

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 275**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/00** (2006.01)

**C22B 34/14** (2006.01)

**C22B 34/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2012 PCT/IB2012/052907**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12168915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12731731 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2718471**

54 Título: **Procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metal a partir de una solución**

30 Prioridad:

**08.06.2011 ZA 201008828**

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

**11.06.2019**

73 Titular/es:

**NORTH-WEST UNIVERSITY (100.0%)  
1 Hoffman Street Joon van Rooy Building  
2531 Potchefstroom, ZA**

72 Inventor/es:

**VAN DER WESTHUIZEN, DERIK JACOBUS;  
LACHMANN, GERHARD y  
KRIEG, HENNING MANFRED**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 716 275 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metal a partir de una solución

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metal a partir de una solución acuosa ácida mediante técnicas de extracción con disolventes. La presente invención se refiere además a la separación selectiva y a la recuperación de solutos de metal a base de hafnio y circonio; de solutos de metal a base de niobio y tantalio; y de solutos de metal del grupo del platino (en lo sucesivo denominado como "MGP") a partir de la solución mediante el uso de una extracción con disolventes a base de membrana, en particular mediante pertracción y pertracción emulsionada.

**Antecedentes de la invención**

10 La extracción con disolventes a base de membrana (en lo sucesivo denominado como "EDBM") es un procedimiento combinado de extracción con disolventes realizado en contactores de membrana. Los contactores de membrana son dispositivos que se pueden usar en diversas aplicaciones de extracción con disolventes y permiten que dos fases líquidas entren en contacto directo entre sí, con el fin de transferir masa entre las dos fases líquidas, sin dispersar una fase en la otra.

15 Las cuatro configuraciones diferentes para EDBM se ilustran en la Figura 1 a continuación.

20 En la configuración de membrana líquida soportada (MLS), como se ilustra en el trabajo de Yang y col. (Yang, X.J., Fane, A.G. y Pin, C. Separation of zirconium and hafnium using hollow fibers Part 1. Supported liquid membranes, Chemical Engineering Journal, Vol 88, (2002) 37-44), el extractante orgánico está ubicado en el interior de la pared de la membrana de fibra hueca hidrófoba porosa. Las dos corrientes acuosas, que son el suministro y el licor de separación, están en el lumen y en el lado de la carcasa de la membrana. El atractivo de MLS reside en el hecho de que la carga y la separación ocurren en una única etapa. En caso de que el suministro contenga materia particulada, el suministro se introduce generalmente en el lado de la carcasa. La razón principal por la que el procedimiento de MLS no se aplica en un entorno industrial se debe a un problema de estabilidad que siempre está presente.

25 En la configuración de pertracción, este no es el caso. Si, en el caso de una onda de choque, los poros de la fibra se llenan con la fase acuosa, esto se reemplazará automáticamente con disolvente orgánico del lado del lumen. La principal desventaja de pertracción en comparación con el procedimiento de MLS es que se requieren dos membranas de pertracción: una para cargar la fase orgánica y la otra para separar el metal de nuevo en la fase acuosa.

30 Este problema se puede evitar mediante el uso de la pertracción emulsionada (PE). Ahora el lado del lumen de la fibra se suministra con una emulsión de agua en aceite (A/A). El "aceite" en esta emulsión es el disolvente y las gotas de agua son el licor de separación. El metal se transfiere de la fase acuosa en el lado de la carcasa a través del extractante orgánico en los poros de la fibra, a través de la fase orgánica continua a las gotas de agua en la emulsión. Posteriormente, la emulsión debe ser segregada con el fin de recuperar el metal en la solución acuosa y el disolvente orgánico para reciclar en el procedimiento. Esta tecnología ha sido probada, por ejemplo, en la mejora de los baños de salmuera en la industria galvánica. Se puede utilizar una ligera sobrepresión en el lado de la carcasa para limitar la pérdida de disolvente en el refinado en el lado de la carcasa.

35 El tratamiento hidrometalúrgico de materiales que contienen metal, tales como minerales de metales, concentrados que contienen metal y otras sustancias que contienen metal, ha sido bien establecido desde hace muchos años. Además, la lixiviación de materiales que contienen metal es un procedimiento fundamental utilizado para extraer metales de materiales que contienen metal.

40 En general, la primera etapa en este procedimiento implica poner en contacto el material que contiene metal con una solución acuosa que contiene un agente o agentes de lixiviación que extrae el metal o los metales del material que contiene metal en la solución.

45 La solución de lixiviación acuosa (lixiviado acuoso) que contiene el metal lixiviado puede tratarse luego mediante una extracción con disolvente, en la que el lixiviado acuoso se pone en contacto con una solución orgánica que comprende un reactivo de extracción específico del metal (o licor de separación). El reactivo de extracción específico del metal extrae el metal de la fase acuosa a la fase orgánica. La fase acuosa empobrecida en metal, o el refinado, se puede reciclar nuevamente al procedimiento de lixiviación para su uso posterior o se puede descargar.

50 Bajo los procedimientos convencionales de lixiviación y extracción con disolventes, se pueden perder grandes concentraciones de metal soluble y precipitado de metal en las soluciones de refinado de la fase acuosa que contiene ácido empobrecida en metal. Estas pérdidas conducen a ineficiencias y bajos rendimientos generales del procedimiento. Adicionalmente, estas altas concentraciones de metales en el refinado hacen que la recuperación de metales secundarios sea costosa y, en algunos casos, posiblemente poco práctica.

En la Figura IV se representa un diagrama de flujo que representa el uso de EDBM en un ciclo hidrometalúrgico.

En las industrias hidrometalúrgicas, la eliminación de metales disueltos (solutos de metales) de una corriente acuosa se realiza pasando una fase de suministro acuosa, que contiene los solutos de metales, y un disolvente orgánico (o emulsión agua en aceite (A/A)) en lados opuestos de una membrana hidrófoba microporosa. Dado que la membrana microporosa es hidrófoba, la membrana no permitirá que la fase de suministro acuosa pase a través de los poros hacia el lado de la emulsión A/A de la membrana. La membrana actúa esencialmente como un soporte entre la fase de suministro acuosa y la emulsión A/A permitiendo que los dos fluidos se interconecten en el poro. Por ende, mediante un control cuidadoso de la diferencia de presión entre los fluidos, uno de los fluidos se inmoviliza en los poros de la membrana de tal manera que la interfaz fluido/fluido se ubica en la boca de cada poro. Esto permite que la difusión masiva de los solutos de metales tenga lugar desde la fase de suministro acuosa hasta la emulsión A/A.

El circonio es altamente deseable como material de revestimiento para varillas de combustible nuclear en plantas nucleares debido a su muy baja sección transversal nuclear para neutrones térmicos. Sin embargo, con el fin de utilizar Zr en reactores nucleares, ha de estar esencialmente libre de Hf (<100 ppm Hf) debido a que Hf tiene una sección transversal de absorción 600 veces mayor que Zr para los neutrones térmicos y, por lo tanto, tiene diferentes propiedades nucleares. Hf coexiste con Zr en la naturaleza y tiene propiedades químicas muy similares a las de Zr, lo que complica la separación de los dos elementos.

La tecnología convencional más eficiente para la separación de Zr y Hf, y los diversos MGP, se lleva a cabo mediante la extracción con disolvente empleando mezcladores-decantadores en los que un disolvente orgánico que contiene el extractante se pone en contacto con una solución acuosa ácida que contiene los solutos de metales. La primera fase se dispersa en la segunda fase y la transferencia de masa se produce por difusión. Sin embargo, la dispersión de la primera fase dentro de la otra suele conducir a problemas técnicos y económicos que incluyen, entre otros, una emulsificación no deseada, la formación de la tercera fase y, en el caso de que los caudales difieran de manera demasiado drástica, se produce la descarga o el desbordamiento del contactor.

En la obra de Bringas y col. (Bringas, E., Fresnadero San Román, A. y Ortiz, I. Separation and Recovery of Anionic Pollutants by the Emulsion Pertraction Technology. Remediation of Polluted Groundwaters with Cr (VI), Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol 45, (2006) 4295 - 4303), la eliminación selectiva y recuperación de cromo (VI) de las aguas subterráneas contaminadas en las que están presentes otras especies aniónicas competitivas (principalmente sulfato y aniones de cloruro), se estudiaron utilizando la tecnología EDBM. Los trabajadores han declarado que, mediante la creación de una emulsión del disolvente orgánico y el licor de separación acuoso, se podría obtener la separación y recuperación simultáneas del producto. Con una concentración inicial de Cr (VI) de 8,84 mol/m<sup>3</sup> en la fase de suministro, el Cr (VI) en la fase de separación se pudo concentrar a 281 mol/m<sup>3</sup> en 1,3 h, alcanzando un factor de concentración de 18.733 antes del agotamiento del agente de separación. Se obtuvo una buena separación de Cr (IV) de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>.

Dentro del mismo grupo de investigación, Mediaville y col. (Mediaville, R., Ortiz, I. y Urtiaga, A. Selective Extraction of Zinc and Iron from passivating baths. Desalination, Vol 250, (2010) 1014-1015) utilizaron EDBM para eliminar el zinc y el hierro de los baños de pasivación de cromo (III). El metal de zinc (Zn = 7.000 mg/l) se redujo a 2.450 mg/l; el metal de hierro (Fe = 30 mg/l) se redujo a 4 mg/l y el cromo (Cr = 5.500 mg/l) se mantuvo aproximadamente en el valor inicial. Al crear una emulsión del disolvente orgánico y el líquido de separación acuoso antes del procedimiento de extracción, el procedimiento de EDBM permitió la recuperación simultánea de Zn en una fase de separación concentrada para un uso industrial adicional.

El enfoque anterior de crear una emulsión del disolvente orgánico y el líquido de separación acuoso antes del procedimiento de extracción difiere notablemente de las técnicas que emplean mezcladores-decantadores y, por ende, ofrece una serie de ventajas importantes sobre dichos contactores de fase dispersa convencionales. Estas ventajas incluyen, entre otras, (i) la ausencia de emulsiones indeseables que se forman cuando el material de extractante y la solución acuosa de suministro se ponen en contacto entre sí. Esto conduce a una separación de fase deficiente, lo que resulta en la presencia de balances de masa incorrectos; (ii) se evitan desbordamientos a elevados caudales; (iii) se evita la descarga a caudales bajos; (iv) ya no se requieren diferencias de densidad entre fluidos; y (v) se logra un área interfacial muy alta.

En los mezcladores-decantadores, la superficie/área de contacto formada en la superficie de las gotas de agua en aceite o aceite en agua varía considerablemente dependiendo de numerosos factores. En contraste con esto, el área superficial disponible que se crea por los poros de la membrana en un contactor de membrana sigue siendo la misma. Por consiguiente, esto resulta muy ventajoso cuando se compara con las áreas superficiales/de contacto variables que se crean cuando se emplean técnicas que utilizan mezcladores-decantadores. Además, los contactores de membrana logran bajos caudales y mayor eficiencia con un área de contacto aproximadamente 500 veces mayor.

Una ventaja adicional que se puede observar es que se logra la ampliación a escala lineal, lo que permite que los procedimientos de ampliación a escala sean convenientes y sencillos en un intervalo de varios contactores de membrana disponibles comercialmente de diferentes tamaños que varían desde 100 l/h a 100.000 l/h.

Tomando en cuenta las enseñanzas de Bringas y col. y Mediaville y col., no se puede suponer por lo tanto a priori que los procedimientos empleados por Bringas y col. y Mediaville y col. sería operable con hafnio y circonio. Su razonamiento reside en el hecho de que tanto el hafnio como el circonio poseen propiedades cinéticas químicas inherentemente lentas en relación con Cr y Zn (Van der Westhuizen, D.J., Lachmann, G. y Bruinsma, O.S.L. Separation of zirconium and hafnium via solvent-extraction. M.Sc dissertation, North West University Potchefstroom Campus, junio de 2010, págs. 55, 59). Un procedimiento de recuperación de metal a partir de soluciones acuosas por medio de una tecnología de membrana líquida soportada es conocido del documento US 6521117.

Los MGP poseen propiedades específicas y se han aplicado extensivamente en numerosas industrias químicas durante décadas. Estos metales pueden servir como los materiales para núcleos de muchos productos electrónicos importantes, como componentes cruciales de las celdas de combustible y como los ingredientes clave de los catalizadores químicos, utilizados para eliminar los contaminantes de los automóviles automáticamente. Por consiguiente, existe una gran demanda de estos metales en diversas aplicaciones.

Si bien las propiedades cinéticas químicas pertenecientes a los MGP y también a Ta y Nb son más altas que las de hafnio y circonio, dichas propiedades cinéticas son aún significativamente más bajas que las de Cr y Zn y, por lo tanto, experto en la materia no esperaría emplear las enseñanzas de Bringas y col. y Mediaville y col. para la separación selectiva y recuperación de Ta, Nb y MGP.

Según el conocimiento del solicitante, el uso de EDBM, en el que se prepara una emulsión de disolvente orgánico y líquido de separación acuoso antes del procedimiento de extracción, nunca se ha empleado para fines de la separación selectiva y la recuperación de solutos de metales del grupo de hafnio y circonio; de los solutos de metales del grupo de niobio y tantalio; y de los solutos de metales del grupo del platino de la solución.

Por consiguiente, existe una clara necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado de separación y recuperación de metales de soluciones acuosas que contienen metales disueltos, en particular los metales del grupo de hafnio y circonio; niobio y tantalio; y de platino, de una solución acuosa ácida, cuyo procedimiento no se ve afectado por los inconvenientes asociados con los procedimientos de separación de la técnica anterior.

Para los fines de la presente invención, las expresiones "lado del lumen" y "lado de la carcasa" de un contactor de membrana, como se refiere en la presente memoria, se ejemplifican claramente en el siguiente diagrama.

Lo anterior ha descrito algunos de los objetos más pertinentes de la presente invención. Estos objetos deben interpretarse como meramente ilustrativos de algunas de las características y aplicaciones más prominentes de la invención. Se pueden obtener muchos otros resultados beneficiosos aplicando la invención desvelada de una manera diferente o modificando la invención dentro del alcance de la invención. Por consiguiente, se pueden tener otros objetos en una comprensión completa de la invención haciendo referencia al resumen de la invención y la descripción detallada que expone las realizaciones preferidas además del alcance de la invención definido por las reivindicaciones tomadas en conjunto con los dibujos anexos.

### **Sumario de la invención**

La invención se define por las características de la reivindicación independiente. Las realizaciones preferentes se definen por las características de las reivindicaciones dependientes.

Según un primer aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de uno o más solutos de metales seleccionados entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, a partir de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio;
- b) poner en contacto un medio orgánico con una solución de separación acuosa para formar una emulsión de agua en aceite;
- c) introducir la emulsión de agua en aceite en un lado de lumen de un contactor de membrana de fibra hueca;
- d) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del contactor de membrana de fibra hueca;
- e) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite;
- f) recuperar un primer soluto de metal de la emulsión de agua en aceite;
- g) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- h) repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

Según un segundo aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metales de hafnio y circonio de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- 5 a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en hafnio y circonio;
- b) poner en contacto un medio orgánico con una solución de separación acuosa para formar una emulsión de agua en aceite;
- c) introducir la emulsión de agua en aceite en un lado de lumen de un contactor de membrana de fibra hueca;
- d) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del contactor de membrana de fibra hueca;
- e) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite;
- 10 f) recuperar un primer soluto de metal de la emulsión de agua en aceite;
- g) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- h) repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

15 Según un tercer aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metales de niobio y tantalio de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- 20 a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en niobio y tantalio;
- b) poner en contacto un medio orgánico con una solución de separación acuosa para formar una emulsión de agua en aceite;
- c) introducir la emulsión de agua en aceite en un lado de lumen de un contactor de membrana de fibra hueca;
- d) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del contactor de membrana de fibra hueca;
- 25 e) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite;
- f) recuperar un primer soluto de metal de la emulsión de agua en aceite;
- g) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- 30 h) repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

35 Según un cuarto aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de al menos dos solutos de metales, seleccionados entre el grupo que consiste en solutos de metales de paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- 40 a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio;
- b) poner en contacto un medio orgánico con una solución de separación acuosa para formar una emulsión de agua en aceite;
- c) introducir la emulsión de agua en aceite en un lado de lumen de un contactor de membrana de fibra hueca;
- d) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del contactor de membrana de fibra hueca;
- e) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite;
- 45 f) recuperar un primer soluto de metal de la emulsión de agua en aceite;
- g) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- h) repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

50 Los cuatro aspectos de la invención mencionados anteriormente se pueden denominar pertracción emulsionada.

Según un quinto aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de uno o más solutos de metales seleccionados entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, a partir de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- 55 a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio;
- b) introducir un medio orgánico en un lado de lumen de un primer contactor de membrana de fibra hueca;
- c) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del primer contactor de membrana de fibra hueca;
- 60 d) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida al medio orgánico;

- e) introducir el medio orgánico en un lado del lumen de un segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- f) introducir una solución de separación acuosa en un lado de la carcasa del segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- g) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales del medio orgánico a la solución de separación acuoso;
- h) recuperar un primer soluto de metal de la solución de separación acuoso;
- i) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- j) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

Según un sexto aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metales de hafnio y circonio de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en hafnio y circonio;
- b) introducir un medio orgánico en un lado de lumen de un primer contactor de membrana de fibra hueca;
- c) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del primer contactor de membrana de fibra hueca;
- d) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida al medio orgánico;
- e) introducir el medio orgánico en un lado del lumen de un segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- f) introducir una solución de separación acuosa en un lado de la carcasa del segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- g) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales del medio orgánico a la solución de separación acuoso;
- h) recuperar un primer soluto de metal de la solución de separación acuosa;
- i) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria en las que se requiere la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- j) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

Según un séptimo aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de solutos de metales de niobio y tantalio de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:

- a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en niobio y tantalio;
- b) introducir un medio orgánico en un lado de lumen de un primer contactor de membrana de fibra hueca;
- c) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del primer contactor de membrana de fibra hueca;
- d) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida al medio orgánico;
- e) introducir el medio orgánico en un lado del lumen de un segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- f) introducir una solución de separación acuosa en un lado de la carcasa del segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- g) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales del medio orgánico a la solución de separación acuoso;
- h) recuperar un primer soluto de metal de la solución de separación acuosa;
- i) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria en las que se requiera la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- j) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

Según un octavo aspecto de la misma, la presente invención proporciona un procedimiento de separación selectiva y recuperación de al menos dos solutos de metales, seleccionados entre el grupo que consiste en solutos de metales de paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en;

- a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio;
- b) introducir un medio orgánico en un lado de lumen de un primer contactor de membrana de fibra hueca;
- c) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del primer contactor de membrana de fibra hueca;
- d) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida al medio orgánico;
- e) introducir el medio orgánico en un lado del lumen de un segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- f) introducir una solución de separación acuosa en un lado de la carcasa del segundo contactor de membrana de fibra hueca;

- g) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales del medio orgánico a la solución de separación acuosa;
- h) recuperar un primer soluto de metal de la solución de separación acuosa;
- 5 i) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria en las que se requiere la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- j) opcionalmente, repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.

Los cuatro aspectos de la invención mencionados anteriormente pueden denominarse pertracción.

10 En una realización de la presente invención, la fuente de solutos de metales de hafnio y circonio puede seleccionarse entre el grupo que consiste en tetracloruro de circonio ( $Zr(Hf)Cl_4$ ), zirconilo octahidrato ( $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ ) y fluoruro de circonio ( $Zr(Hf)F_4$ ). Se apreciará que la presente invención no se limita a lo mencionado anteriormente y, por consiguiente, se puede emplear en la presente memoria cualquier fuente adecuada de solutos de metales de hafnio y circonio.

15 Según otra realización, la invención proporciona la fuente de solutos de metales de niobio y metal tantalio que se seleccionarán entre el grupo que consiste en pentóxido de tantalio ( $Ta_2(Nb_2)O_5$ ), cloruro de tantalio ( $Ta(Nb)Cl_5$ ), fluoruro de tantalio ( $Ta(Nb)F_5$ ), hexafluorotantalato de amonio ( $NH_4Ta(Nb)F_6$ ) y heptafluorotantalato de potasio ( $K_2Ta(Nb)F_7$ ). Los solutos de metales mencionados anteriormente se presentan en la presente memoria como ejemplos no limitativos de los mismos y, por consiguiente, debe apreciarse que la presente invención no se limita a ello.

20 En una realización adicional de la misma, la invención proporciona varios ejemplos no limitantes que pertenecen a la fuente de solutos de metales de platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio. Dichos ejemplos no limitativos pueden incluir hexacloroplatinato de sodio ( $Na_2PtCl_6$ ), cloruro de paladio ( $PdCl_2$ ), cloruro de rodio ( $RhCl_3$ ), cloruro de rutenio ( $RuCl_3$ ), tricloruro de osmio ( $OsCl_3$ ) y cloruro de iridio ( $IrCl_3$ ), respectivamente.

25 La solución acuosa ácida puede incluir cualquier ácido adecuado, tal como, pero no se limita a, ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido fluorhídrico (HF) y perclorato de hidrógeno ( $HClO_4$ ). Los ácidos mencionados anteriormente se proporcionan preferentemente en agua desionizada ( $H_2O$ ). Sin embargo, se apreciará que la solución acuosa ácida no necesita limitarse a una solución acuosa y, de hecho, puede ser cualquier solución fluida adecuada que sea inmiscible con el medio orgánico.

30 Se apreciará que la concentración de los solutos de metales anteriores en la solución acuosa ácida puede variar y, por ende, para los fines de la presente invención, la concentración de la misma no se limita específicamente a ninguna concentración específica.

El medio orgánico incluye un extractante orgánico selectivo de metales y un diluyente de hidrocarburo. El extractante forma un compuesto químico (complejo) con el soluto de metal, lo que hace que el soluto de metal sea soluble en el medio orgánico.

35 Los ejemplos no limitantes del extractante orgánico selectivo de metales incluyen cloruro de tri-octilamina (Alamine 336), cloruro de metil tricapril amonio (Aliquat 336), 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaxima (LIX 84-IC), bis-(2,4,4-trimetilpentil) (Cyanex 272), ácido di-etil-hexilfosfórico (D2EHPA), 444-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (TTA), metilisobutilcetona (MIBK), tributil fosfato (TBP), butil sulfóxido (BTSO) y ácido diisooctilfosfónico ( $H_2A_2$ ).

40 Los ejemplos no limitantes del diluyente hidrocarbonado incluyen ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), m-xileno ( $C_8H_{10}$ ), tolueno ( $C_7H_8$ ) y un líquido de hidrocarburo combustible (tal como queroseno).

Se apreciará que se puede incluir en el medio orgánico un modificador, tal como cualquier alcohol adecuado, por ejemplo 1-octanol.

En una realización de la presente invención y en la que los solutos de metales a separar y recuperar incluyen hafnio y circonio, el medio orgánico incluye una combinación de  $H_2A_2$ , ciclohexano y 1-octanol.

45 En una realización adicional de la presente invención y en la que los solutos de metales a separar y recuperar incluyen niobio y tantalio, el medio orgánico incluye una combinación de  $H_2A_2$ , ciclohexano y 1-octanol.

En otra realización adicional de la presente invención y en la que los solutos de metales a separar y recuperar incluyen una combinación de dos o más de paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, el medio orgánico incluye una combinación de Alamine 336, ciclohexano y 1-octanol.

50 Como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, la emulsión de agua en aceite se forma al poner en contacto el medio orgánico (que incluye el extractante orgánico selectivo de metales, el diluyente de hidrocarburo y, opcionalmente, el modificador) con la solución de separación acuosa.

En una realización de la presente invención, la solución de separación acuosa puede ser una solución de ácido clorhídrico diluida, una solución de ácido sulfúrico diluida, una solución acuosa de cloruro de hidrógeno (HCl)/tiourea

(SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), una solución de mezcla de amoníaco/cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH), una solución de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o una solución de carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

5 La invención prevé la posibilidad de incluir una etapa de reciclado en cualquiera de las etapas (a) a (h) (o (a) a (j), según sea el caso) descritas anteriormente en la presente memoria con el fin de reciclar el medio orgánico separación resultante y/o la fase acuosa empobrecida de metal resultante (refinado) para su reutilización.

Los expertos en la materia apreciarán que se puede emplear en la presente memoria cualquier contactor de membrana de fibra hueca adecuado del tipo y diseño conocidos y descritos en la técnica. Preferentemente, el contactor de membrana de fibra hueca está diseñado para la transferencia de masa impulsada por concentración.

10 En una realización de la misma, la presente invención proporciona que el diseño de contactor de membrana de fibra hueca sea tubular. Alternativamente, el diseño del contactor puede comprender un diseño de lámina plana.

En otra realización de la invención, el material de contactor de membrana de fibra hueca puede ser hidrófobo. En términos de una realización alternativa, el material del contactor puede ser hidrófilo.

15 Se apreciará que los parámetros y condiciones empleados cuando se utiliza el contactor de membrana de fibra hueca dependen de variables tales como el(los) soluto(s) de metal(s) que se busca separar y recuperar y/o el tipo de contactor de membrana empleado. Por consiguiente, los parámetros y condiciones que se analizan a continuación en la presente memoria pueden ajustarse y variarse con el fin de producir una separación y recuperación optimizadas de los solutos de metales mencionados anteriormente y, por lo tanto, no están limitados a los parámetros y condiciones que se exponen a continuación.

20 En una realización de la presente invención, el tamaño de poro de la membrana está comprendido entre 0,01 y 0,1 μm.

En términos de una realización adicional, la presión absoluta aplicada al contactor de membrana está comprendida entre 0,2 y 1,5 bar. El gradiente de presión a través del contactor de membrana también puede estar comprendido entre 0,2 y 1,5 bar.

El caudal de la solución acuosa ácida puede estar comprendido entre 0,1 y 15 l/min.

25 El caudal de la emulsión de agua en aceite puede estar comprendido entre 0,1 y 15 l/min.

Según una realización preferente de la misma, la invención proporciona que el contactor de membrana de fibra hueca sea un contactor de membrana Extra-Flow Liqui-Cel® fabricado por Celgard, LLC.

30 Los inventores de la presente invención han hallado de forma sorprendente e inesperada que la transferencia de los solutos de metales mencionados anteriormente de la solución acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite (o a la solución de separación acuosa, según sea el caso) tiene lugar a pesar de estas propiedades cinéticas químicas inherentes lentas de los solutos de metales.

35 Es más, los inventores han descubierto sorprendentemente que la concentración de solutos de metales recuperados del procedimiento de la presente invención es considerablemente alta, lo que resulta en una reducción significativa en la cantidad de metal soluble y precipitado de metal que normalmente se pierde en el refinado. Por consiguiente, los rendimientos del procedimiento globales del procedimiento de la presente invención son significativamente altos.

Según un aspecto adicional de la misma, la presente invención proporciona el uso del procedimiento de la presente invención, esencialmente como se describe en la presente memoria, para la separación selectiva y recuperación de solutos de hafnio y/o circonio de una solución acuosa ácida.

40 Según un aspecto adicional de la misma, la presente invención proporciona el uso del procedimiento de la presente invención, esencialmente como se describe en la presente memoria, para la separación selectiva y recuperación de solutos de niobio y/o tantalio de una solución acuosa ácida.

45 Según un aspecto adicional de la misma, la presente invención proporciona el uso del procedimiento de la presente invención, esencialmente como se describe en la presente memoria, para la separación selectiva y recuperación de al menos dos solutos de metales, seleccionados entre el grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, de una solución acuosa ácida.

Según una característica adicional de la misma, la presente invención proporciona solutos de hafnio y/o circonio recuperados por el procedimiento de la presente invención, esencialmente como se describe en la presente memoria.

50 Según una característica adicional de la misma, la presente invención proporciona solutos de niobio y/o tantalio recuperados por el procedimiento de la presente invención, esencialmente como se describe en la presente memoria.

De acuerdo con una característica adicional de la misma, la presente invención proporciona al menos dos solutos de metales, seleccionados entre el grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, recuperados por el procedimiento de la presente invención, esencialmente como se describe en la presente memoria.

5 Lo anterior y otros objetos, características y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción de ciertas realizaciones de la presente invención por medio de los siguientes ejemplos.

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

Una comprensión más completa de la presente invención se puede obtener mejor haciendo referencia a la descripción detallada cuando se considera en relación con las figuras de los dibujos, en los que:

- 10 La Figura 1 es un gráfico que representa los cambios de concentración observados durante la extracción de circonio y hafnio según el Ejemplo 1 de la presente invención;
- La Figura 2 es un gráfico que ilustra los cambios de concentración observados durante la recuperación de circonio y hafnio según el Ejemplo 1 de la presente invención;
- 15 La Figura 3 es un gráfico que ilustra los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa, la fase orgánica y la fase de separación acuosa para circonio según el Ejemplo 1 de la presente invención;
- La Figura 4 es un gráfico que ilustra los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa, la fase orgánica y la fase de separación acuosa para hafnio según el Ejemplo 1 de la presente invención;
- 20 La Figura 5 es un gráfico que representa los cambios de concentración observados durante la extracción de tantalio y niobio según el Ejemplo 2 de la presente invención;
- La Figura 6 es un gráfico que ilustra los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa y la fase orgánica para tantalio según el Ejemplo 2 de la presente invención;
- La Figura 7 es un gráfico que ilustra los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa y la fase orgánica para niobio según el Ejemplo 2 de la presente invención;
- 25 La Figura 8 es un gráfico que representa los cambios de concentración observados durante la extracción de platino, paladio y rodio según el Ejemplo 3 de la presente invención;
- La Figura 9 es un gráfico que representa los cambios de concentración observados durante la recuperación de platino, paladio y rodio según el Ejemplo 3 de la presente invención;
- 30 La Figura 10 son gráficos que ilustran los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa, la fase orgánica y la fase de separación acuosa para platino según el Ejemplo 3 de la presente invención;
- La Figura 11 son gráficos que ilustran los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa, la fase orgánica y la fase de separación acuosa para paladio según el Ejemplo 3 de la presente invención; y
- 35 La Figura 12 son gráficos que ilustran los cambios de concentración que tienen lugar en la fase de suministro acuosa, la fase orgánica y la fase de separación acuosa para rodio según el Ejemplo 3 de la presente invención.

#### **Descripción detallada de la invención**

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

40 Para los fines de los presentes ejemplos, se empleó el contactor de membrana Extra-Flow Liqui-Cel® fabricado por Celgard, LLC.

#### **Ejemplo 1: Separación de circonio y hafnio utilizando pertracción emulsificada**

45 Una solución acuosa ácida que contiene solutos de circonio y hafnio ( $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$  en 2 mol/l  $HNO_3$ ) se suministró al lado de la carcasa de un contactor de membrana de fibra hueca, como se indica en el diagrama de flujo del procedimiento representado en el Diagrama 1 a continuación.

Un medio orgánico que comprendía  $34,2 \times 10^{-3}$  mol/l de  $H_2A_2$ , 3 % v/v de 1-octanol y ciclohexano se puso en contacto con 0,7 mol/l de  $H_2SO_4$  para formar una emulsión de agua en aceite (A/A) que se suministró al lado del lumen del contactor de membrana de fibra hueca.

Se aplicó una presión de 0,7 bar al lado de la carcasa del contactor de membrana y se aplicó una presión de 0,4 bar al lado del lumen, lo que resultó en la transferencia de los solutos de Zr y Hf por difusión desde la solución de suministro acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite (A/A). El caudal se mantuvo a 2,12 l/min en ambos lados de la carcasa y del lumen del contactor de membrana.

- 5 Posteriormente, el medio orgánico separación resultante y la fase acuosa empobrecida de metal resultante (refinado) se reciclaron para su reutilización.

10 En las Figuras 1, 2, 3 y 4 se proporcionan datos experimentales pertenecientes a un único ensayo de EDBM durante 120 minutos. Los cambios de concentración observados durante la extracción de circonio y hafnio y durante la recuperación de circonio y hafnio se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Las Figuras 3 y 4 presentan los cambios de concentración que tienen lugar en las fases acuosa y orgánica para circonio y hafnio, respectivamente.

15 Una observación de los gráficos ilustrados en las Figuras revela que, como era de esperar, la extracción (como se representa en la Figura 1) aumentó con el tiempo tanto para Zr como para Hf, en la que Zr se extrajo preferentemente con respecto a Hf. Después de 120 minutos, se extrajo aproximadamente un 90 % de Zr en comparación con un 40 % de Hf.

Durante la recuperación simultánea que se muestra en la Figura 2, Zr se extrajo de nuevo preferentemente en las gotas acuosas de la emulsión, dando como resultado la recuperación completa de Zr con solo un 40 % para Hf después de 120 minutos.

20 Durante la pertracción emulsionada, la concentración de Zr disminuyó en la fase de suministro acuosa (como se muestra en la Figura 3) a medida que los solutos de metales se transfirieron a la fase orgánica como se muestra por la concentración de Zr inicial que aumentó en la fase orgánica. Sin embargo, debido a la reextracción simultánea de la fase orgánica a la fase de separación acuosa, esta última existiendo como gotas de agua en la emulsión A/A, la concentración de Zr alcanzó una meseta después de 20 minutos de contacto antes de decaer debido a un aumento en la reextracción, como lo confirma el aumento de la concentración de Zr en la fase de separación acuosa.

25 De manera similar a la extracción de Zr, la concentración de Hf en la solución de suministro acuosa (como se muestra en la Figura 4) disminuyó con un aumento simultáneo en la concentración de Hf en la fase de separación acuosa, mientras que la concentración de Hf en la solución de suministro acuosa alcanzó un equilibrio después de 50 minutos, permaneciendo constante a partir de entonces. La diferencia observada de la concentración de Zr y Hf en las Figuras 3 y 4 ilustra el grado de separación mostrado en las Figuras 1 y 2.

### 30 **Ejemplo 2: Separación de tantalio y niobio utilizando pertracción**

Un licor de lixiviación ácida que contiene solutos de niobio y tantalio ( $\text{NH}_4\text{Ta}(\text{Nb})\text{F}_6$  en 4,0 mol/  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se suministró en el lado de la carcasa de un contactor de membrana de fibra hueca, como se indica en el diagrama de flujo del procedimiento representado en el Diagrama 2 a continuación.

35 Un medio orgánico que comprende  $81,45 \times 10^{-4}$  mol/ de  $\text{H}_2\text{A}_2$ , 3 % v/v de 1-octanol y ciclohexano se suministró en el lado del lumen del contactor de membrana de fibra hueca.

Se aplicó una presión de 0,7 bar al lado de la carcasa del contactor de membrana y se aplicó una presión de 0,4 bar al lado del lumen dando como resultado la transferencia de los solutos de Ta y Nb por difusión de la solución de suministro acuosa ácida al medio orgánico. El caudal se mantuvo a 2,12 l/min en ambos lados de la carcasa y del lumen del contactor de membrana.

40 Posteriormente, el medio orgánico resultante y la fase acuosa empobrecida de metal resultante (refinado) se reciclaron para su reutilización.

45 En las Figuras 5, 6 y 7 se proporcionan datos experimentales pertenecientes a un único ensayo de EDBM durante 60 minutos. Los cambios de concentración observados durante la extracción de tantalio y niobio se presentan en la Figura 5. Las Figuras 6 y 7 presentan los cambios de concentración que tuvieron lugar en las fases acuosa y orgánica para tantalio y niobio, respectivamente.

Una observación de los gráficos ilustrados en las Figuras revela que la extracción para Ta (como se muestra en la Figura 5) aumentó con el tiempo, en la que Ta se extrajo preferentemente con respecto a Nb. Después de 60 minutos, aproximadamente un 99 % de Ta se extrajo en comparación con un 19 % de Nb.

50 Durante la pertracción, como se representa en la Figura 6, la concentración de Ta disminuyó en la fase de suministro acuosa cuando los solutos de metales se transfirieron a la fase orgánica como se muestra en la concentración inicial de Ta que aumentó en la fase orgánica, por lo que la mayoría de los solutos de metales fueron transferidos dentro de los primeros 10 minutos.

Como se muestra en la Figura 7, la concentración de Nb en la solución de suministro acuosa disminuyó ligeramente con un aumento correspondiente en la concentración de Nb en la fase orgánica a medida que se transfirieron los

solutos de metales.

La diferencia observada de la concentración de Ta y Nb, representada en las Figuras 6 y 7, ilustra el grado de separación mostrado en la Figura 5.

5 Como se indica en el Diagrama 2, los Inventores no excedieron en la reextracción de la especie Ta, y por lo tanto, se propone que se utilice una técnica alternativa para recuperar el Ta de la fase orgánica para su uso posterior. Esto, sin embargo, no se debe al procedimiento según la presente invención, sino más bien a un licor de separación insuficiente.

### Ejemplo 3: Separación de platino, paladio y rodio utilizando pertracción

10 Un lixiviado que contiene solutos de platino, paladio y rodio ( $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{RhCl}_3$  en 1,0 mol/l HCl) se suministró en el lado de la carcasa de un contactor de membrana de fibra hueca, como se indica en el diagrama de flujo del procedimiento representado en el Diagrama 3A a continuación.

Un medio orgánico que comprende 0,1 mol/l Alamine 336, 3 % v/v 1-octanol y ciclohexano se suministró en el lado del lumen del contactor de membrana de fibra hueca.

15 Se aplicó una presión de 0,7 bar al lado de la carcasa del contactor de membrana y se aplicó una presión de 0,4 bar al lado del lumen, lo que dio como resultado la transferencia de los solutos de Pt, Pd y Rh por difusión de la solución de suministro acuosa ácida al medio orgánico. El caudal se mantuvo a 2,12 l/min en ambos lados de la carcasa y del lumen del contactor de membrana.

El medio orgánico se suministró posteriormente al lado del lumen de un segundo contactor de membrana como se muestra en el diagrama de flujo del procedimiento representado en el Diagrama 3B a continuación.

20 Como se muestra más adelante en el Diagrama 3B, una solución de separación acuosa que contiene 0,5 mol/l HCl y 0,1 mol/l  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  se suministró al lado de la carcasa del segundo contactor de membrana de fibra hueca.

25 Se aplicó una presión de 0,7 bar al lado de la carcasa del contactor de membrana y se aplicó una presión de 0,4 bar al lado del lumen, lo que resultó en la transferencia de los solutos de Pt, Pd y Rh por difusión del medio orgánico a la solución de separación acuosa. El caudal se mantuvo a 2,12 l/min en ambos lados de la carcasa y del lumen del contactor de membrana.

Posteriormente, el medio orgánico separado resultante y la fase acuosa empobrecida de metal resultante (refinado) se reciclaron para su reutilización.

30 Los datos experimentales pertenecientes a un único ensayo de EDBM se proporcionan en las Figuras 8, 9, 10, 11 y 12. Los cambios de concentración observados durante la extracción de platino, paladio y rodio se presentan en la Figura 8, mientras que los cambios de concentración observados durante la recuperación de platino, paladio y rodio se presentan en la Figura 9.

Las Figuras 10, 11 y 12 presentan los cambios de concentración que se produjeron en la fase de suministro acuosa, la fase orgánica y en la fase de separación acuosa para platino, paladio y rodio, respectivamente.

35 Una observación de los gráficos ilustrados en las Figuras revela que, durante la extracción, tanto Pt como Pd se extrajeron preferentemente sobre Rh (Figura 8). Después de 120 minutos, aproximadamente un 99,9 % de Pt y Pd se extrajeron en comparación con un 9 % de Rh.

Como se muestra en la Figura 9, en la recuperación posterior de la fase orgánica en la fase de separación que contiene principalmente solutos de Pd y Pt, el Pd se recuperó selectivamente (100 %) mientras que solo el 10 % del Pt se reextrajo. Esto implica que la mayor parte del Pt así como del Rh residual se retuvieron en la fase orgánica.

40 La retención de Pt en la fase orgánica se confirma en la Figura 10, en la que se observa claramente que mientras la concentración de Pt disminuyó significativamente en la solución de suministro acuosa, la concentración de Pt en la fase orgánica se mantuvo constante durante 120 minutos con muy poca cantidad de Pt reextraído en la fase de separación acuosa durante los 120 minutos (120-240 minutos) de reextracción.

45 Como se muestra en la Figura 9, Pd se reextrajo preferentemente durante la recuperación. Esto se confirma en la Figura 11 que muestra que el Pd se reextrae casi completamente de la fase orgánica a la fase de separación acuosa.

De manera similar al Pt, el Rh restante en la fase orgánica no se reextrajo como se confirma en la Figura 12, en la que no se observó Rh en la fase de separación acuosa después de 120 minutos.

50 Resultará evidente para los expertos en la materia que numerosas ventajas están asociadas con la presente invención.

Tales ventajas incluyen el hecho de que los problemas técnicos, tales como la emulsificación y la formación de la tercera fase, como sería común con el uso de la extracción con disolventes convencionales utilizando mezcladores-decantadores, no están presentes en el caso de la extracción con disolventes basada en membranas realizada según la presente invención.

- 5 Además, los inventores han descubierto sorprendentemente que la concentración de los solutos de metales recuperados del procedimiento de la presente invención es considerablemente alta, dando como resultado una reducción significativa en la cantidad de metal soluble y precipitado de metal que normalmente se pierde en el refinado. En consecuencia, los rendimientos del procedimiento globales del procedimiento de la presente invención son significativamente altos.
- 10 Además, puesto que esta invención es un ejemplo tanto de pertracción emulsionada como de separación por pertracción, el procedimiento tiene la ventaja de ser un procedimiento estable e industrialmente aplicable (en contraste con las configuraciones de membrana líquida soportada (MLS)), y solo una membrana de pertracción se requiere cuando se demuestra la pertracción emulsionada, lo que contribuye a la eficiencia y la conveniencia económica del presente procedimiento.
- 15 El presente procedimiento también logra una huella de procedimiento más baja en el hecho de que los mezcladores-decantadores convencionales requieren una gran cantidad de espacio operativo debido al tamaño del equipo empleado, lo que hace que esos procedimientos sean muy costosos. Por lo tanto, una ventaja deseable asociada con el procedimiento de la presente invención reside en la intensificación del procedimiento, haciendo que el procedimiento sea económicamente más viable.
- 20 Si bien solo ciertas realizaciones o ejemplos de la presente invención se han mostrado en la descripción anterior, cualquier experto en la materia entenderá con facilidad que son posibles otras modificaciones y/o variaciones de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de separación selectiva y recuperación de dos o más solutos de metales seleccionados entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, a partir de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas de:
- 5 a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio;
- b) poner en contacto un medio orgánico con una solución de separación acuosa para formar una emulsión de agua en aceite;
- 10 c) introducir la emulsión de agua en aceite en un lado del lumen de un contactor de membrana de fibra hueca;
- d) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del contactor de membrana de fibra hueca;
- e) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida a la emulsión de agua en aceite;
- f) recuperar un primer soluto de metal a partir de la emulsión de agua en aceite;
- 15 g) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- h) repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.
2. Un procedimiento de separación selectiva y recuperación de dos o más solutos de metales seleccionados entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio, a partir de una solución acuosa ácida, incluyendo el procedimiento las etapas que consisten en:
- 20 a) proporcionar una solución acuosa ácida, incluyendo la solución acuosa ácida una fuente de al menos dos solutos de metales en los que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en hafnio, circonio, niobio, tantalio, paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio;
- 25 b) introducir un medio orgánico en un lado del lumen de un primer contactor de membrana de fibra hueca;
- c) introducir la solución acuosa ácida en un lado de la carcasa del primer contactor de membrana de fibra hueca;
- d) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales de la solución acuosa ácida al medio orgánico;
- e) introducir el medio orgánico en un lado del lumen de un segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- 30 f) introducir una solución de separación acuosa en un lado de la carcasa del segundo contactor de membrana de fibra hueca;
- g) permitir que se transfieran uno o más solutos de metales del medio orgánico a la solución de separación acuosa;
- h) recuperar un primer soluto de metal de la solución de separación acuosa;
- i) repetir una cualquiera o más de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria para la recuperación de un segundo y/u otro soluto de metal; y
- 35 j) repetir una cualquiera o más de dichas etapas en las que se desea mejorar la pureza del primer, segundo y/u otro soluto de metal.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los solutos de metales son hafnio y circonio.
- 40 4. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los solutos de metales son niobio y tantalio.
5. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los al menos dos solutos de metales se seleccionan entre el grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, osmio e iridio.
- 45 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que la fuente de los solutos metálicos de hafnio y circonio se selecciona entre el grupo que consiste en tetracloruro de circonio, tetracloruro de hafnio, oxiclورو de circonio octahidratado, oxiclورو de hafnio octahidratado, tetrafluoruro de hafnio y tetrafluoruro de circonio.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, en el que la fuente de solutos metálicos de niobio y tantalio se selecciona entre el grupo que consiste en pentóxido de tantalio, pentóxido de niobio, pentacloruro de tantalio, pentacloruro de niobio, pentafluoruro de tantalio, pentafluoruro de niobio, hexafluorotantalato de amonio, hexafluoroniobiato de amonio, heptafluorotantalato de potasio y heptafluoroniobiato de potasio.
- 50 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5, en el que la fuente de solutos metálicos de platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio se selecciona entre el grupo que consiste en hexacloroplatinato de sodio, cloruro de paladio, cloruro de rodio, cloruro de rutenio, tricloruro de osmio y cloruro de iridio, respectivamente.
- 55 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución acuosa ácida incluye ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y perclorato de hidrógeno.

10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio orgánico incluye un extractante orgánico selectivo del metal y un diluyente hidrocarbonado.
- 5 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el extractante orgánico selectivo del metal se selecciona entre el grupo que comprende cloruro de trioctilamina, cloruro de metiltricaprilamonio, 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, bis-2,4,4-trimetilpentilo, ácido di-etil-hexil fosfórico, 4,4,4 trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona, metil isobutil cetona, fosfato de tributilo, sulfóxido de butilo y ácido diisooctifosfónico.
12. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el diluyente hidrocarbonado se selecciona entre el grupo que consiste en ciclohexano, m-xileno, tolueno y un hidrocarburo combustible líquido.
- 10 13. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el medio orgánico incluye un agente modificador en forma de un alcohol.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución de separación acuosa se selecciona entre el grupo que consiste en una solución de ácido clorhídrico diluida, una solución de ácido sulfúrico diluida, una solución acuosa de cloruro de hidrógeno/tiourea, una solución de mezcla de amoníaco/cloruro de amonio, una solución de carbonato de sodio y una solución de carbonato de amonio.
- 15 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se incluye una etapa de reciclado con cualquiera de las etapas (a) a (h), o (a) a (j), según sea el caso, para fines de reciclado del medio orgánico de separación resultante y/o de la fase acuosa empobrecida de metal resultante (refinado) para su reutilización.

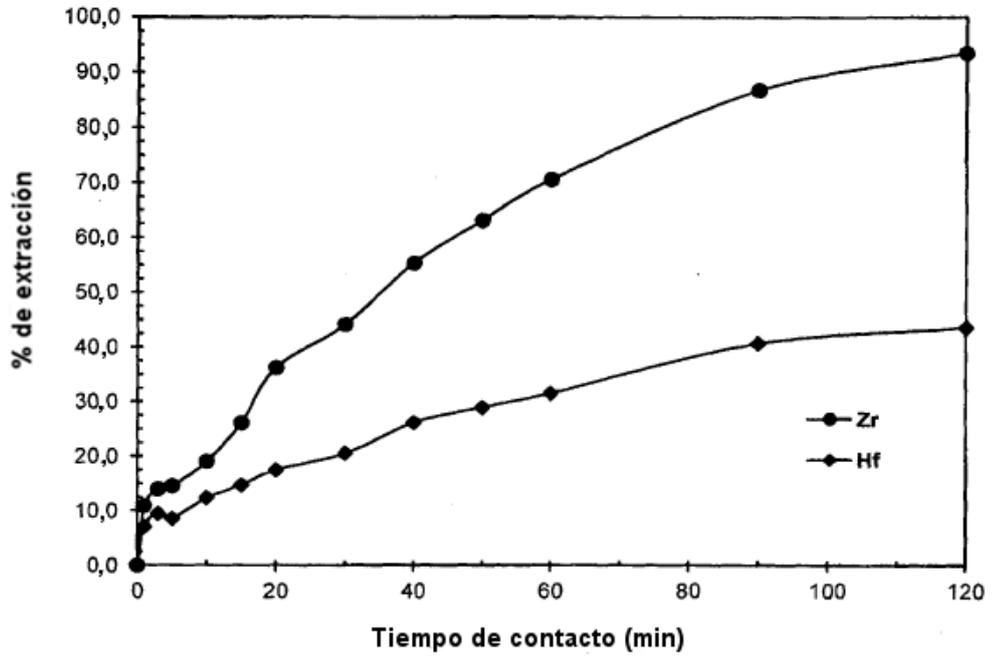


FIGURA 1

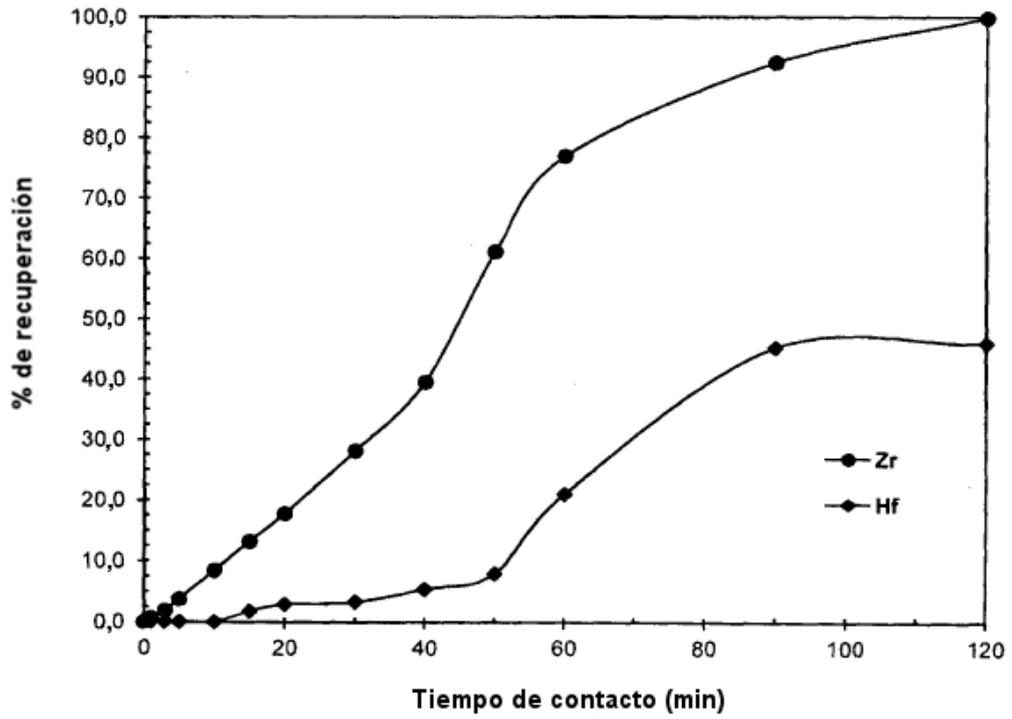


FIGURA 2

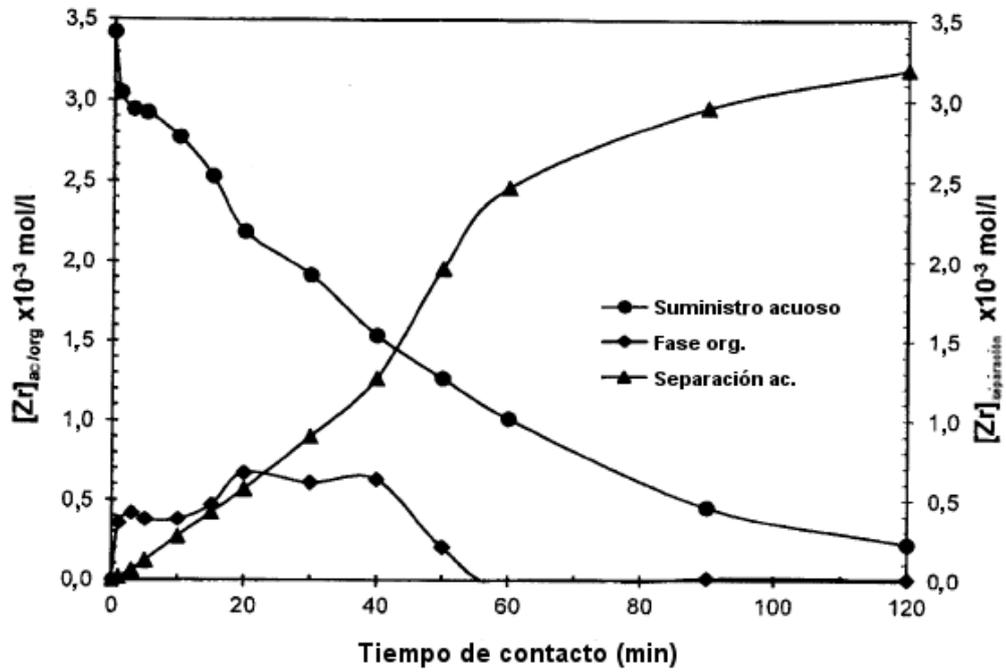


FIGURA 3

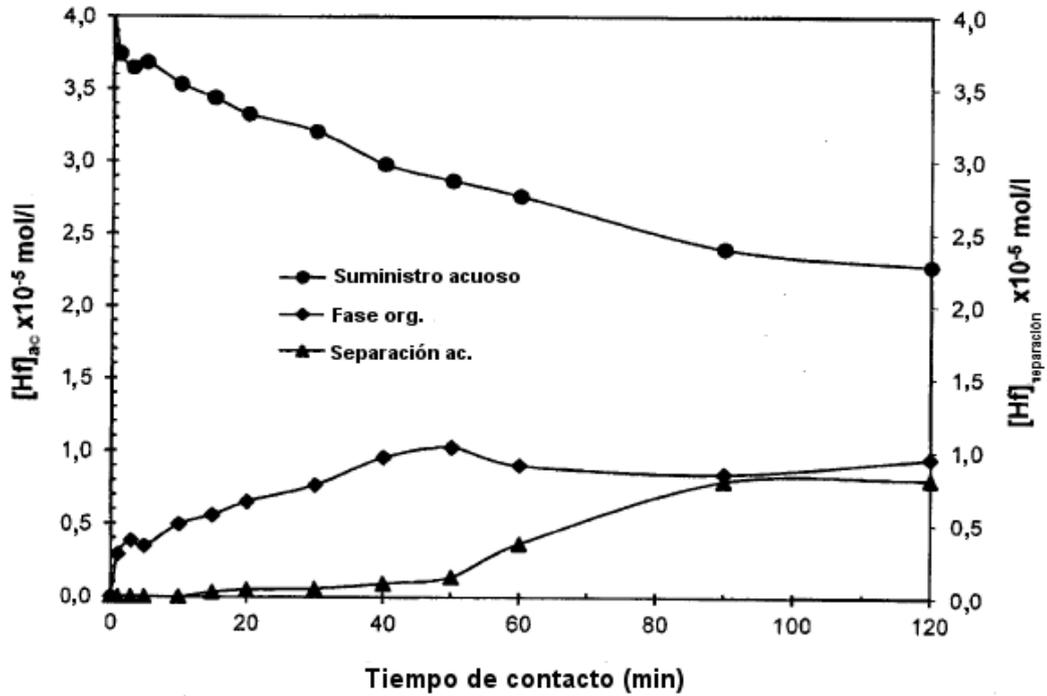


FIGURA 4

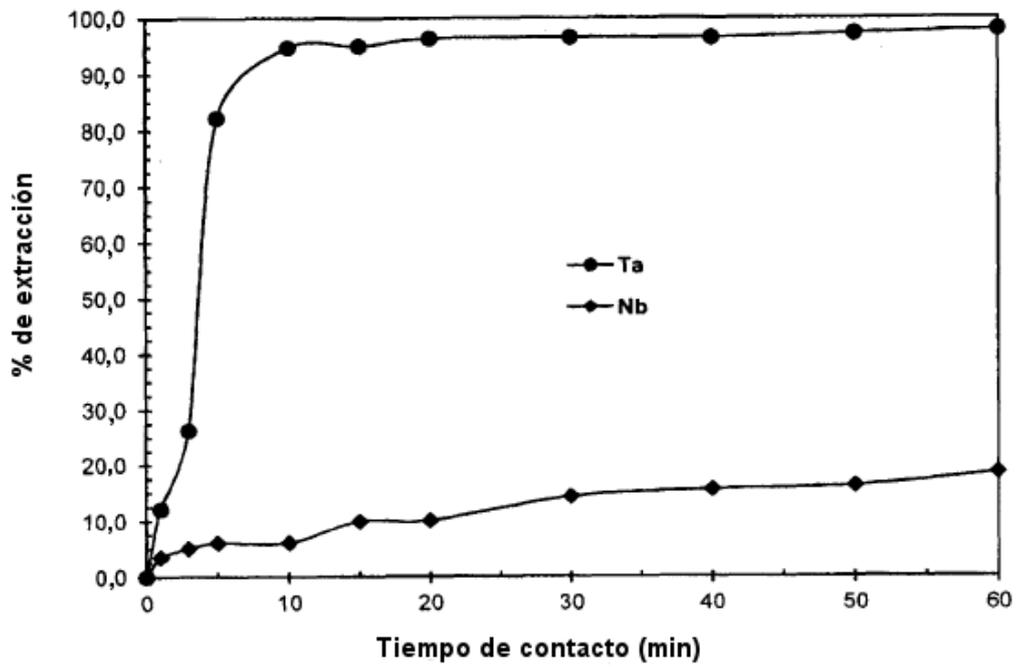


FIGURA 5

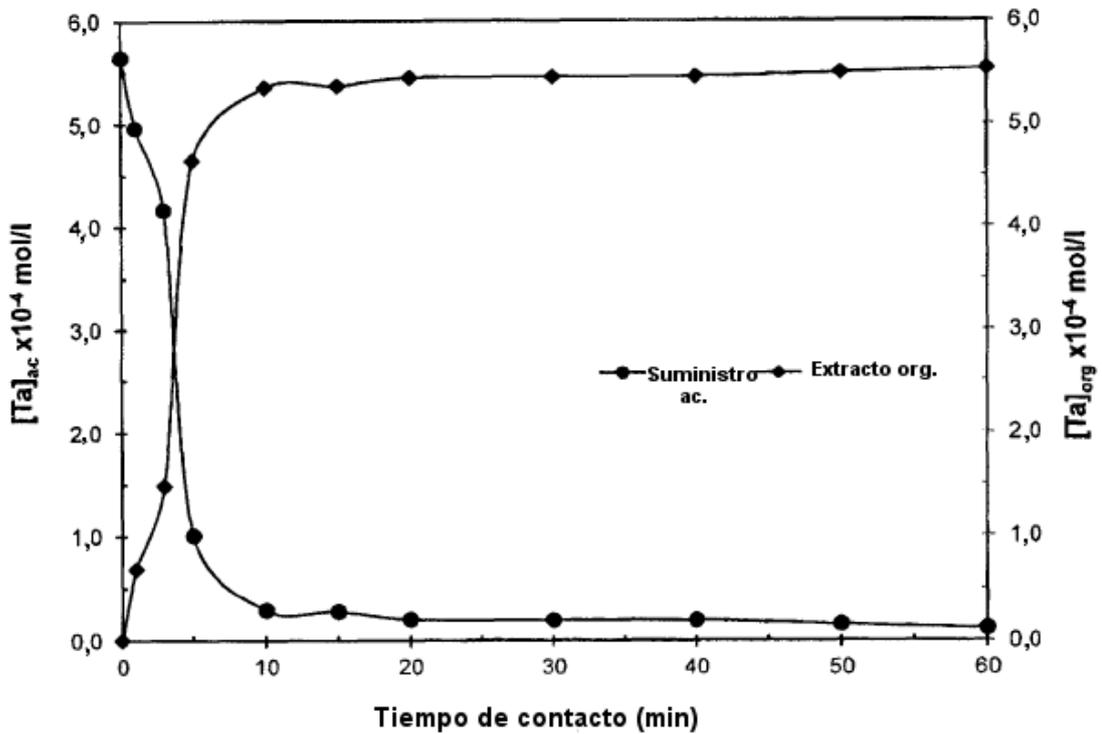


FIGURA 6

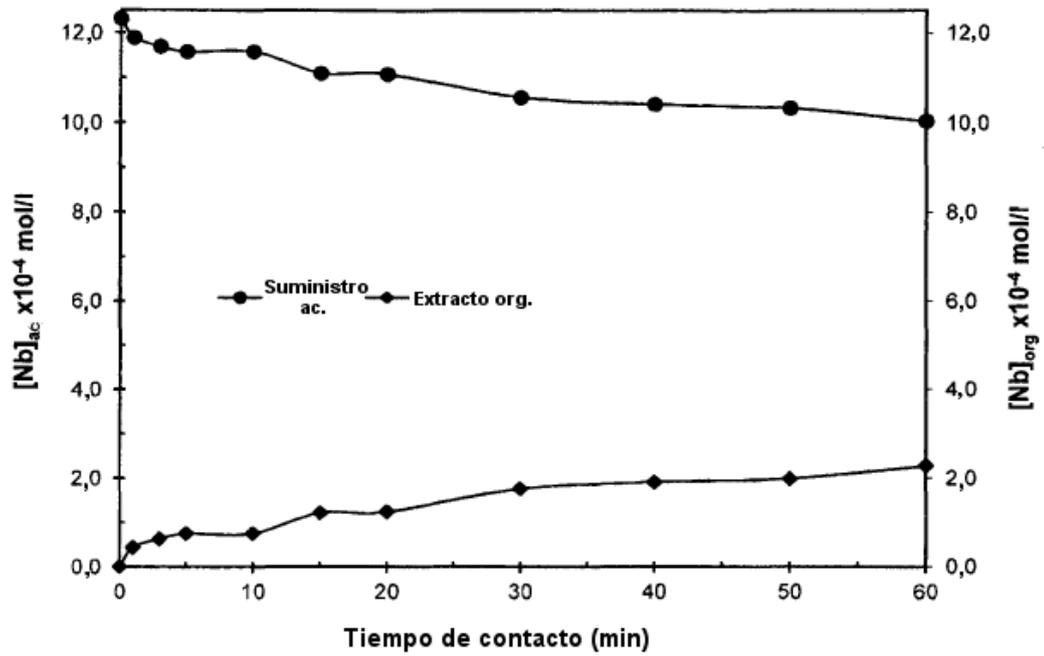


FIGURA 7

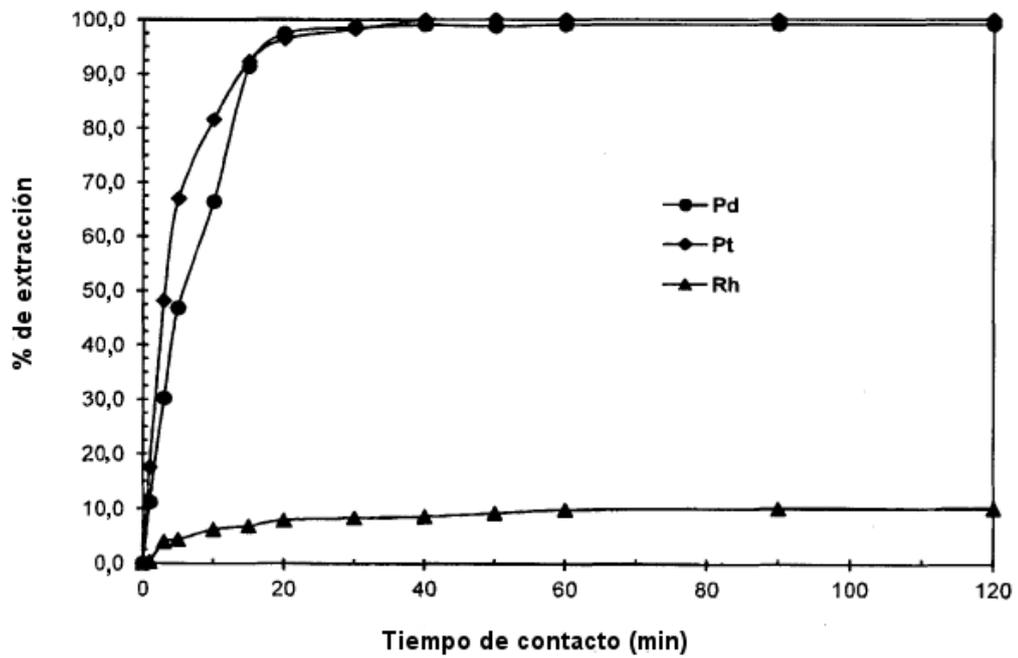


FIGURA 8

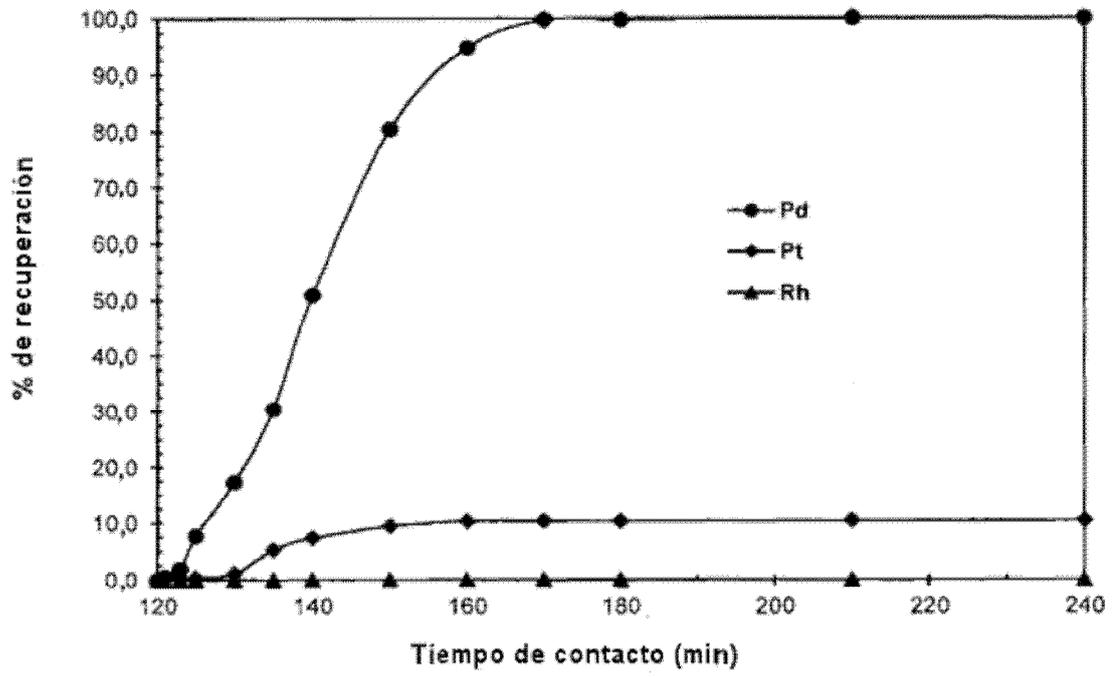


FIGURA 9

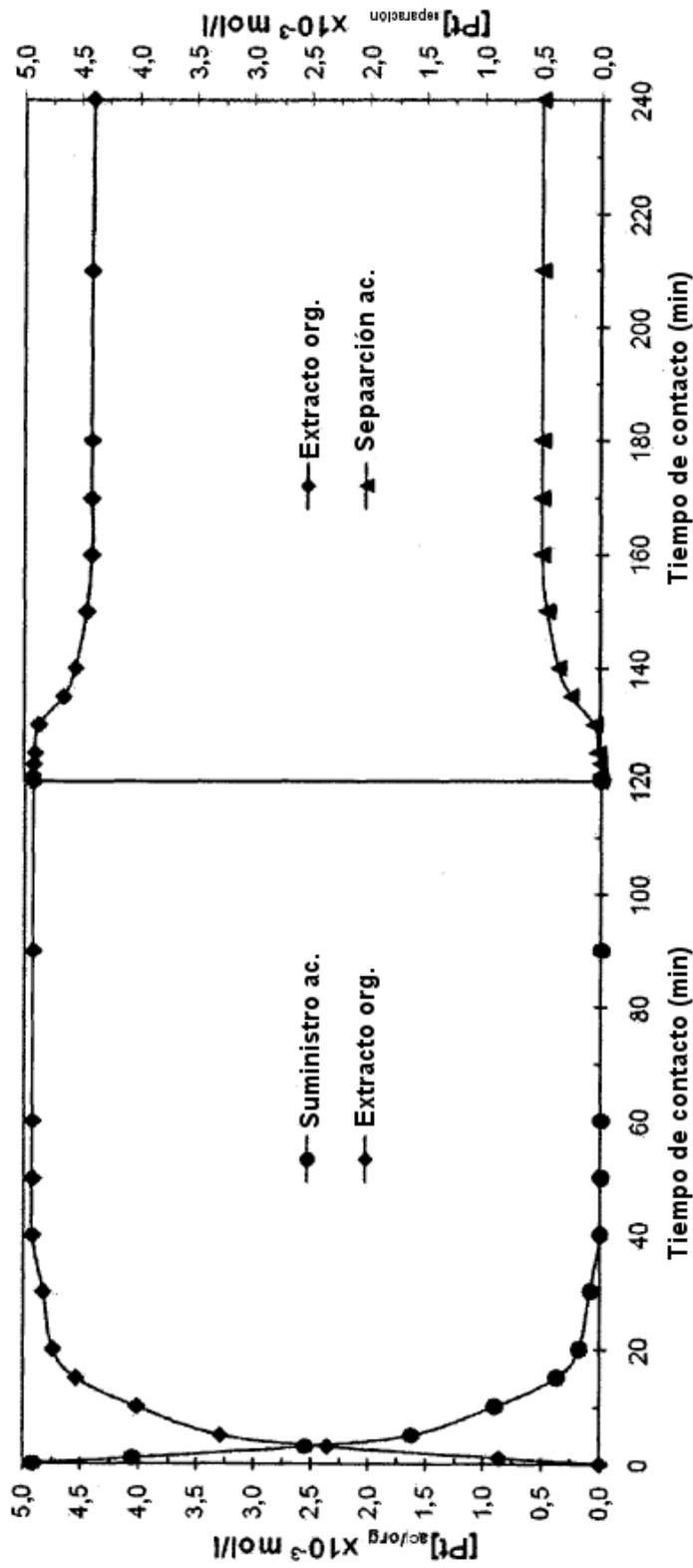


FIGURA 10

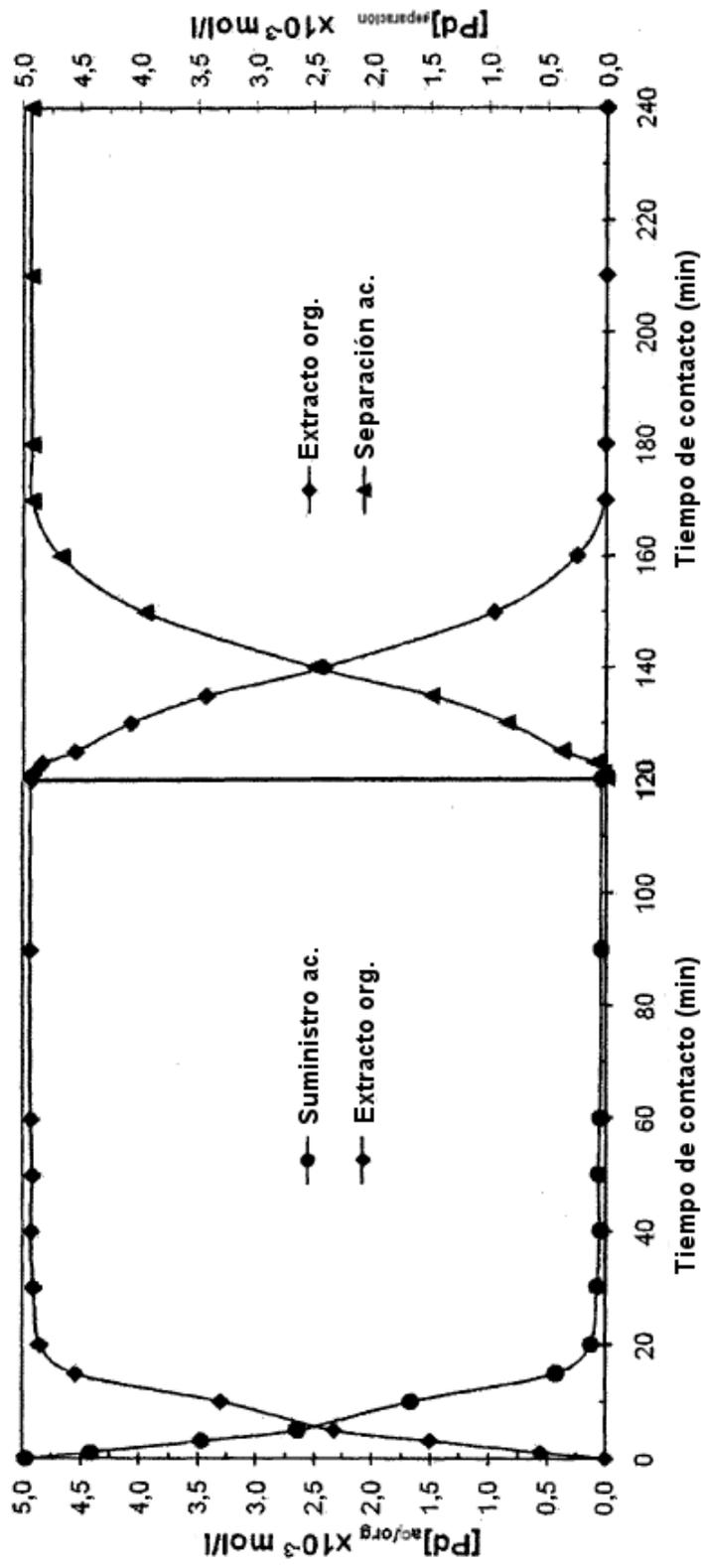


FIGURA 11

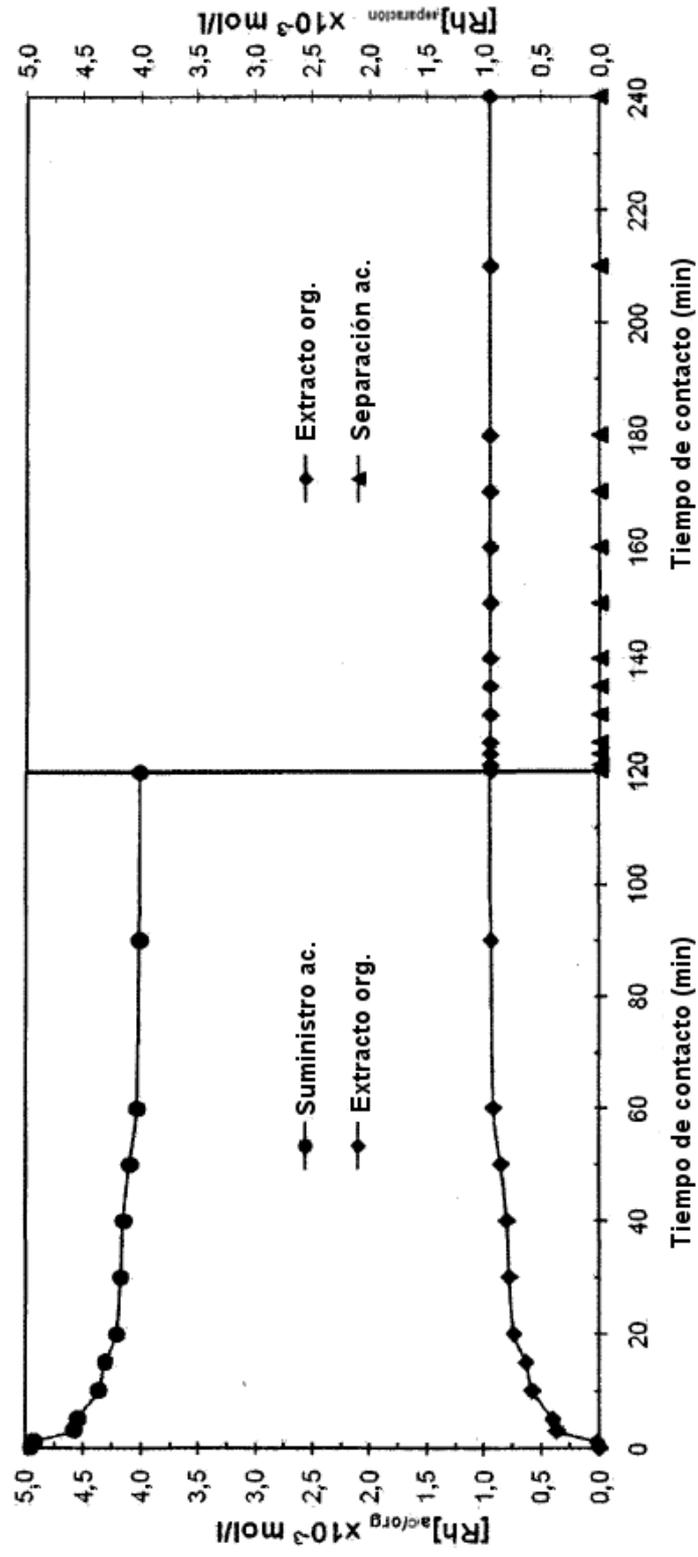


FIGURA 12

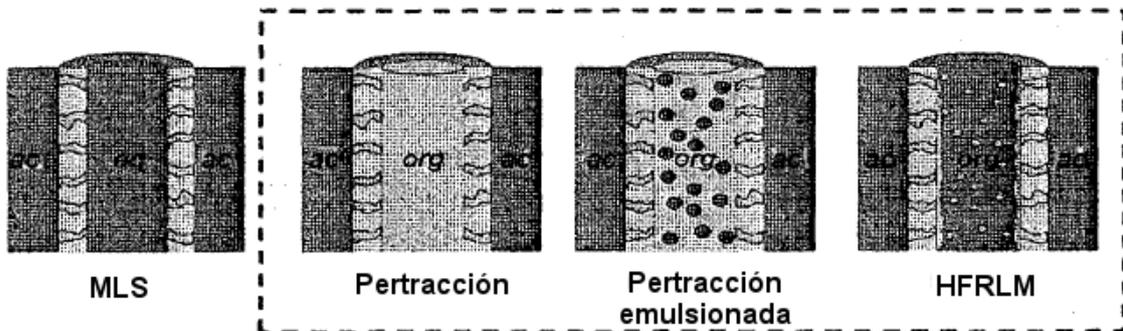


Figura I: Cuatro configuraciones para una extracción con disolventes a base de membrana (EDBM)

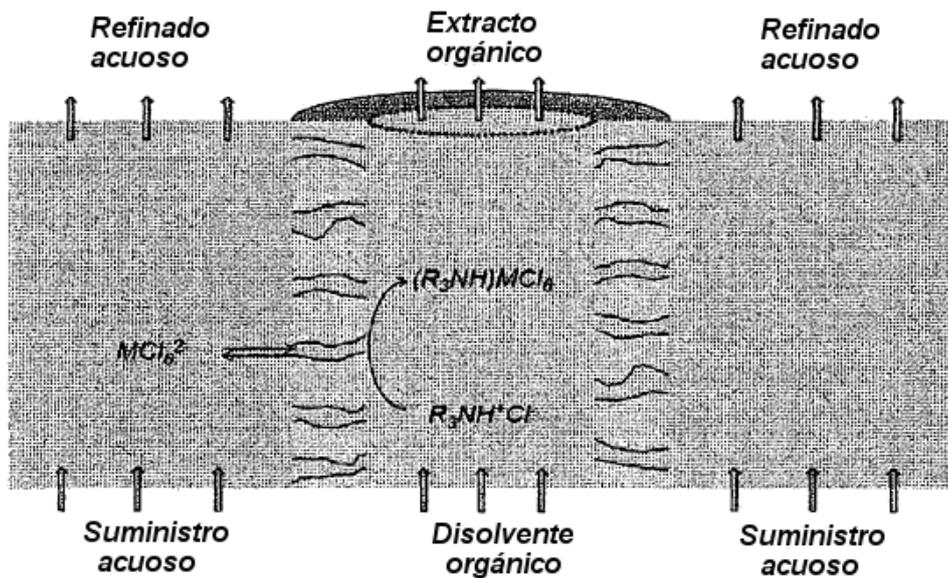


Figura II: Principios de separación para EDBM utilizando membranas de pertracción

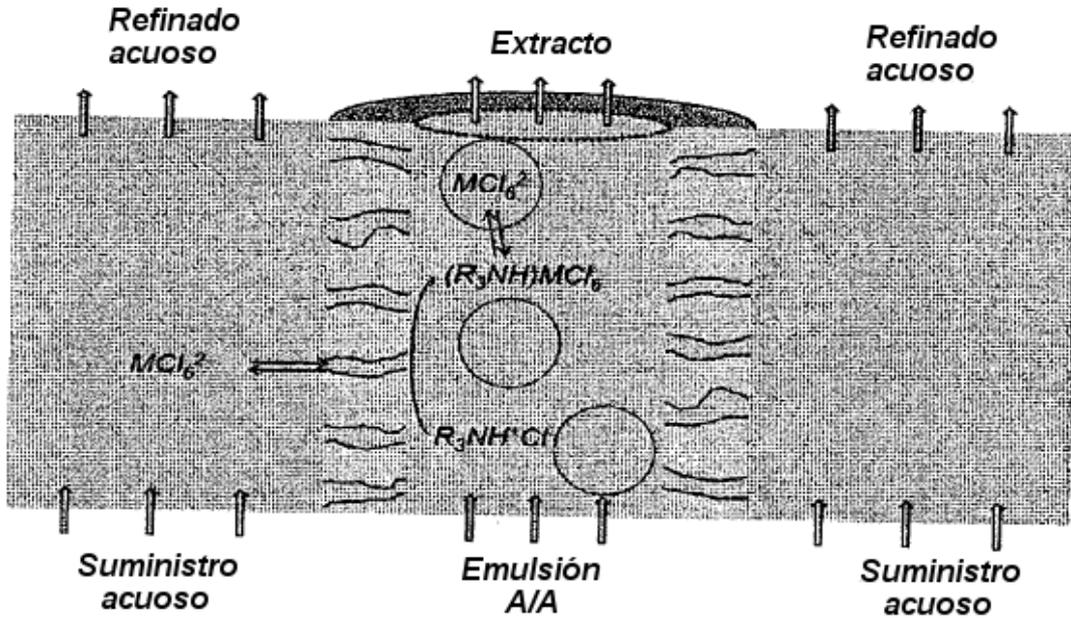


Figura III: Principios de separación para EDBM utilizando membranas de pertracción emulsionadas

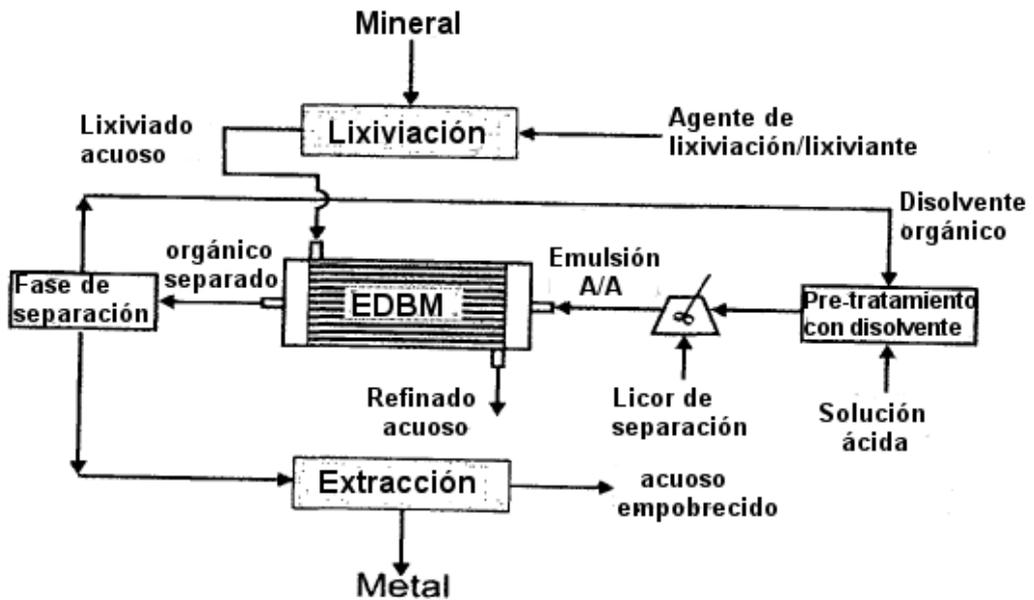


Figura IV: Ciclo hidrometalúrgico que emplea EDBM

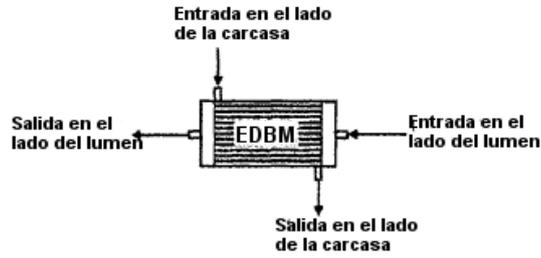


Figura V: Lado del lumen y lado de la carcasa de un contactor de membrana

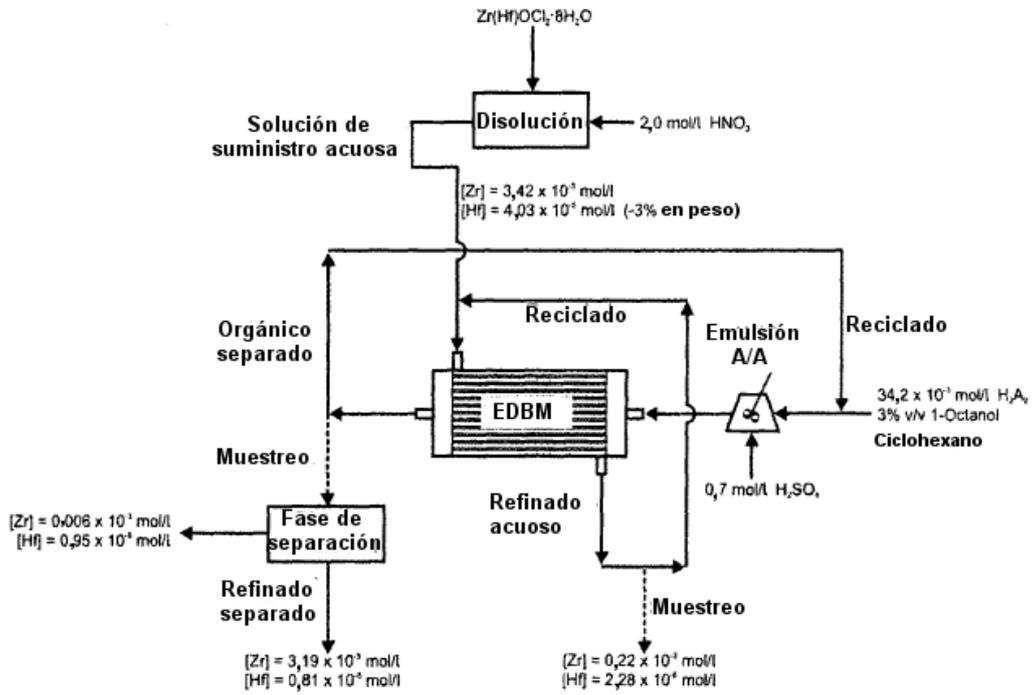


Diagrama 1: Diagrama de flujo del procedimiento para la separación por EDBM y recuperación de circonio y hafnio

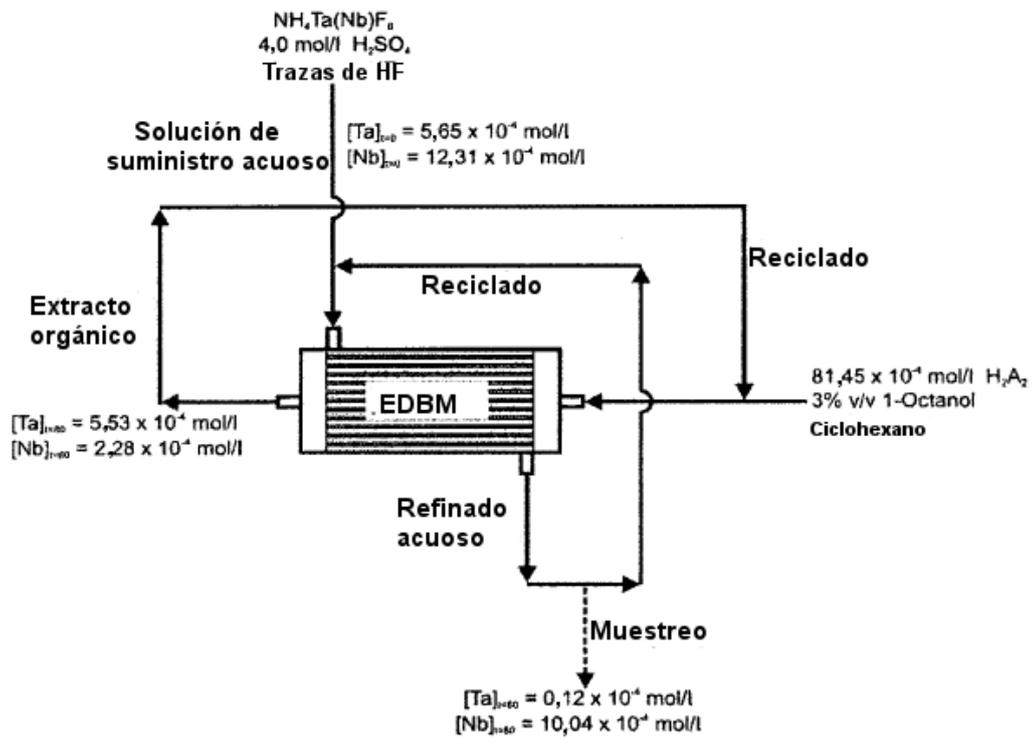


Diagrama 2: Diagrama de flujo del procedimiento para la separación por EDBM y recuperación de tantalio y niobio

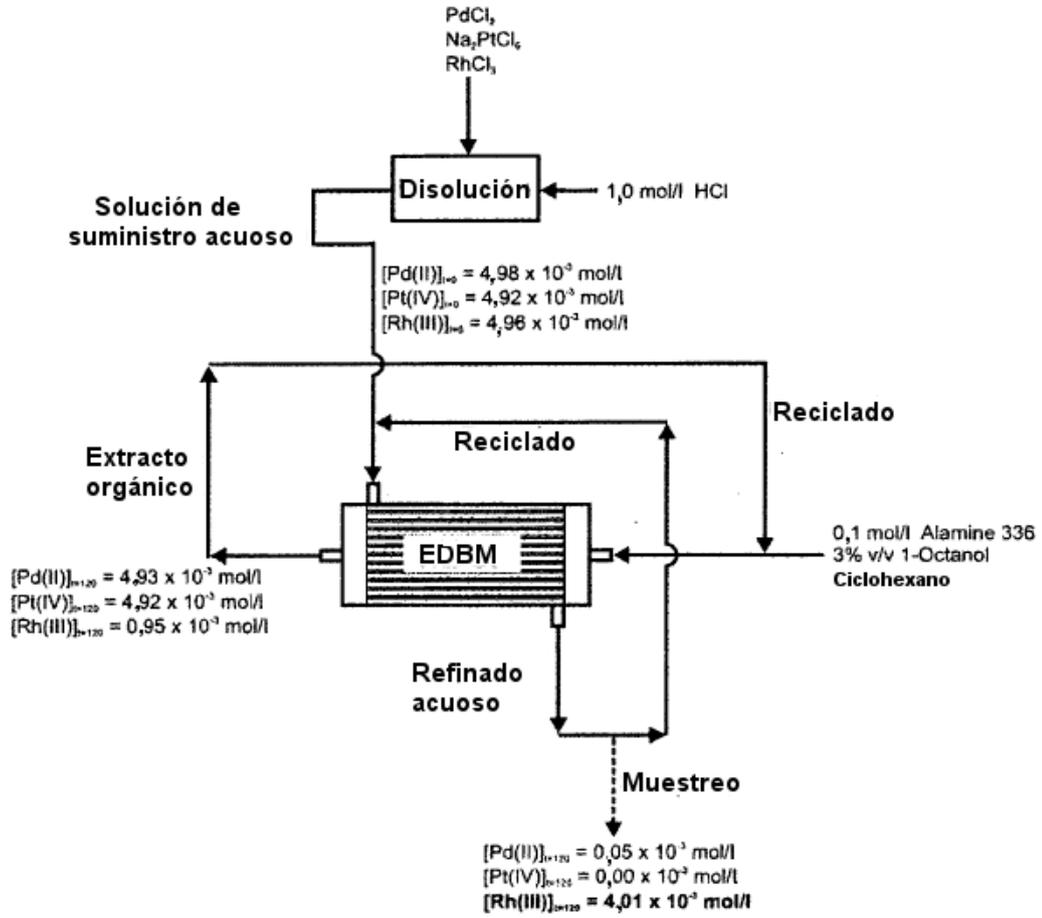


Diagrama 3A: Diagrama de flujo del procedimiento para la separación por EDBM y recuperación de platino, paladio y rodio

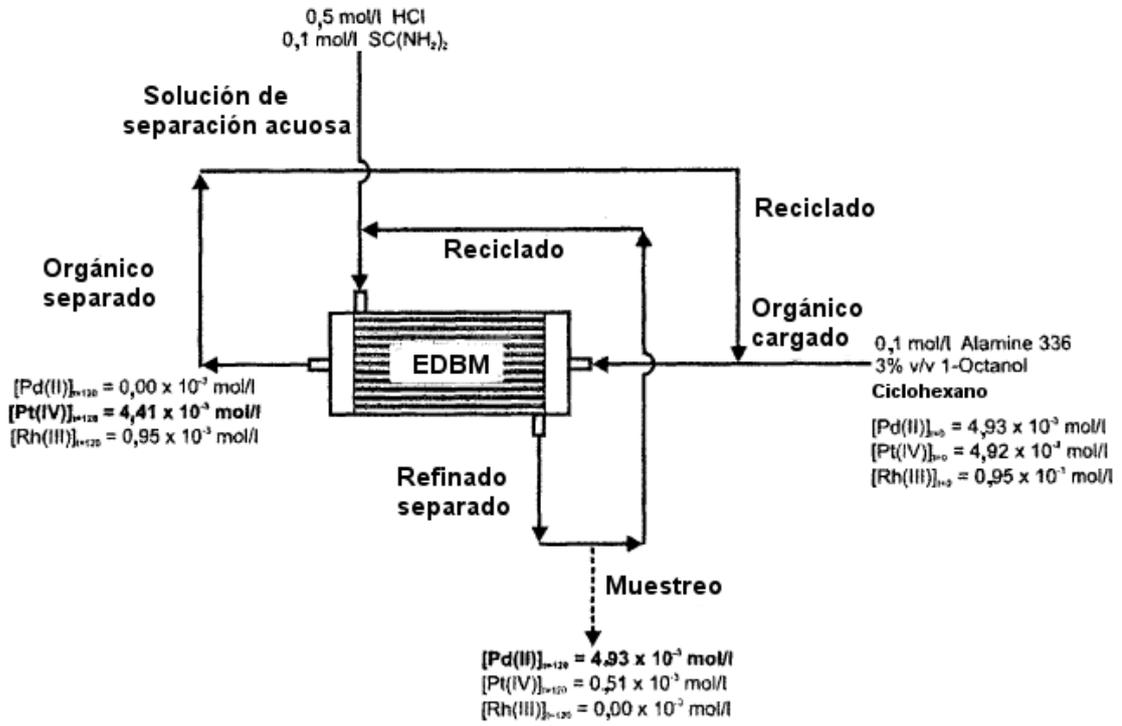


Diagrama 3B: Diagrama de flujo del procedimiento para la separación por EDBM y recuperación de platino, paladio y rodio