forma típica, de aproximadamente 20 a 25°C, y las temperaturas durante la depuración pueden estar comprendidas de aproximadamente 30 a 35°C. La temperatura en las celdas de electrodeposición es, de forma típica, de aproximadamente 45°C, incorporado en el presente documento por referencia. Este procedimiento de lixiviación ácida también se puede usar para otros metales. Además, también se puede llevar a cabo de forma análoga el lixiviado con amoniaco. Las combinaciones de amoniaco con una sal de amonio, tal como carbonato de amonio o sulfato de amonio, se han utilizado a escala comercial para lixiviar cobre metálico (aplicaciones de reciclado), menas de óxido de cobre y menas de sulfuro de cobre. El lixiviado con amoniaco también se puede aplicar a otros metales, tales como níquel y cinc.

35 Los reactivos útiles en dichos procedimientos deben tener, por lo general, determinadas calidades. Ejemplos de rasgos importantes son las velocidades de reacción, separación de fases y estabilidad de los reactivos. Una descripción detallada de las características útiles de un reactivo de intercambio iónico está disponible en Swanson, "Liquid Ion Exchange: Organic Molecules for Hydrometallurgy" presentado en la International Solvent Exchange Conference, septiembre de 1977.

40 Se han utilizado diferentes reactivos de extracción, incluidos varios extractantes de oxima fenólicos, tal como se desvelan por ejemplo en los documentos WO 2001/055553, US 4 020 106, GB 1 322 532 o Ross S. Forgan et al, DALTON TRANSACTIONS, vol. 39, n.º 7, página 1763. Entre los usados está la 5-noniisalicialdoxima, 5-nonil-2-hidroxiacetofenona oxima y 5-dodecilsalicialdoxima. Sin embargo, en determinadas condiciones de uso, los reactivos actuales no son ideales y presentan problemas que en la actualidad no están totalmente resueltos. Por ejemplo, estas aldoximas se unen al cobre muy fuertemente, y solamente una pequeña parte del cobre se puede recuperar durante la depuración en las condiciones típicas comerciales de contenido de ácido y cobre en el electrolito puro que se utiliza como medio de depuración. Para maximizar la depuración, típicamente se añade un modificador termodinámico al extractante. Como alternativa, los extractantes se pueden formular de manera que tengan diferentes concentraciones de extractante, que depuren significativamente mejor que las aldoximas convencionales solas. Se han usado mezclas de aldoximas y ceto oximas, y demuestran que las ceto oximas actúan como extractante, así como modificador termodinámico. Sin embargo, el contenido de cobre en la solución orgánica depurada es menor de lo que se esperaría teniendo en cuenta el comportamiento depurador de las oximas individuales.

55 Otro problema es la pérdida de extractante (también conocida como degradación) debido a la hidrólisis química del correspondiente aldehído o cetona. La concentración de los productos de hidrólisis aumenta en la fase orgánica hasta que la velocidad de formación es igual a la velocidad de pérdida durante el arrastre. La velocidad a la que se produce la hidrólisis depende de la concentración de ácido y de la temperatura del sistema. Es posible que los reactivos actuales no funcionen correctamente debido a la hidrólisis. Una tendencia de la industria se dirige al tratamiento de concentrados primarios de sulfuro de cobre mediante rutas hidrometalúrgicas en lugar de usar la

fundición. Estos procedimientos dan como resultado la producción de soluciones de lixiviado que están muy calientes. Las soluciones alimentadas a los procedimientos de extracción con disolvente están comprendidas de aproximadamente 35°C a 50°C, o mayores. Temperaturas más elevadas también se producen cuando las menas de óxido son extremadamente ricas, tales como las menas de la República Democrática del Congo. De forma típica, se lixivian en una tina o mediante agitación con ácido sulfúrico. Las reacciones de lixiviación son bastante exotérmicas, dando como resultado PLS para extracción de una temperatura más alta que en las operaciones de lixiviado en pila o escombrera. La temperatura más elevada da como resultado una velocidad de hidrólisis significativamente más elevada de los extractantes de oxima. Esto conduce a la acumulación de productos de hidrólisis en los circuitos orgánicos, hasta niveles muy elevados con respecto a los observados en las operaciones de lixiviado típicas en pila o escombrera. Debido a la mayor velocidad de degradación, el nivel de productos de degradación puede aproximarse a niveles incluso del 100% de la concentración de oxima en los circuitos orgánicos. Lo que da como resultado un aumento significativo en la densidad y la viscosidad de la fase orgánica, que a su vez se refleja en una separación más lenta de las fases y mayores arrastres.

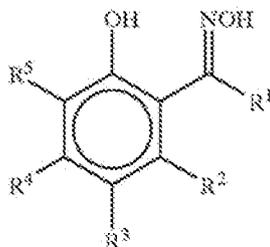
Otro problema con la tecnología actual es la selectividad del cobre con respecto al hierro. La selectividad cobre/hierro es muy importante para algunos sistemas de extracción con disolvente/electrodeposición. El hierro que se transfiere al sistema de electrodeposición tiene un efecto negativo sobre el procesamiento del cobre en el electrolito. A medida que aumenta la concentración de iones férricos, existe una notable caída en la eficacia de la corriente. Además de los costes incurridos por la disminución en la eficacia de la corriente, existe el coste adicional de mezclar el sistema para controlar la concentración de hierro. La mezcla del electrolito da como resultado la reducción de la concentración de cobalto (además de otros aditivos) que se añade para proteger los ánodos de plomo, y esto puede producir importantes gastos en una planta de electrodeposición.

La tecnología de reactivos actuales también se podrían mejorar cuando el nitrato está presente en la solución de PLS o de depuración. El nitrato en la solución de PLS o de depuración puede conducir al ataque de las oximas fenólicas que da como resultado la nitración del anillo para formar las correspondientes 3-nitroaldoximas o cetoxima. Las nitrooximas son quelantes de cobre extremadamente fuertes. No se pueden depurar en las condiciones típicas de las plantas, dando como resultado una pérdida de transferencia neta. Dichos problemas se analizan en Virnig, y col., "Effects of nitrate on copper SX circuits: A case study" en Proceedings Copper 2003-Cobre 2003, Vol VI-Hydrometallurgy of Copper (Book1), editado por P.A. Riveros, D. Dixon, D.B. Dreisinger, J. Menacho; Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum; Montreal, Quebec, Canadá; 2003, pp 795-810. Se han realizado intentos de resolver este problema de nitración. Por ejemplo, se ha propuesto añadir fenol de bajo peso molecular a la formulación de extractante como sacrificio. El fenol se nitra más rápidamente que la oxima, y mientras haya fenol presente, la oxima queda protegida. Sin embargo, en cuanto el fenol se consume, se producirá la nitración de la oxima.

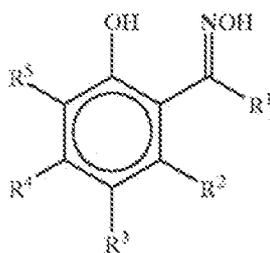
Otro problema adicional se refiere a las oximas actualmente utilizadas en la extracción de cobre y níquel a partir de soluciones amoniacales. En aplicaciones que implican la extracción de níquel o cobre a partir de amoníaco, se encuentra habitualmente que la degradación de la sustancia orgánica mediante hidrólisis de la oxima es un problema. Durante dicha extracción, el complejo resultante arrastra consigo parte del amoníaco químicamente unido, lo que no es deseable. El amoníaco se transfiere a la depuración, donde consume ácido para formar la correspondiente sal de amonio que se acumula con el tiempo en el electrolito en circulación, y puede conducir a la formación de sales insolubles tales como sulfato de níquel y amoníaco que puede causar la colmatación de las líneas, etc. Esto a su vez requiere reactivos y/o procedimientos que aborden uno o más de estos problemas.

### Sumario

Un aspecto de la invención se refiere a una composición de reactivo que comprende una mezcla de al menos dos oximas, una primera oxima que tiene una estructura representada por:



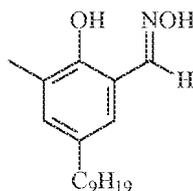
en el que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alquenilo, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; y una segunda oxima que tiene una estructura representada por:



5 en el que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es hidrógeno; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>. En una realización, la primera oxima es una 3-metil cetoxima y la segunda oxima es una 3-metil aldoxima, y la composición de reactivo comprende una relación molar de la cetoxima a la aldoxima comprendida en un intervalo de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 25:75.

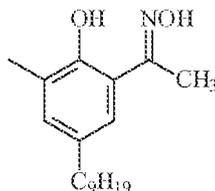
10 En una o más realizaciones, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>8-12</sub> lineal o ramificado para al menos una de las oximas. En realizaciones particulares, R<sup>3</sup> es dodecilo o nonilo para al menos una de las oximas. En otras realizaciones, R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-3</sub> lineal o ramificado o un grupo alcoxi para al menos una de las oximas. En una realización adicional, R<sup>5</sup> es metilo para al menos una de las oximas. En otra realización específica, R<sup>1</sup> es hidrógeno o CH<sub>3</sub> para al menos una de las oximas.

En otra realización, la composición de reactivo comprende una 3-metil aldoxima que tiene una estructura representada por:



15 ;

y una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:



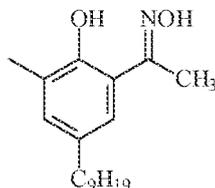
20 En otras variantes de este aspecto, se pueden añadir componentes adicionales a la composición de reactivo. Por ejemplo, en una realización, la composición de reactivo comprende además modificadores termodinámicos. En otra realización, la composición de reactivo comprende además modificadores cinéticos. En una realización específica, el modificador cinético comprende 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima. En otra realización más, la composición de reactivo comprende además una o más de 5-nonilsalicilaldoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonil-2-hidroxiacetofenonoxima y 5-dodecil-2-hidroxiacetofenonoxima. En otras variantes, la composición de reactivo comprende además un disolvente orgánico inmiscible con el agua.

25 Las concentraciones de las oximas también pueden variar. Por ejemplo, en una realización, la primera y segunda oximas tienen una concentración combinada de aproximadamente 1,5 M a aproximadamente 2,6 M. En otra realización, la primera y segunda oximas tienen una concentración de aproximadamente 0,018 M a aproximadamente 1,1 M.

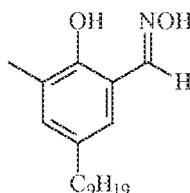
30 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para recuperar un metal de una solución acuosa que contiene metales. El procedimiento comprende poner en contacto la solución acuosa que contiene metal con una fase orgánica que comprende un disolvente inmiscible con agua y una composición de reactivo composición del tipo descrito en el presente documento para extraer al menos una parte de los valores metálicos de la fase orgánica para proporcionar una fase orgánica impregnante de metales y una fase acuosa exenta de metales; separar la fase orgánica impregnante de metales resultante de la fase acuosa exenta de metales resultante; y recuperar los valores metálicos de la fase orgánica impregnante de metales. En una o más realizaciones, el metal recuperado se selecciona del grupo que consiste en cobre, uranio, molibdeno, níquel, cinc, cobalto y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la composición de reactivo comprende además una o más de 5-nonilsalicilaldoxima, 5-

dodecilsalicililaldoxima, 5-nonil-2-hidroxiacetofenonoxima y 5-dodecil-2-hidroxiacetofenonoxima.

En una realización específica, la composición de reactivo comprende una mezcla de una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:



5 y una 3-metil aldoxima que tiene una estructura representada por:



10 En una o más variantes, la recuperación del metal se puede producir a una temperatura comprendida entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 60°C, o más específicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C. En otras realizaciones, la recuperación del metal se produce a una temperatura por encima de aproximadamente 35°C, o más específicamente a una temperatura por encima de 50°C.

#### **Breve descripción de los dibujos**

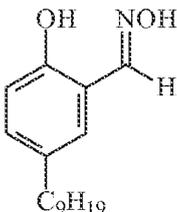
La Figura 1 es una representación gráfica del nivel del cobre en varias soluciones orgánicas depuradas que contienen diferentes relaciones de 3-metil cetoxima y 3-metil aldoxima.

#### **Descripción detallada**

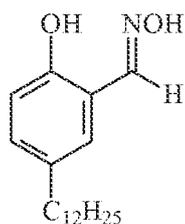
15 Antes de describir algunas realizaciones ilustrativas de la invención, se debe entender que la invención no está limitada a los detalles de estructura o las etapas del procedimiento definidas en la siguiente descripción. La invención admite otras realizaciones y se puede realizar o llevar a la práctica de maneras diferentes.

20 Las referencias realizadas en la totalidad de la memoria descriptiva a "una realización", "algunas realizaciones", "una o más realizaciones" o "una realización" significa que un rasgo, estructura, material, o característica particulares descritos con respecto a la realización se incluye en al menos una realización de la invención. Por lo tanto, los aspectos de expresiones tales como "en una o más realizaciones", "en algunas realizaciones", "en una realización" o "en realizaciones" en diferentes puntos de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización de la invención. Por otro lado, los rasgos, estructuras, o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones.

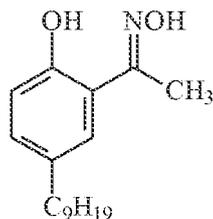
25 El término "NSAO", tal como se usa en el presente documento, se usa de forma indistinta con 5-nonilsalicililaldoxima, y se refiere a un compuesto que tiene la estructura:



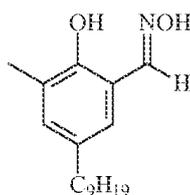
El término "DSAO", tal como se usa en el presente documento, se usa de forma indistinta con 5-dodecilsalicililaldoxima, y se refiere a un compuesto que tiene la estructura:



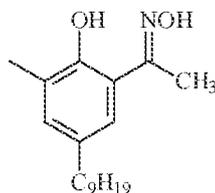
El término "HNAO", tal como se usa en el presente documento, se usa de forma indistinta con 5-nonyl-2-hidroxiacetofenoxima, y se refiere a un compuesto que tiene la estructura:



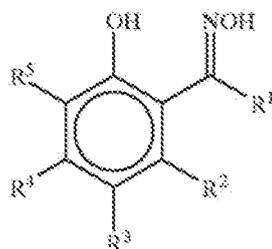
- 5 El término "3-MNSAO", tal como se usa en el presente documento, se usa de forma indistinta con 3-metil-5-nonilsalicililaldoxima, y se refiere a un compuesto que tiene la estructura:



El término "3-MHNAO", tal como se usa en el presente documento, se usa de forma indistinta con 3-metil-5-nonyl-2-hidroxiacetofenona oxima, y se refiere a un compuesto que tiene la estructura:

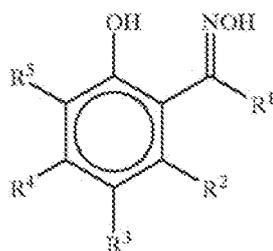


- 10 El término "3-metil oxima", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que tiene una estructura representada por:



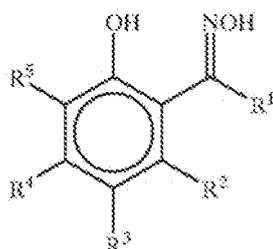
- 15 en la que R<sup>5</sup> es metilo; R<sup>1</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alqueno C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>.

El término "3-metil cetoxima", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que tiene una estructura representada por:



5 en la que R<sup>5</sup> es metilo; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alquenoilo, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>.

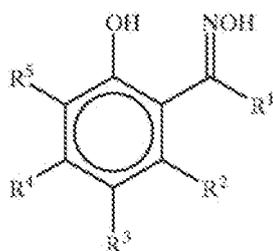
El término "3-metil aldoxima", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto tiene una estructura representada por:



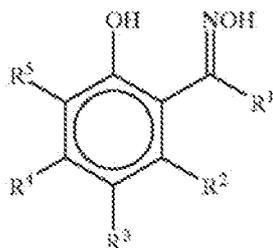
10 en la que R<sup>5</sup> es metilo; R<sup>1</sup> es hidrógeno; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>.

### Reactivos

15 Un primer aspecto de la invención se refiere a composiciones de reactivo. En una o más realizaciones, las composiciones comprenden una mezcla de al menos dos oximas, una cetoxima y una aldoxima. La cetoxima tiene una estructura representada mediante la Fórmula I:



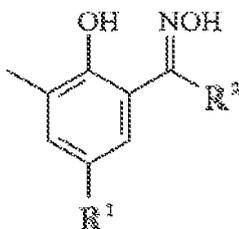
20 en el que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alquenoilo, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; y la aldoxima tiene una estructura representada por Fórmula II:



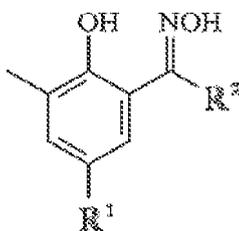
25 en el que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es hidrógeno; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>.

En una realización de la invención, el grupo  $R^3$  es un grupo alquilo  $C_{8-12}$  lineal o ramificado para la Fórmula I y/o la Fórmula II. En otra realización, el  $R^3$  de la Fórmula I y/o II es dodecilo. En otra realización adicional, el  $R^3$  de la Fórmula I y/o II es nonilo. En otra realización más,  $R^5$  es un grupo alquilo o alcoxi  $C_{1-3}$  lineal o ramificado para el compuesto de Fórmula I y/o II.

- 5 En una realización, cada uno de los reactivos cetoxima (Fórmula I) y aldoxima (Fórmula II) tiene un grupo metilo sustituido en la posición  $R^5$ . En otra realización, la cetoxima tiene una estructura representada mediante la Fórmula III:

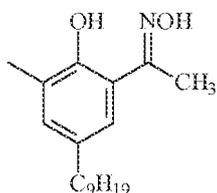


- 10 en la que  $R^1$  es hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo  $C_{6-12}$  lineal o ramificado y  $R^2$  es un grupo alquilo o alquenoilo  $C_{1-22}$  lineal o ramificado; y la aldoxima tiene una estructura representada por Fórmula IV:

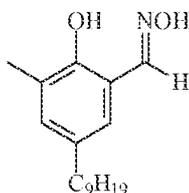


en la que  $R^1$  es hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo  $C_{6-12}$  lineal o ramificado y  $R^2$  es hidrógeno.

En otra realización más, la cetoxima es una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:



- 15 y la aldoxima es una 3-metil aldoxima que tiene una estructura representada por:



- 20 En una o más realizaciones donde se utilizan una cetoxima y una aldoxima, la relación de cetoxima a aldoxima se puede variar. En diversas realizaciones, la cantidad molar de cetoxima puede ser de aproximadamente un 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, u 85% de la cantidad total de la oxima. Por lo tanto, en una realización específica, la relación molar de la cetoxima a aldoxima es de aproximadamente un 85% de cetoxima a aproximadamente un 15% de aldoxima. En otra realización específica, la relación molar de la cetoxima a aldoxima es de aproximadamente un 60% de cetoxima a aproximadamente un 40% de aldoxima. En otra realización más, la relación molar de cetoxima a aldoxima está comprendida de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 25:75, más específicamente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 30:70, e incluso más específicamente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 40:60. Por consiguiente, en una realización muy específica, la relación molar de 3-metil cetoxima a 3-metil aldoxima es de aproximadamente un 85% de cetoxima a aproximadamente un 15% de aldoxima. En otra realización específica, la relación molar de 3-metil cetoxima a 3-metil aldoxima es de aproximadamente un 60% de cetoxima a aproximadamente un 40% de aldoxima.

- 30 Los procedimientos para preparar dichos compuestos reactivos individuales son conocidos en la técnica, tales como los desvelados en la patente de Estados Unidos n.º 6.632.410, cuyo contenido completo se ha incorporado por

referencia en el presente documento. Por ejemplo, 3-metil-5-nonil-salicililaldoxima se puede fabricar haciendo reaccionar o-cresol con tripropileno en presencia de un catalizador ácido tal como la resina AMBERLYST® 15 para formar 4-nonil-2-cresol que a su vez se convierte en el aldehído por reacción con para-formaldehído en presencia de un catalizador tal como cresilato de titanio. El 3-metil-5-nonilsalicililaldehído se hace reaccionar a continuación con sulfato de hidroxilamina para formar 3-metil-5-nonilsalicililaldoxima. En todos los casos, el número total de átomos de carbono en todos los grupos R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> debe ser lo suficientemente grande para que el correspondiente complejo cobre-extractante sea soluble en el disolvente de hidrocarburo.

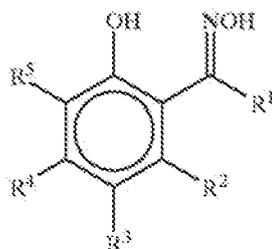
La solución de alimentación que contiene los valores metálicos disueltos se pone en contacto con la solución orgánica inmiscible con agua que comprende un disolvente de hidrocarburo como se describe en el presente documento y una o más composiciones de reactivo de la Fórmula I y/o Fórmula II durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que la oxima descrita en el presente documento forme un complejo con el hierro y los iones de cobre. La alimentación se puede poner en contacto con la solución orgánica de cualquier forma que mezcla las dos fases inmiscibles entre sí durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que los compuestos de Fórmula I y/o Fórmula II formen un complejo con los iones metálicos. Esto incluye agitar las dos fases entre sí en un embudo de separación o mezclar las dos fases entre sí en un tanque de mezclado como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.957.714, cuyo contenido completo se ha incorporado por referencia en el presente documento.

Las composiciones de reactivo de acuerdo con una o más realizaciones incluyen modificadores que se pueden añadir al reactivo para aumentar la funcionalidad. Las patentes de EE.UU. números 4.978.788; 6.177.055; 6.231.784; 7.585.475 y 7.993.613, cuyo contenido se ha incorporado por referencia en el presente documento, proporcionan ejemplos de modificadores que se pueden usar de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, el uso de ésteres alifáticos o alifáticos-aromático C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> o alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> fuertemente ramificados tiene efectos beneficiosos como modificadores de la depuración. Otro ejemplo es un modificador del equilibrio, donde el modificador es un diéster o poliéster de un ácido monocarboxílico no ramificado o ácido dicarboxílico no ramificado y un alcohol no ramificado. Una realización de la invención es la composición de reactivo anteriormente descrita, que comprende además modificadores termodinámicos. Una segunda realización es la composición de reactivo anteriormente descrita, que comprende además modificadores cinéticos. Los ejemplos de modificadores cinéticos adecuados incluyen, pero sin limitación, dioximas tales como 8,9-dioximohexadecano o ácidos alfa-bromocarboxílico tales como ácido alfa-bromoláurico. En una realización particular, el modificador cinético comprende 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima.

Las composiciones de reactivo en una o más de las realizaciones incluyen un disolvente en el que el reactivo se disuelve. En una realización, el disolvente comprende un disolvente orgánico inmiscible con el agua. En otra realización, el disolvente orgánico inmiscible con el agua se selecciona del grupo que consiste en queroseno, benceno, tolueno, xileno, y combinaciones de los mismos.

Las oximas de la composición pueden estar presentes en cualquier concentración adecuada para la extracción. Por ejemplo, en una o más realizaciones, la concentración de la oxima está comprendida de aproximadamente 0,018 M a aproximadamente 1,1 M. En realizaciones específicas, la concentración de oxima está comprendida de aproximadamente 0,018 M a aproximadamente 0,9 M o 0,018 M a aproximadamente 0,72 M. En realizaciones en las que está presente una cetoxima y una aldoxima, la concentración tanto de cetoxima como de aldoxima está comprendida de 0,018 M a aproximadamente 0,9 M o de aproximadamente 0,018 M a aproximadamente 0,72 M. La composición de reactivo también puede estar concentrada. Las formas concentradas pueden ser útiles, por ejemplo, para transportar la composición de reactivo. Algunas realizaciones de las formas concentradas pueden tener una concentración de oxima de aproximadamente 1,7 M o aproximadamente 1,8 M y hasta aproximadamente 2,25 M, 2,5 M, y 2,6 M. Esta concentración de oxima puede ser la concentración combinada de las oximas en realizaciones donde más de una oxima está presente.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a una composición de reactivo que comprende una primera oxima que tiene una estructura representada por:

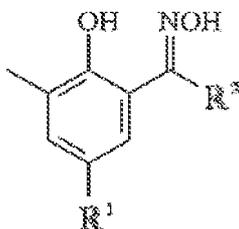


en el que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alqueno, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alqueno C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; y 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima.

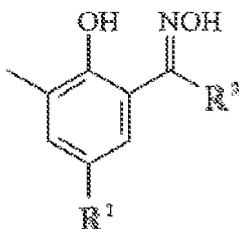
Procedimientos para la recuperación de metales

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para recuperar un metal de una solución acuosa que contiene metales, comprendiendo el procedimiento: poner en contacto la solución acuosa que contiene metal con una fase orgánica que comprende un disolvente inmiscible con el agua y una composición de reactivo que comprende una mezcla de un primer óxido representado por fórmula I y una segunda oxima representada por la Fórmula II para extraer al menos una parte de los valores metálicos en la fase; separar la fase orgánica impregnante de metales resultante de la fase acuosa exenta de metales resultante; y recuperar los valores metálicos de la fase orgánica impregnante de metales. En una realización, se recupera el cobre de una solución acuosa que contiene cobre, que incluye poner en contacto la solución acuosa que contiene cobre con una fase orgánica que comprende un disolvente inmiscible con agua y una composición de reactivo del tipo descrito en el presente documento. Otra realización es cuando el metal recuperado se selecciona del grupo que consiste en uranio, molibdeno, cobalto, cobre, níquel, y combinaciones de los mismos. Otras realizaciones específicas de dichos procedimientos se describirán adicionalmente en el presente documento.

En una realización, cada uno de los reactivos cetoxima (Fórmula I) y aldoxima (Fórmula II) tiene un grupo metilo sustituido en la posición R<sup>5</sup>. En otra realización, la cetoxima tiene una estructura representada mediante la Fórmula III:

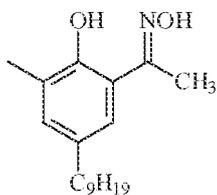


en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; y la aldoxima tiene una estructura representada por Fórmula IV:

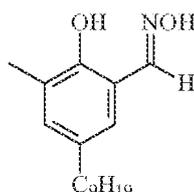


en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado y R<sup>2</sup> es hidrógeno.

En otra realización más, la cetoxima es una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:



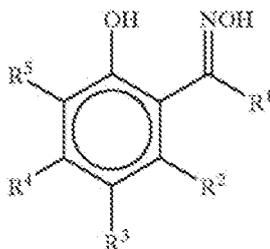
y la aldoxima es una 3-metil aldoxima que tiene una estructura representada por:



Como se apreciará a la luz de la anterior descripción de los resultados de los ensayos de degradación, en una o más realizaciones, el procedimiento incluye reactivos de 3-metilo usados para la extracción en una gama de temperaturas más amplia de lo que es actualmente comercialmente viable con los reactivos existentes. Como se ha analizado anteriormente, la extracción de menas de óxido extremadamente ricas, procedimientos que dan como resultado la producción de soluciones de lixiviado más calientes y los procedimientos realizados en climas cálidos necesitan

composiciones de reactivo mejoradas capaces de funcionar a temperaturas más altas de los que es actualmente posible. En una realización, el metal recuperado se selecciona del grupo que consiste en cobre, uranio, molibdeno, níquel, cinc, cobalto y combinaciones de los mismos. En otra realización, el metal recuperado es cobre.

- 5 Una o más realizaciones de los reactivos descritos en el presente documento son por tanto adecuados para la recuperación de metales a temperatura elevada. Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de metales a partir de una solución acuosa que contiene metales a una temperatura elevada, comprendiendo el procedimiento: poner en contacto la solución acuosa que contiene metales con una fase orgánica que comprende un disolvente inmiscible con agua y una composición de reactivo que comprende una cetoxima que tiene una estructura representada por:



- 10 en el que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alquenoilo, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alquenoilo C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub> para extraer al menos una parte de los valores metálicos a la fase orgánica para proporcionar una fase orgánica impregnante de metales y una fase acuosa exenta de metales; separar la fase orgánica impregnante de metales de la fase acuosa exenta de metales resultante; y recuperar los valores metálicos de la fase orgánica impregnante de metales.

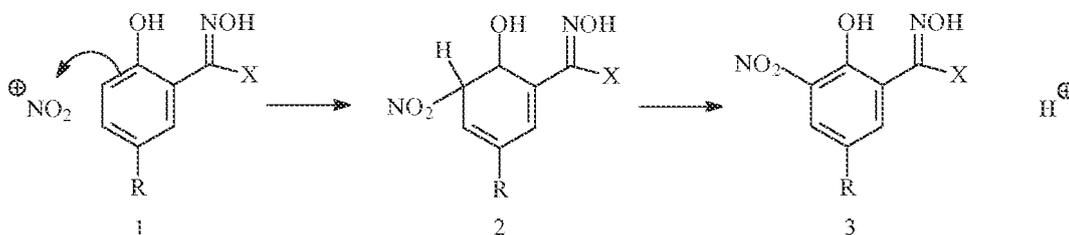
- 15 En una o más realizaciones, se proporcionan composiciones de reactivo y procedimientos que se pueden usar en el intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 60 °C. En realizaciones específicas, las composiciones de reactivo y los procedimientos de extracción de cobre que utilizan estas composiciones se pueden realizar a temperaturas que superan los 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, y 50 °C. En realizaciones específicas, la extracción se puede llevar a cabo en el intervalo de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 60°C, o de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50°C, de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 60°C, y de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 50°C. Son posibles otras variantes de los intervalos comprendidos entre los valores anteriormente analizados. Los reactivos de oxima anteriormente descritos en el presente documento se utilizan ventajosa en temperaturas superiores, ya que las oximas actualmente utilizadas experimentan la degradación hidrolítica y causan problemas de funcionamiento y aumento de los costes.

- 20 En realizaciones en las que la recuperación del cobre se realiza a una temperatura elevada, la composición puede incluir una cetoxima representada por la estructura de la fórmula I descrita anteriormente. En realizaciones específicas, la composición puede comprender una mezcla que contiene una cetoxima representada por la estructura de la fórmula I y una aldoxima representada por la estructura de la fórmula II anteriormente descrita. En una o más realizaciones, la composición puede incluir un disolvente y modificadores tal como se ha descrito anteriormente.

- 25 De acuerdo con una o más realizaciones, un rasgo de una o más de las composiciones de reactivo y/o procedimientos descritos en el presente documento es que presentan una estabilidad hidrolítica mejorada en comparación con las oximas actualmente utilizadas en la extracción. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, es posible que una combinación de efectos conduce a una mayor estabilidad. Por ejemplo, con 3-metil aldoxima y 3-metil cetoxima, se cree que el grupo metilo en posición orto del fenol cambia la orientación del grupo funcional oxima en la interfase. Este cambio de orientación protege el grupo funcional oxima de la hidrólisis.

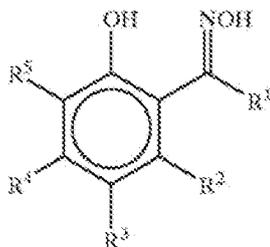
- 30 Una ventaja de uno o más de los reactivos y procedimientos descritos en el presente documento es la resistencia a la nitración. La nitración de los reactivos actuales (DSAO, NSAO, y HNAO) se lleva a cabo mediante sustitución aromática electrófila que se ilustra en el Esquema 1. Como las nitroximas son quelantes de cobre extremadamente fuertes, no se pueden depurar en las condiciones típicas de las plantas, dando como resultado una pérdida de transferencia neta. La oxima representada gráficamente en el Esquema 1 se puede usar para representar cualquiera de los reactivos actuales. La nitración solo puede tener lugar en la posición orto del fenol debido a la estabilización de resonancia que consigue el compuesto intermedio (2). Se trata de un esquema de reacción general bien conocido en química sintética, y se ha investigado en profundidad.

Esquema 1:

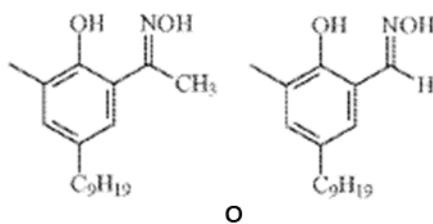


En el caso de los nuevos extractantes, la sustitución en la posición orto del grupo fenol evita la nitración. Esto convierte estos compuestos en resistentes a la nitración en las condiciones de las soluciones típicas de minería habituales. En una realización, 3-metil cetoximas y 3-metil aldoximas, (incluidos, aunque no de forma limitativa, 3-MHNAO y 3-MNSAO) se usan, de tal forma que el grupo metilo en orto del grupo fenol evita la nitración.

Por consiguiente, otro aspecto más de la invención se refiere a un procedimiento para extraer un metal de una solución acuosa que contiene nitrato, comprendiendo el procedimiento: poner en contacto una solución acuosa que contiene nitrato que contiene valores metálicos disueltos con una fase orgánica que comprende un disolvente inmiscible con agua y una composición de reactivo que comprende una oxima que tiene una estructura representada por:



en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C8-12, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno, R<sup>5</sup> es un grupo metilo, para extraer al menos una parte de los valores metálicos a la fase orgánica para proporcionar una fase orgánica impregnante de metales y una fase acuosa exenta de metales; separar la fase orgánica impregnante de metales resultante de la fase acuosa exenta de metales; y recuperar los valores metálicos de la fase orgánica impregnante de metales. En realizaciones específicas, R<sup>5</sup> es un grupo metilo o metoxi y, en realizaciones más específicas, la oxima es



o mezclas de los mismos.

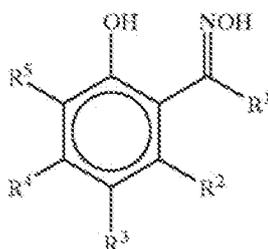
El metal de acuerdo con dichos procedimientos que contienen nitrato puede incluir, pero sin limitación, los metales seleccionados del grupo que consiste en cobre, molibdeno, uranio, metales de tierras raras (escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, y lutecio) y combinaciones de los mismos. En una realización específica, el metal es cobre. En una realización, la solución acuosa que contiene nitrato tiene una concentración de nitrato comprendida entre aproximadamente 1 gramo por litro a aproximadamente 50 gramos por litro y, más específicamente, de 3 gramos por litro a aproximadamente 35 gramos por litro. En realizaciones específicas, la solución acuosa que contiene nitrato también contiene cloruro, en la que el cloruro tiene una concentración comprendida entre aproximadamente 1 gramo por litro a aproximadamente 30 gramos por litro. En una o más realizaciones, el pH de la solución acuosa que contiene nitrato está comprendido entre aproximadamente 0,6 y a aproximadamente 2,0.

Dichos procedimientos para extraer un metal de una solución acuosa que contiene nitrato también pueden tener aplicabilidad en los esquemas de lixiviado propuestos, tales como los que se describen en el documento US 6.569.391, donde se añade nitrato de sodio a una solución diluida de ácido sulfúrico para lixiviar sulfuros de cobre. El

documento US 6.569.391 se incorpora al presente documento por referencia en su totalidad.

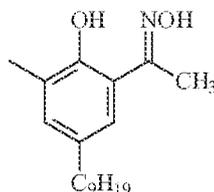
3-metil aldoximas, 3-metil cetoximas y sus mezclas transfieren cantidades mucho menores de hierro que HNAO. La transferencia de hierro es muy dependiente de las condiciones utilizadas en la prueba estática. Sin embargo, HNAO transfiere entre 2-10 veces más hierro que las especies de 3-metilo análogas. En la mayoría de los casos, los valores de hierro son tan bajos que están en los límites de detección. Los excelentes resultados de la selectividad hierro/cobre se demuestran en el Ejemplo 2 siguiente.

Por consiguiente, otro aspecto de la invención se refiere a la separación de cobre y hierro en una solución acuosa que contiene valores de cobre y hierro disueltos. En una realización, la separación entre cobre y hierro en una solución acuosa que contiene valores de cobre y hierro disueltos incluye poner en contacto la solución acuosa con una solución orgánica inmiscible con agua que comprende un disolvente de hidrocarburo y una 3-metil cetoxima. En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para separar cobre de hierro en una solución acuosa que contiene valores de cobre y hierro disueltos, comprendiendo el procedimiento: poner en contacto con la solución acuosa con una solución orgánica inmiscible con agua que comprende un disolvente de hidrocarburo y una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:

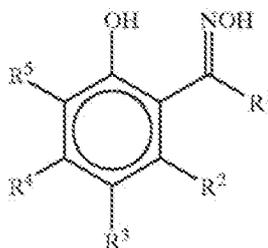


en el que R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> o C<sub>12</sub>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno, R<sup>3</sup> es un grupo metilo, para formar una fase acuosa que comprende hierro y una fase acuosa que comprende el disolvente de hidrocarburo y un complejo cobre-extractante en el que el complejo cobre-extractante es soluble en el disolvente de hidrocarburo; separar la fase orgánica de la fase acuosa resultante; y recuperar los valores de cobre de la fase orgánica. En realizaciones particulares, R<sup>3</sup> es nonilo.

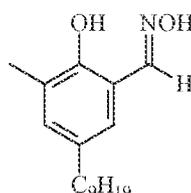
En una realización particular, la 3-metil cetoxima tiene una estructura representada por:



En una o más realizaciones de este aspecto, la solución orgánica inmiscible con agua comprende además una 3-etil aldoxima, que tiene una estructura representada por:



en la que R<sup>1</sup> es H, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> o C<sub>12</sub>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno, R<sup>5</sup> es un grupo metilo. En una realización particular, la 3-metil aldoxima tiene una estructura representada por:



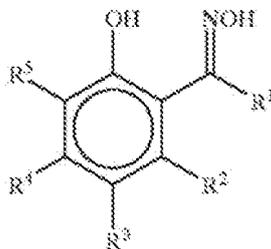
En una o más realizaciones donde se utilizan una cetoxima y una aldoxima, la relación de cetoxima a aldoxima se puede variar. En diversas realizaciones, la cantidad molar de cetoxima puede ser de aproximadamente un 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, u 85% de la cantidad total de la oxima. Por lo tanto, en una realización específica, la relación molar de la cetoxima a aldoxima es de aproximadamente un 85% de cetoxima a aproximadamente un 15% de aldoxima. En otra realización específica, la relación molar de la cetoxima a aldoxima es de aproximadamente un 60% de cetoxima a aproximadamente un 40% de aldoxima. En otra realización más, la relación molar de cetoxima a aldoxima está comprendida de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 25:75, más específicamente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 30:70, e incluso más específicamente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 40:60. Por consiguiente, en una realización muy específica, la relación molar de 3-metil cetoxima a 3-metil aldoxima es de aproximadamente un 85% de cetoxima a aproximadamente un 15% de aldoxima. En otra realización específica, la relación molar de 3-metil cetoxima a 3-metil aldoxima es de aproximadamente un 60% de cetoxima a aproximadamente un 40% de aldoxima.

Una o más de las composiciones de reactivos y procedimientos descritos en el presente documento también se pueden usar para la extracción de soluciones amoniacaes. En particular, estas se pueden usar para extraer níquel, cobalto y/o cinc de soluciones amoniacaes. Por ejemplo, el níquel se puede extraer de soluciones amoniacaes usando HNAO. Dependiendo del complejo entre el níquel y el amoniaco, la reacción transcurre usando el Esquema 2 o el Esquema 3.



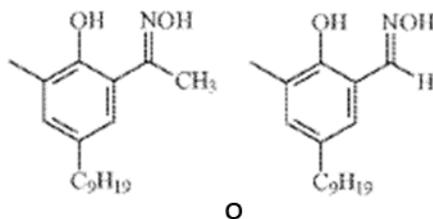
El cobre se encuentra frecuentemente junto con níquel. Es ventajoso convertir el  $\text{Co}^{+2}$  en  $\text{Co}^{+3}$  mediante oxidación, por que el níquel se extrae selectivamente respecto al  $\text{Co}^{+3}$  con las cetoximas. Teniendo en cuenta que los datos sugieren que la carga de cobalto puede conducir a una degradación más rápida de la cetoxima, la mejor estabilidad y posible menor carga de cobalto de la 3-metil cetoxima (incluida, aunque no de forma limitativa, 3-MHNAO) sería una ventaja para la extracción de níquel.

Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a procedimientos para extraer un metal de una solución acuosa amoniacal que contiene valores metálicos que comprenden: poner en contacto una solución amoniacal que contiene valores metálicos con una solución orgánica que comprende un disolvente orgánico inmiscible con agua que contiene extractante disuelto que comprende una oxima que tiene una estructura representada por:



en la que  $\text{R}^1$  es hidrógeno o  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3$  es un grupo alquilo C8-12,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^4$  son hidrógeno,  $\text{R}^5$  es un grupo metilo, que forma una fase orgánica inmiscible con agua, por lo que los valores metálicos se extraen de la solución acuosa amoniacal hasta la fase orgánica, proporcionando así una fase orgánica impregnante de metales y una fase acuosa exenta de metales; separar la fase acuosa exenta de metales de la fase orgánica impregnante de metales; y recuperar los valores metálicos de la fase orgánica impregnante de metales. En una o más realizaciones, el metal se selecciona entre uno o más de níquel, cinc y cobre. En otras realizaciones,  $\text{R}^3$  es octilo, nonilo o dodecilo.

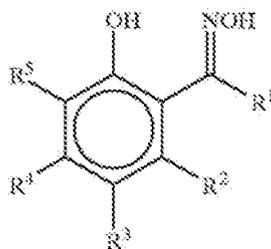
En realizaciones específicas, la oxima puede tener una estructura representada por:



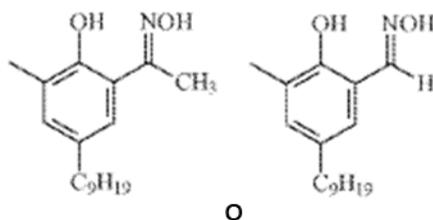
o mezclas de los mismos.

La adición de antagonistas del amoniaco, tales como los que se describen en el documento US 6.210.647, cuyo

- contenido se incorpora por referencia en el presente documento, también se esperaría que diera por resultado reducciones adicionales en la carga de amoniaco cuando se combina con 3-MNSAO o 3-MHNAO o mezclas de los mismos. Dichos antagonistas de amoniaco se denominan como "donantes de enlaces no de hidrógeno" y son compuestos que son solo "aceptores de enlaces de hidrógeno". Los antagonistas del amoniaco para su uso en la presente mejora son aquellos compuestos orgánicos aceptores de enlaces de hidrógeno que contienen una o más de las siguientes funcionalidades orgánicas: éster, cetona, sulfóxido, sulfona, éter, óxido de amina, amida terciaria, fosfato, carbonato, carbamato, urea, óxido de fosfina, y nitrilo, y que tienen más de 8 átomos de carbono, un máximo de 36 átomos de carbono, y una solubilidad en agua menor de 100 ppm, de forma deseable menos de 50 ppm y preferentemente menos de 20 ppm. En una realización específica, el antagonista de amoniaco comprende diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol. Otros antagonistas del amoniaco ilustrativos que son compuestos únicamente aceptores de enlaces de hidrógeno son: ésteres de alquilo y dialquilcetones en los que los grupos alquilo contienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tales como isoocetanoato de isobutilo e isobutil heptil cetona, y el dinitrilo de ácidos grasos dimerizados tales como ácidos grasos C18 dimerizados, (dinitrilo Dimer Acid™).
- En otro aspecto más, la invención se refiere a procedimientos para recuperar metal de una solución acuosa, que comprende: poner en contacto una solución acuosa que contiene al menos dos metales seleccionados de molibdeno, cobalto, níquel, cinc y hierro con un disolvente orgánico y una composición de reactivo que contiene oxima que comprende un óxido que tiene una estructura representada por



- en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C8-12, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno, R<sup>5</sup> es un grupo metilo, a un pH predeterminado, seleccionado el pH predeterminado para proporcionar una elevada primera extracción del metal y una baja segunda extracción del metal; y se separar el primer metal de la solución. En realizaciones específicas, R<sup>3</sup> es nonilo. En otras realizaciones específicas, la oxima usada puede ser



- o mezclas de los mismos. Los metales pueden ser cinc, níquel, molibdeno y cobalto.

De acuerdo con una o más realizaciones, las composiciones de oxima presentan uno o más rasgos útiles incluidos uno o más de estabilidad hidrolítica, buena selectividad, cinética rápida y resistencia a la nitración. Los siguientes ejemplos no limitativos están previstos para demostrar uno o más de estos rasgos.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1**

- Se prepararon soluciones (0,175 M) de 3-metil-5-nonil cetoxima y 3-metil-5-nonil aldoxima en Conosol® 170ES, un diluyente de hidrocarburo típico de Conoco Phillips®, para aplicaciones de extracción con disolvente. Estas soluciones se mezclaron a continuación en las siguientes proporciones (cetoxima:aldoxima): 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 25:75 y 0:100. A continuación, cada solución se puso en contacto con un electrolito sin metales sintético que contenía 35 gpl de cobre en forma de sulfato de cobre y 160 gpl de ácido sulfúrico en agua desionizada, con agitación durante 3 minutos en una relación de disolvente orgánico a acuoso de 1. Las fases se separaron después de la agitación, y el procedimiento se repitió para un total de 4 contactos. La fase orgánica equilibrada se filtró a continuación a través de un papel de separación de fases para eliminar el arrastre residual, y el contenido de cobre se analizó mediante espectroscopia de absorción atómica. En la Figura 1 se resumen los resultados.

Como se ha analizado anteriormente, las mezclas conocidas de cetoxima con aldoxima tienen un contenido de cobre en la solución orgánica depurada que es menor de lo que se esperaría teniendo en cuenta el comportamiento depurador de las oximas individuales. Por el contrario, los resultados del Ejemplo 1 y la Figura 1 demuestran que la mezcla de 3-metil-cetoxima y 3-metil-aldoxima no se comporta de esa manera. El nivel de cobre en la solución orgánica depurada que contiene diferentes relaciones de 3-metil-cetoxima a 3-metil-aldoxima se aproximan mucho a una línea recta, que corresponde a lo que se esperaría teóricamente. Una pequeña curva descendente en la Figura 1 está dentro del error experimental del procedimiento.

### Ejemplo 2A

Las soluciones orgánicas se prepararon disolviendo LIX® 860N-I, LIX® 664N-LV y LIX® 8180 en Conosol® 170ES a aproximadamente un 10% v/v de forma que las soluciones resultantes contenían aproximadamente 0,175 M de aldoxima o cetoxima patrón. LIX® 860N-I es una solución de 5-nonilsalicililaldoxima en Shellsol® D70, un diluyente de hidrocarburo de Shell Chemical. LIX® 664N-LV es una solución de 5-nonilsalicililaldoxima y di-n-butiladipato (0,8 M) en Shellsol D70. LIX® 8180 es una solución de 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima en Shellsol D70. También se prepararon soluciones de 3-metil-5-nonilsalicililaldoxima y 3-MHNAO (3-MHNAO) (0.175 M) en Conosol® 170ES. También se prepararon una serie de combinaciones mezclando las soluciones anteriores para dar una mezcla 50:50 sobre una base de volumen de la solución de LIX® 860N-I, LIX® 664N-LV y LIX® 8180 con la solución 3-MHNAO. Las soluciones resultantes se analizaron mediante el ensayo de control de calidad normalizado Cognis para reactivos de LIX® Oxime con las siguientes modificaciones. El vaso de precipitados de vidrio de 1 litro convencional se sustituyó por un vaso de precipitados encamisado de forma que la temperatura se pudiera controlar con precisión a 25°C. Se retiraron muestras de la emulsión a 30, 60, 90, y 300 segundos. El punto de 300 segundos se definió como el 100% de equilibrio. Se analizó el contenido de cobre y hierro de las muestras orgánicas mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados se resumen en las Tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1. Comparación de la cinética de extracción a 25°C

Muestra	% de Equilibrio a 30 s	% de Equilibrio a 60 s
3-MHNAO	63	75
3-MNSAO	100	99,7
LIX® 860N-I	98%	99%
LIX® 664N-LV	98%	98%
LLX® 8180	92%	98%
LIX® 860N-I:3-MHNAO	84	91
LIX® 664N-LV:3-MHNAO	80	87
LIX® 8180:3-MHNAO	79	88
47:53 3-MNSAO:3-MHNAO	96	99

Tabla 2 Comparación de la cinética de depuración a 25°C

Muestra	% de Equilibrio a 30 s	% de Equilibrio a 60 s
3-MHNAO	50	81
3-MNSAO	100	100
LIX® 860N-I	99%	100%
LIX® 664N-LV	100%	100%
LIX® 8180	80%	100%
LIX® 860N-I:3-MHNAO	78	87
LIX® 664N-LV:3-MHNAO	77	87
LIX® 8180:3-MHNAO	36	53
47:53 3-MNSAO:3-MHNAO	93	99

25

Tabla 3. Relación de cobre a hierro en la solución orgánica a 60 segundos a 25°C

Muestra	Selectividad Cu/Fe a 60 s [Cu]/[Fe]
3-MHNAO	2215
3-MNSAO	18397
LIX® 860N-I	2987

(continuación)

Muestra	Selectividad Cu/Fe a 60 s [Cu]/[Fe]
LIX® 664N-LV	4573
LIX® 8180	2970
LIX® 860N-I:3-MHNAO	2558
LIX® 664N-LV:3 -MHNAO	1854
LLX® 8180:3-MHNAO	2741
47:53 3-MNSAO:3-MHNAO	51470

5 Los resultados globales son sorprendentes. La mezcla de 3-MHNAO con LIX® 860N-I, LIX® 664N-LV, y LLX® 8180 da como resultado productos con una cinética de extracción y depuración lenta/minoritaria. Sorprendentemente, el beneficio de la cinética más rápida de LIX® 860N-I, LIX® 664N-LV o LIX® 8180 no se observa cuando cualquiera de ellas se mezcla con 3-MHNAO. La mezcla de 3-MHNAO con 3-MNSAO da como resultado una mezcla que tiene una cinética de extracción y depuración excelente, así como una notable selectividad Cu/Fe.

### Ejemplo 2B

Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2A con la excepción de que los experimentos se llevaron a cabo a 40°C. Los resultados se resumen en las Tablas 4, 5 y 6.

10

Tabla 4. Comparación de la cinética de extracción a 40°C

Muestra	% de Equilibrio a 30 s	% de Equilibrio a 60 s
3-MHNAO	89	97
3-MNSAO	100	100
LIX® 860N-I	98	100
LIX® 664N-LV	98	100
LIX® 8180	94	99
LIX® 860N-I:3-MHNAO	98	99
LIX® 664N-LV:3-MHNAO	92	96
LIX® 8180:3-MHNAO	96	99
47:53 3-MNSAO:3-MHNAO	99	100

Tabla 5 Comparación de la cinética de depuración a 40°C

Muestra	% de Equilibrio a 30 s	% de Equilibrio a 60 s
3-MHNAO	95	100
3-MNSAO	100	100
LIX® 860N-I	99	99
LIX® 664N-LV	100	100
LIX® 8180	89	97
LIX® 860N-I:3-MHNAO	95	99
LIX® 664N-LV:3-MHNAO	95	98
LIX® 8180:3-MHNAO	78	97
47:53 3-MNSAO:3-MHNAO	88	99

Tabla 6. Relación de cobre a hierro en la solución orgánica a 60 segundos a 40°C

Muestra	Selectividad Cu/Fe a 60 s [Cu]/[Fe]
3-MHNAO	45200
3-MNSAO	13780
LIX® 860N-I	3370
LLX® 664N-LV	2681
LLX® 8180	2458

(continuación)

Muestra	Selectividad Cu/Fe a 60 s [Cu]/[Fe]
LIX® 860N-I:3-MHNAO	5718
LLX® 664N-LV:3-MHNAO	3379
LLX® 8180:3-MHNAO	4968
47:53 3-MNSAO:3-MHNAO	Sin hierro detectable

**Ejemplo 3**

Se prepararon soluciones de 3-MNSAO y 3-MHNAO (0.175 M) en Conosol® 170ES. También se preparó una serie de combinaciones mezclando las dos soluciones a diferentes relaciones de volumen para obtener 3-MNSAO:3-MHNAO de 0:100, 23:77, 29:71, 36:64, 42:58, 47:52, 60:40 y 100:0. A continuación, estas soluciones se evaluaron en condiciones del ensayo de control de calidad normalizado Cognis para reactivos de LIX® Oxime a 25°C en las mismas condiciones que se han descrito para el Ejemplo 2A. La cinética de extracción y la cinética de depuración a 60 s, la selectividad Cu/Fe y la transferencia neta de Cu se determinaron para cada mezcla. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

10 Tabla 7. Resumen de la cinética, selectividad Cu/Fe y transferencia neta de Cu para diferentes relaciones de 3-MNSAO:3-MHNAO

Solución (3-MNSAO:3-MHNAO)	Cinética de extracción % a 60 s	Cinética de depuración % a 60 s	Selectividad Cu/Fe	Transferencia neta de Cu
0:100	75	81	2215	3,90
23:77	82	94	4010	3,56
29:71	96	100	47420	3,45
36:64	100	100	49130	3,31
42:58	100	100	24785	3,10
47:53	100	99	51570	3,00
60:40	100	100	16920	2,64
100:0	100	100	18397	1,51

Basándose en los datos de la Tabla 7, la cinética de extracción es poco relevante a 25°C para la mezcla 23:77, mientras que la transferencia neta es bastante alta. Para la mezcla 60:40, la cinética de extracción y la de depuración son excelentes, pero la transferencia neta empieza a disminuir.

**Ejemplo 4**

La estabilidad hidrolítica de la 5-nonilsalicililaldoxima (DSAO), 5-dodecilsalicililaldoxima (NSAO), 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima (HNAO), 3-MHNAO y 3-MNSAO se determinaron mediante la preparación de soluciones de reactivos (aproximadamente 0,175 M) en Shellsol® D70. Estas soluciones se pusieron posteriormente en contacto con una solución acuosa que contiene 30 gpl de cobre en forma de sulfato de cobre y 180 gpl de ácido sulfúrico en agua desionizada. Las soluciones se agitaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un condensador, agitador de paletas y un termómetro. El tapón estaba equipado con un tapón de espuma de poliuretano para minimizar la evaporación. El matraz se sumergió en un baño de aceite calentado a 45°C para mantener la temperatura constante. La solución acuosa se sustituyó periódicamente, mensualmente al principio y finalmente de forma mensual. Se tomaron muestras periódicamente a intervalos semanales durante el primer mes, y posteriormente de forma mensual. Las cargas se cargaron de cobre al máximo en las condiciones del ensayo de control de calidad normalizado Cognis para reactivos de LIX® Oxime a 25°C. El contenido de oxima residual se calculó basándose en los valores de carga máxima del cobre, suponiendo un complejo formado con dos oximas por cobre. Los resultados se representaron gráficamente y se determinó por extrapolación el punto en el que quedaba la mitad de la oxima. Esto se denominó la semivida de la oxima. Los resultados se resumen en la Tabla 8.

30 Tabla 8. Resumen de semivida de reactivo

Reactivos	Semivida (Días)
NSAO	90
DSAO	167
HNAO	325

(continuación)

Reactivos	Semivida (Días)
3-MHNAO	2100
3-MNSAO	725

3-MNSAO es aproximadamente 7 veces hidrolíticamente más estable que NSAO y 3-MHNAO es 6,5 veces más hidrolíticamente estable que HNAO.

**Ejemplo 5**

- 5 Soluciones de 3-metil aldoxima, 3-metil-cetoxima y una mezcla que usaba un 28,8% de 3-metil aldoxima y un 71,2% de 3-metil-cetoxima, de forma que constituían aproximadamente 0,11 M en total de óxido en el diluyente Conosol® 170ES. Las soluciones de diferentes metales constituían aproximadamente 0,05 M en agua DI y el pH se ajustó a un pH de 1,0 con ácido sulfúrico diluido. Individualmente, cada solución orgánica se puso en contacto en un vaso de precipitados con deflectores usando una barra agitadora magnética para agitación y una relación O:A 1:1 con una solución acuosa que contenía metal. Se usó una sonda de pH para controlar el pH de la emulsión acuosa de forma continua. Una vez que el pH se mantuvo estable, indicando que el sistema estaba en equilibrio, se tomó una muestra de la emulsión, se dejó que las fases se separaran y las muestras de las fases orgánica y acuosa se guardaron por separado para su análisis mediante espectroscopia de absorción atómica. Una vez extraída la muestra, el pH se aumentó añadiendo una porción de una solución acuosa de hidróxido amónico, la mezcla se dejó equilibrar, y se extrajo otra muestra de la emulsión que se marcó con el pH para análisis orgánico y acuoso. El pH se ajustó extrayendo lentamente muestras a intervalos hasta un pH de 7. Los resultados se indican a continuación en la Tabla 9 con el porcentaje de metal extraído mediante el reactivo con respecto al pH para cada metal y reactivo.

Tabla 9: Extracción de metal en un intervalo de pH para varias mezclas de reactivos

		28,8% de 3-MNSAO y 71,2% de 3-MHNAO						
		pH						
		1	2	3	4	5	6	7
Porcentaje de metal extraído de la solución acuosa	Cu	45%	90%	100%	100%	100%	100%	100%
	Fe	0%	5%					
	Ni	0%	0%	0%	50%	80%	95%	95%
	Co	0%	0%	0%	0%	5%	20%	70%
		3-MNSAO						
		pH						
		1	2	3	4	5	6	7
Porcentaje de metal extraído de la solución acuosa	Cu	85%	95%	100%	100%	100%	100%	100%
	Fe	0%	30%					
	Ni	0%	0%	0%	90%			
	Co	0%	0%	0%	0%	40%	95%	100%
	Mo	65%	70%	70%				
		3-MHNAO						
		pH						
		1	2	3	4	5	6	7
Porcentaje de metal extraído de la solución acuosa	Cu	50%	90%	100%	100%	100%	100%	100%
	Fe	0%	5%					
	Ni	0%	0%	0%	40%	85%	90%	95%
	Co	0%	0%	0%	0%	5%	45%	
	Mo	65%	65%	65%	35%	30%		

**Ejemplo 6**

- 20 Se prepararon soluciones (0,52 M) de LIX®8180, metil aldoxima (3-MNSAO) y metil cetoxima (3-MHNAO) en Conosol® 170ES, un diluyente de hidrocarburo típico de Conoco Phillips para aplicaciones de extracción con

5 disolvente. Las soluciones orgánicas se analizaron usando el ensayo de control de calidad Blue Line Technical  
 Bulletin Cognis para reactivos de LIX® Nickel Oxime. La extracción y carga con amoníaco de la porción de este  
 experimento se repitió para LIX®8180 y 3-MHNAO sustituyendo la fase acuosa normalizada para extracción de  
 níquel por una solución que contenía  $15 \pm 0,1$  g/l  $\text{Cu}^{+2}$  (en forma de sulfato), 32,5 g/l de  $\text{NH}_3$  y 25 g/l de  $(\text{CNH}_4)_2\text{SO}_4$   
 10 tomando muestras a 30, 60, 90 y 300 segundos. La extracción de los metales de las soluciones acuosas de  
 amoníaco, la extracción de amoníaco de la solución orgánica cargada y la depuración del níquel quedaron  
 registradas. La molaridad del amoníaco cargado en la fase orgánica se notifica después de la filtración para eliminar  
 la solución acuosa arrastrada, los resultados de la extracción se notifican como porcentaje extraído de la solución de  
 extracción acuosa, los resultados de la depuración se notifican como porcentaje de metal extraído de la solución  
 orgánica cargada. Los resultados se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10: Níquel y cobre

Ensayo de níquel			Ensayo de cobre			
	LIX®8180	3-MNSAO	3-MHNAO		LIX®8180	3-MHNAO
E30	93,93%	78,33%	64,80%	E30	94,73%	96,07%
E300	94,60%	94,33%	90,40%	E60	94,40%	95,80%
S10 (600 s)	99,42%	15,83%	27,43%	E90	94,67%	95,93%
S20 (1200 s)	99,92%	35,12%	53,17%	E300	94,47%	96,07%
Carga de amoníaco						
M de $\text{NH}_3$	0,00804	0,00274	0,00355	M de $\text{NH}_3$	0,00947	0,00235

Se puede observar de los resultados anteriores que 3-MNSAO y 3-MHNAO cargan significativamente menos cantidad de amoníaco que LIX® 8180, que está basado en la cetoxima convencional que es actualmente el reactivo de elección en la extracción de níquel y cobre a partir de amoníaco.

15 **Ejemplo 7**

Se prepararon soluciones de 3-metil-cetoxima y una mezcla que consistía en un 28,8% de 3-metil aldoxima y un 71,2% de 3-metil-cetoxima de forma que constituirían aproximadamente 0,175 M de oxima en el diluyente Conosol® 170ES. Ambas soluciones se enriquecieron adicionalmente para dar concentraciones de 0,0028 M, 0,014M, o 0,028 M de 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima (LIX® 63 Oxime) y un blanco para dar un total de ocho soluciones.  
 20 Estas se pusieron en contacto con una solución acuosa sintética de PLS (6 g/l de Cu, 3 g/l de Fe con un pH de 2 en agua DI) siguiendo el ensayo QC convencional con algunas modificaciones, se escaló a hasta 100 ml de cada solución en un vaso de precipitados de 250 ml encamisado con deflectores a 25°C. Se extrajeron muestras cinética a 30, 60, 90, y 300 s y se guardaron para el análisis mediante espectroscopia de absorción atómica. La solución orgánica remanente de la etapa anterior se puso en contacto con una O:A 1:1 con una solución acuosa de electrolito sintético (35 g/l de Cu y 160 g/l de ácido sulfúrico libre en agua DI). Se extrajeron muestras cinética a 30, 60, 90, y 300 s y se guardaron para el análisis mediante espectroscopia de absorción atómica. Los datos cinéticos se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11: Resumen de los datos metalúrgicos para el experimento del cobre con LIX®63

	Porcentaje de extracción de cobre		Porcentaje de cobre depurado		Carga de hierro E30 Cu/Fe
	Cu a 30 s	Cu a 60 s	Cu a 30 s	Cu a 60 s	
3MHNAO	46,0%	59,6%	24,6%	31,1%	589
3MHNAO + 0,0028 M LIX® 63 Oxime	48,2%	63,3%	33,8%	37,8%	1558
3MHNAO + 0,014 M LIX®63 Oxime	61,8%	79,4%	29,4%	34,0%	2191
3MHNAO + 0,028 M LIX®63 Oxime	69,7%	81,9%	18,2%	25,1%	1814
Mezcla 3M	64,8%	75,6%	52,2%	64,6%	633
Mezcla 3M + 0,0028 M LIX®63 Oxime	65,1%	81,1%	42,6%	48,1%	1479
Mezcla 3M + 0,014 M LIX®63 Oxime	70,4%	79,9%	42,5%	50,3%	1343
Mezcla 3M + 0,028M LIX®63 Oxime	77,9%	88,3%	44,2%	58,3%	1525

30 La adición de la 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima dio como resultado una cinética de extracción más rápida sin una mejora significativa en la cinética de depuración.

**Ejemplo 8**

Se prepararon soluciones que contenían 3-metil aldoxima, 3-metil cetoxima y una mezcla que consistía en un 28,8% de 3-metil aldoxima y un 71,2% de 3-metil cetoxima de forma que constituían aproximadamente 0,175 M de oxima total y que contenían bien 0,0007 o 0,0149 M de un modificador termodinámico. El diluyente de hidrocarburo fue el diluyente Conosol® 170ES. Los modificadores termodinámicos fueron adipato de di-n-butilo (DBA), iso-tridecanol (TDA) y di-isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol (TXIB). A continuación, estas soluciones se pusieron en contacto con una solución acuosa sintética de PLS (6 g/l de Cu, 3 g/l de Fe con un pH de 2 en agua DI) para demostrar la carga del metal y posteriormente se pusieron en contacto con una solución acuosa de electrolito sintético (35g/l de Cu y 160 g/l de ácido sulfúrico libre en agua DI) para eliminar el metal. Estos contactos se realizaron a una O:A de 2:1 para la extracción de 20 ml a 10 ml y 1:1 para la depuración de 10 ml a 10 ml en un autoagitador con embudos de decantación de 30 ml. Las muestras orgánicas cargadas y depuradas se analizaron para determinar el contenido de cobre y hierro mediante espectroscopia de absorción atómica. Los valores de cobre y hierro de las soluciones resultantes de cada contacto se recogen en la Tabla 12.

Tabla 12: Datos de la mezcla del modificador termodinámico

Modificador termodinámico	3-MNSAO			3-MHNAO			Mezcla de 3-MNSAO y 3-MHNAO		
	Solución orgánica cargada de cobre (gpl)	Solución orgánica con cobre depurado (gpl)	Solución orgánica cargada de hierro (gpl)	Solución orgánica cargada de cobre (gpl)	Solución orgánica con cobre depurado (gpl)	Solución orgánica cargada de hierro (gpl)	Solución orgánica cargada de cobre (gpl)	Solución orgánica con cobre depurado (gpl)	Solución orgánica cargada de hierro (gpl)
DBA	2,776	3,182	0,0074	0,975	0,535	0,0048	1,875	1,086	0,0042
DBA	2,393	1,728	0,0032	0,707	0,304	0,0033	1,364	0,493	0,0031
TDA	2,886	3,199	0,0071	0,96	0,387	0,005	1,934	1,078	0,0042
TDA	2,604	1,857	0,0027	0,752	0,168	0,0039	1,579	0,498	0,0033
TXIB	2,896	3,359	0,0082	0,91	0,517	0,005	1,593	1,159	0,006
TXIB	2,492	2,137	0,0045	0,774	0,346	0,004	1,269	0,628	0,0049
Sin aditivo	2,919	3,694	0,0103	1,003	0,572	0,0055	1,854	1,306	0,006
Sin aditivo	2,925	3,694	0,0105	0,961	0,526	0,0053	1,873	1,333	0,006

Los datos indican que la adición de modificadores termodinámicos se puede usar para ajustar el comportamiento de depuración de estos reactivos.

### Ejemplo 9

5 El ensayo de control de calidad Cognis para reactivos de LIX® Nickel Oxime se modificó para reducir el volumen de solución orgánica necesaria. El ensayo implicó la extracción de níquel a partir de una solución amoniacal, seguido por depuración con una solución de ácido sulfúrico. Se prepararon tres soluciones orgánicas para que contuvieran 3-metil aldoxima 0,5 M y niveles variable (0,0028 M, 0,028 M, y 0,14 M) de 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima (LIX®63 Oxime) en diluyente Conosol® 170 ES. El volumen de solución orgánica inicial se disminuyó hasta 100 ml y el resto de volúmenes se disminuyeron proporcionalmente. La mezcla se realizó en un vaso de precipitados encamisado con deflectores de 250 ml con una hélice QC de 3,175 cm de diámetro a 1750 rpm. Se tomaron muestras para extracción a 30, 60, 90, y 300 segundos y para depuración a 1, 5, 10, y 20 min. El porcentaje de depuración se calculó como la diferencia entre la concentración de níquel en la extracción de 300 s y la concentración de níquel para un tiempo de depuración dado, dividida por la concentración níquel a 300 s de extracción, multiplicado por 100. El resto de parámetros experimentales se mantuvieron iguales que en el procedimiento convencional. Los resultados se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13: Efecto de la concentración de 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima sobre la cinética de extracción de níquel a partir de amoniaco y la depuración del níquel con ácido a partir de 3-metil aldoxima

		0,0028M LIX®63 Oxime		0,028 M LIX®63 Oxime		0,14 M LIX®3 Oxime	
		g/l Ni	% final	g/l Ni	% final		g/l Ni % final
Extracción (s)	30	2,11	87,63%	1,65	84,46%	2,05	89,32%
	60	3,08	94,65%	2,96	93,97%	3,22	98,01%
	90	3,54	97,93%	3,56	98,26%	3,45	99,73%
	300	3,82	100,00%	3,80	100,00%	3,49	100,00%
Depuración (min)	1	3,26	4,08%	2,93	6,30%	1,25	16,58%
	5	2,41	10,23%	0,64	22,91%	8,07	40,21%
	10	1,94	13,64%	7,97	42,20%	4,92	63,56%
	20	0,60	23,33%	5,57	59,61%	1,53	88,63%

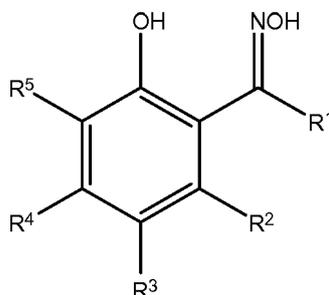
La adición de 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima no tiene un efecto apreciable sobre la cinética de la extracción de níquel a partir de soluciones amoniacales mediante 3-metil aldoxima. La extracción a partir de soluciones amoniacales suele ser muy rápida en cualquier caso, y cualquier cambio incremental sería difícil de detectar. En el caso de la depuración, sin embargo; la adición de la 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima mejora significativamente la cinética de depuración.

Aunque la invención del presente documento se ha descrito con referencia a realizaciones concretas, debe entenderse que estas realizaciones son meramente ilustrativas de los principios y aplicaciones de la presente invención. Será evidente para los expertos en la materia que se pueden realizar diversas modificaciones y variaciones en el procedimiento o el aparato de la presente invención sin apartarse del espíritu y el ámbito de la invención. Por lo tanto, se pretende que la presente invención incluya dichas modificaciones, y las que están incluidas dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

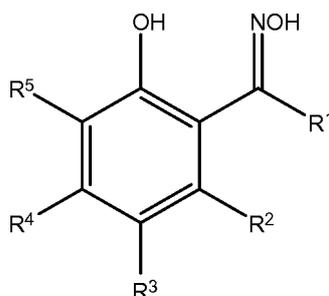
30

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de reactivo que comprende una mezcla de al menos dos oximas, una primera oxima que tiene una estructura representada por:



- 5 en la que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alcoxi C<sub>1-3</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alqueno, un grupo arilo C<sub>6</sub> o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alqueno C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>; y una segunda oxima que tiene una estructura representada por:



- 10 en la que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado o un grupo alcoxi C<sub>1-3</sub> lineal o ramificado; R<sup>1</sup> es hidrógeno; R<sup>2</sup>-R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo C<sub>6-12</sub> lineal o ramificado, OR<sup>6</sup> en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-22</sub> lineal o ramificado, un grupo alqueno C<sub>2-22</sub> lineal o ramificado, un grupo arilo C<sub>6</sub>, o un grupo aralquilo C<sub>7-22</sub>.

- 15 2. La composición de reactivo de la reivindicación 1, en la que R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>8-12</sub> lineal o ramificado para al menos una de las oximas.

3. La composición de reactivo de la reivindicación 2, en la que R<sup>3</sup> es dodecilo o nonilo para al menos una de las oximas.

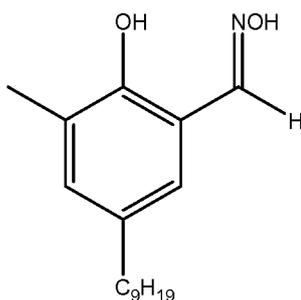
- 20 4. La composición de reactivo de la reivindicación 1, en la que R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-3</sub> lineal o ramificado o un grupo alcoxi para al menos una de las oximas.

5. La composición de reactivo de la reivindicación 4, en la que R<sup>5</sup> es metilo para al menos una de las oximas.

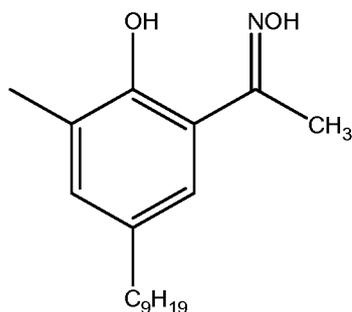
6. La composición de reactivo de la reivindicación 1, en la que R<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub> para la primera oxima.

7. La composición de reactivo de la reivindicación 6, en la que la composición de reactivo comprende:

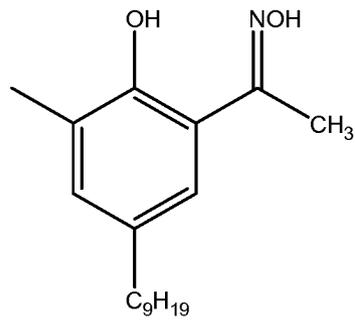
- a. una 3-metil aldoxima que tiene una estructura representada por:



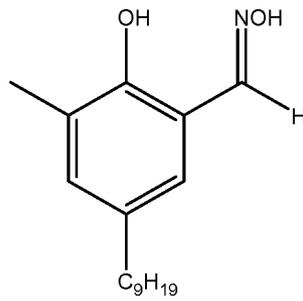
y  
b. una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:



- 5 8. La composición de reactivo de la reivindicación 1, en la que la primera oxima es una 3-metil cetoxima y la segunda oxima es una 3-metil aldoxima, y la composición de reactivo comprende una relación molar de la cetoxima a la aldoxima comprendida en un intervalo de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 25:75.
9. La composición de reactivo de la reivindicación 1, que comprende además modificadores termodinámicos o cinéticos.
- 10 10. La composición de reactivo de la reivindicación 9, en la que el modificador cinético comprende 5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima.
11. La composición de reactivo de la reivindicación 1, que comprende además un disolvente orgánico inmisible con agua.
12. La composición de reactivo de la reivindicación 11, en la que la primera y segunda oximas tienen una concentración combinada de aproximadamente 1,5 M a aproximadamente 2,6 M.
- 15 13. La composición de reactivo de las reivindicaciones 12, en la que la primera y segunda oximas tienen una concentración de aproximadamente 0,018 M a aproximadamente 1,1 M.
14. La composición de reactivo de la reivindicación 1, que comprende además una o más de 5-nonilsalicilaldoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonil-2-hidroxiacetofenonoxima y 5-dodecil-2-hidroxiacetofenonoxima.
- 20 15. Un procedimiento de recuperación de un metal de una solución acuosa que contiene metales, comprendiendo el procedimiento:
- poner en contacto la solución acuosa que contiene metal con una fase orgánica que comprende un disolvente inmisible con agua y la composición de reactivo de la reivindicación 1 para extraer al menos una parte de los valores metálicos a la fase orgánica para proporcionar una fase orgánica impregnante de metales y una fase acuosa exenta de metales resultante;
- 25 separar la fase orgánica impregnante de metales resultante de la fase acuosa exenta de metales resultante; y recuperar los valores metálicos de la fase orgánica impregnante de metales.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la recuperación del metal se produce a una temperatura comprendida de aproximadamente 15°C a aproximadamente 60°C, o más específicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C.
- 30 17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que la recuperación del metal se produce a una temperatura comprendida de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C.
18. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la recuperación del metal se produce a una temperatura por encima de aproximadamente 35°C, o más específicamente a una temperatura por encima de aproximadamente 50°C.
- 35 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la recuperación del metal se produce a una temperatura por encima de aproximadamente 50°C.
20. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el metal se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, uranio, molibdeno, níquel, cinc, cobalto y combinaciones de los mismos.
- 40 21. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la composición de reactivo comprende una mezcla de una 3-metil cetoxima que tiene una estructura representada por:



y una 3-metil aldoxima que tiene una estructura representada por:



- 5 22. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la composición de reactivo comprende además una o más de 5-nonilsalicilaldoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonil-2-hidroxiacetofenonoxima y 5-dodecil-2-hidroxiacetofenonoxima.

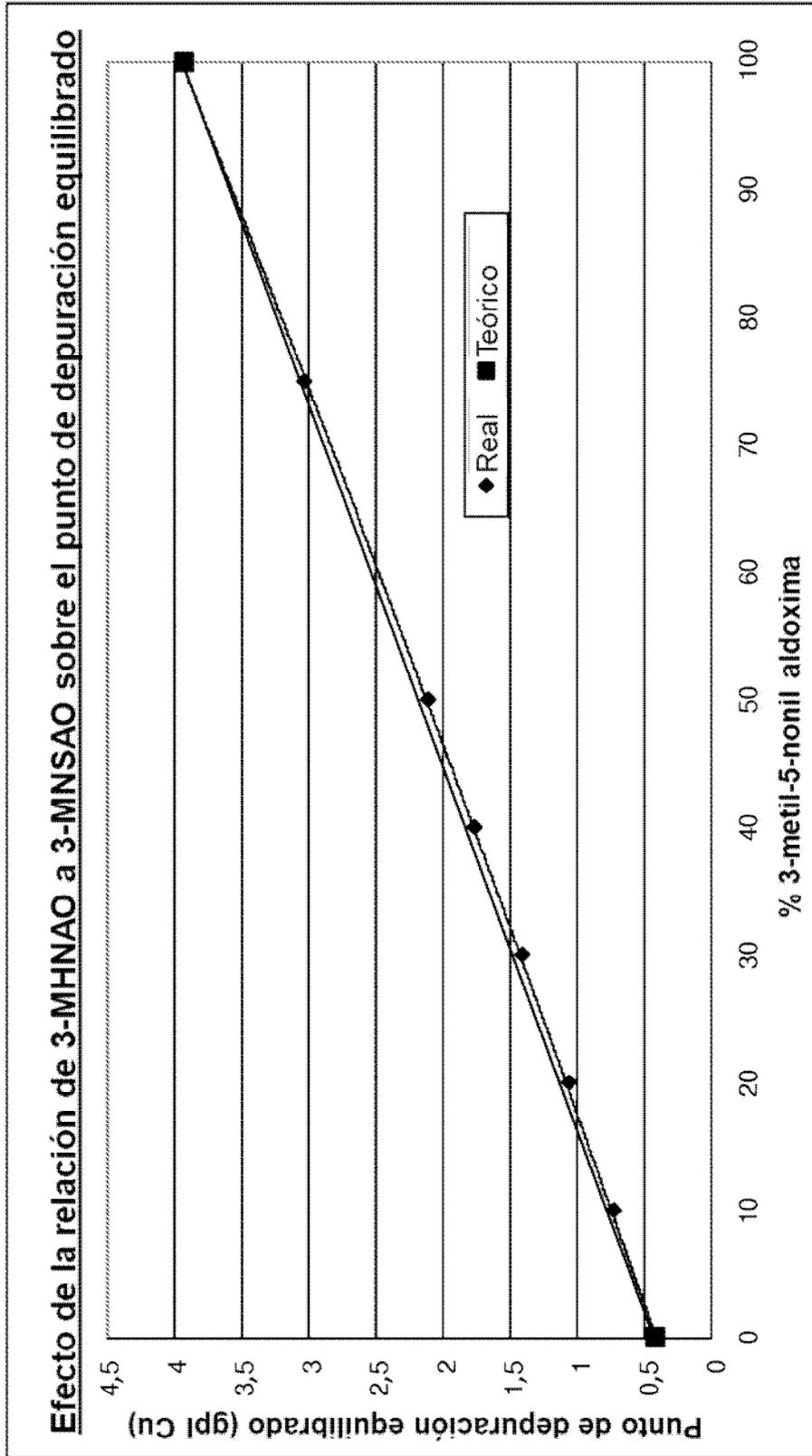


FIG.1