

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 001**

51 Int. Cl.:

C22B 3/26	(2006.01) C07C 249/08	(2006.01)
C22B 3/30	(2006.01) C07C 249/14	(2006.01)
C22B 3/00	(2006.01) C22B 3/12	(2006.01)
B01D 15/02	(2006.01) C22B 3/24	(2006.01)
B01F 13/10	(2006.01)	
B01J 20/06	(2006.01)	
B01J 20/14	(2006.01)	
B01J 20/16	(2006.01)	
B01J 20/20	(2006.01)	
B01F 17/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2016** **PCT/FI2016/050169**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016** **WO16151190**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2016** **E 16712942 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 3271487**

54 Título: **Tratamiento de agentes de extracción degradados con oxima en soluciones orgánicas de proceso**

30 Prioridad:

20.03.2015 FI 20155195

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2020

73 Titular/es:

OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI

72 Inventor/es:

KABUGO, JAMES y
PAATERO, ERKKI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 746 001 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

Tratamiento de agentes de extracción degradados con oxima en soluciones orgánicas de proceso

5 Campo de la invención

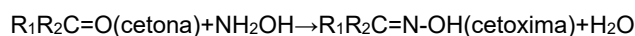
La invención se relaciona con un método para regenerar el potencial de extracción de una solución de extracción orgánica con base en hidroxioxima utilizada en la recuperación de metales mediante extracción líquido-líquido. El método es de dos etapas, en el que se usa una hidroxilamina sólida en la etapa de reacción, y la eliminación de los compuestos indeseables generados en la reacción ocurre en la segunda etapa mediante purificación por adsorción.

Antecedentes de la invención

La extracción líquido-líquido se usa generalmente en procesos de separación de metales, lo que permite extraer metales de una solución acuosa usando soluciones de extracción orgánica. Una solución de extracción consiste en un reactivo de extracción y un solvente de hidrocarburo. El reactivo de extracción generalmente se diluye en un solvente de hidrocarburo, que se disuelve en una solución acuosa o se evapora al aire lo menos posible en las condiciones del proceso.

Se ha encontrado que la composición tanto del reactivo de extracción activa como de su solvente de hidrocarburo en la solución de extracción cambia durante el uso industrial a largo plazo. Como resultado, el poder de unión al metal de algunos reactivos de extracción puede haber empeorado. En particular, esto se ha observado en procesos de extracción de cobre y procesos de extracción de níquel que utilizan diversos reactivos con base en derivados de hidroxioxima. Estos reactivos también se utilizan para la extracción de ciertos otros metales y metaloides (por ejemplo, paladio y germanio), así como en algunas mezclas de reactivos de extracción sinérgicos para modificar la selectividad para diferentes metales.

Se sabe que un reactivo de hidroxioxima utilizado en la extracción se degrada en la reacción de hidrólisis en aldehído o cetona y se puede transformar en oxima nuevamente usando hidroxilamina (NH₂OH) o una sal del mismo. La reacción de transformación en oxima nuevamente tiene lugar de la siguiente manera:



Si R₂ = H en la fórmula, el material fuente en cuestión es algo de aldehído y el producto la correspondiente aldioxima. Si R₂ es, por ejemplo, un grupo alquilo o arilo, se trata de una cetona y cetoxima. Esta misma reacción de equilibrio de derecha a izquierda, en otras palabras, hidrólisis catalizada por ácido, es una de las reacciones de descomposición que ocurren cuando se usa hidroxioxima como el reactivo de extracción en el proceso de extracción. Sin embargo, se sabe que las hidroxioximas también se descomponen, por ejemplo en reacciones de oxidación.

La efectividad del reactivo de hidroxioxima presente en la fase orgánica es un factor crucial en la extracción líquido-líquido. El reemplazo de los reactivos de extracción en fase orgánica requeriría costes significativos, así como una eficiencia reducida en el proceso debido al cierre del proceso durante el reemplazo.

El documento US2012/0080382 describe un método y un aparato para restaurar el potencial extractivo de la solución de extracción orgánica con base en hidroxioxima utilizada en la recuperación de metales por extracción líquido-líquido. El método es de dos etapas, en el que se usa una solución acuosa de hidroxilamina o algún compuesto de hidroxilamina en la etapa de reacción, y la eliminación de los compuestos indeseables generados en la reacción ocurre en la segunda etapa mediante purificación por adsorción. La etapa de reacción y la etapa de adsorción se llevan a cabo en un tanque de mezcla. Este método líquido-líquido ha sido efectivo para la regeneración de agentes de extracción de tipo degradados con aldioxima, pero para el reactivo de tipo cetoxima es lento y la conversión sigue siendo baja después del tratamiento.

En la técnica anterior se han divulgado varios procesos de extracción de metales a partir de soluciones acuosas que contienen valores metálicos en los que la fase orgánica del circuito degradado (fase de agente de extracción) se transforma en oxima nuevamente para restaurar nuevamente la efectividad del agente de extracción de oxima presente en la fase orgánica. El documento US4104359 divulga el uso de una mezcla de reacción sólido-líquido en un proceso para regenerar un componente activo de un agente de extracción orgánico. Enseña que el ácido sulfónico orgánico causa la degradación de un reactivo de α-hidroxioxima en la fase orgánica y que la α-hidroxioxima se puede transformar en oxima nuevamente en una mezcla de reacción sólido-líquido directamente usando una sal de hidroxilamina sólida. El método también puede usarse para β-hidroxioxima, que son cetoximas. Dicha patente menciona que, alternativamente, se puede usar una solución acuosa saturada de hidroxilamina y el proceso se puede realizar, por ejemplo, en una celda de extracción de tipo mezclador-sedimentador. El método hace énfasis en la percolación de la solución de agente de extracción degradada más allá de las cantidades en exceso de sal ácida de hidroxilamina sólida como una técnica para lograr la reacción de regeneración. El método usa solo cantidades en exceso de sal de hidroxilamina en ausencia de un álcali.

El documento US5993757 se relaciona con una mejora en el proceso de extracción de un metal, donde la mejora comprende la transformación en oxima nuevamente del agente de extracción de hidroxioxima descompuesta usando sal de hidroxilamina. En este método, la destilación se empleará más típicamente en la fase orgánica que se recupera del refinado por coalescentes o al eliminarla de los estanques. Además, la reacción de la cetona y el aldehído degradado con hidroxilamina se llevará a cabo en la presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de transferencia de fase.

El documento US5300689 divulga un proceso para la transformación en oxima de compuestos de carbonilo, tales como cetonas y aldehídos por transformación en oxima con hidroxilamina, que incluye procesos de transformación en oxima llevados a cabo en la presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de transferencia de fase ácida, tal como ácido 2-etilhexanoico, y/o la presencia de un catalizador de metal alcalino o alcalinotérreo.

La regeneración del agente de extracción de oxima degradada en la solución orgánica del proceso también se ha divulgado en el documento AU1989044515. Sin embargo, este método emplea una reacción líquido-líquido en presencia de hidróxido de amonio acuoso.

El comportamiento de regeneración de las soluciones orgánicas de proceso tiende a variar de un proceso de extracción por solvente industrial (SX) a otro debido a las diferencias en las propiedades químicas y físicas de las soluciones de proceso y las prácticas operativas, entre otras. En algunos casos, la reacción de regeneración puede realizarse en un período de tiempo más corto, mientras que en otros puede requerir tiempos de residencia relativamente más largos. Existe la necesidad de un proceso económico y efectivo para restaurar el potencial extractivo de la solución de extracción orgánica con base en hidroxioxima utilizada en la recuperación de metales por extracción líquido-líquido.

Breve descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para aliviar las desventajas de la técnica anterior. Los objetos de la invención se logran mediante un método que se caracteriza por lo que se establece en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención describe un método de reacción sólido-líquido para la regeneración de cetoxima degradada y agentes de extracción de aldoxima en soluciones orgánicas de proceso. La invención se relaciona con el método divulgado en el documento US2012/0080382, que se incorpora aquí como referencia. La invención se basa en la idea de usar un sulfato de hidroxilamina sólido (HAS) en lugar de una solución acuosa en un método de dos etapas, en el que se usa una hidroxilamina sólida o su sal en la etapa de reacción (paso a), y la eliminación de los compuestos indeseables generados en la reacción ocurre en la segunda etapa por purificación por adsorción (paso b). La purificación por adsorción es esencial para el tratamiento general de soluciones orgánicas de proceso degradadas.

El método aprovecha la presencia de partículas sólidas finas suspendidas de la mezcla de reacción, facilitando así tasas de reacción más rápidas, especialmente en casos de bajo grado de degradación de agente de extracción o bajas cantidades de degradaciones de agentes de extracción. Restaura la capacidad de carga de metal de la fase orgánica. El método emplea hidroxilamina o una sal del mismo en proporciones casi equivalentes a las cantidades estequiométricas de compuestos de carbonilo (aldehído y cetonas) en la fase orgánica. El método de la invención también utiliza mucha menos sal alcalina que los métodos de la técnica anterior. La relación de sulfato de hidroxilamonio/sal alcalina utilizada en la presente invención ayuda a minimizar la descomposición de la hidroxilamina (base libre) en reacción, especialmente en medios alcalinos.

El método de la invención es adecuado para el tratamiento de agentes de extracción metálicos degradados con oxima en diversas soluciones orgánicas de proceso, tanto en soluciones de agente de extracción de aldehído como de cetoxima. El método también puede usarse para tratar una mezcla de agentes de extracción degradados con oxima. La presente solicitud muestra que el método de la invención es mucho más efectivo que el método líquido-líquido de la técnica anterior para el tratamiento de agentes de extracción de metal degradados con oxima.

El método reduce el consumo de reactivos químicos en la regeneración de agentes de extracción. Considerando el requisito de contenido sólido relativamente bajo en los reactores de regeneración, la capacidad de tratamiento orgánico del presente método es alta. El método también minimiza el consumo de agua, ya que funciona con una mezcla orgánica sólida. El método no requiere instrumentación extensa y, por lo tanto, se puede operar fácilmente.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describirá con mayor detalle mediante realizaciones preferidas con referencia a los dibujos adjuntos [que acompañan], en los que

La Figura 1 es una presentación gráfica del progreso de la reacción de regeneración a temperaturas de 35°C y 60°C. Se trató la solución orgánica del proceso con aproximadamente 1.5% en peso de aldehído degradado.

La Figura 2 es una presentación gráfica del progreso de la reacción de regeneración a temperaturas de 35°C y 60°C. Se trató la solución orgánica del proceso con aproximadamente 2.0% en peso de aldehído degradado.

La Figura 3 es una presentación gráfica del grado de la reacción con el tiempo a 60°C. Se trató una mezcla aldehído/cetona de agentes de extracción degradados con oxima con el método de la invención.

La Figura 4 es una presentación gráfica del progreso de la reacción de regeneración como en la Figura 3, pero realizada de acuerdo con el método líquido-líquido descrito en el documento US20120080382.

Descripción detallada de la invención

La invención se relaciona con un método para tratar una solución de extracción orgánica utilizada en la extracción líquido-líquido, en el que las propiedades de extracción de metal de la solución de extracción orgánica han cambiado químicamente bajo las condiciones del proceso.

La solución de extracción orgánica comprende un reactivo de extracción y un solvente de hidrocarburo, por lo que el componente de unión a metales activo del reactivo de extracción es un derivado de hidroxioxima, cuyo grupo oxima es ya sea una estructura aldoxima o cetoxima. Además de estos, la solución de extracción orgánica puede comprender un agente modificador orgánico que pertenece a al menos uno de los grupos: alcohol, fenol, éster, diéster, éter, diéter, cetona, amida o nitrilo.

Con el fin de regenerar las propiedades de extracción física y metálica de la solución de extracción esencialmente al nivel original, el tratamiento de regeneración de dos etapas de la solución de extracción comprende los pasos de (a) poner en contacto la solución de extracción orgánica con una hidroxilamina o sal humedecida del mismo en su forma sólida en la presencia de pequeñas cantidades de sal alcalina sólida y, posteriormente, eliminar las partículas sólidas de la solución de extracción orgánica, y (b) purificar la solución de extracción orgánica mediante purificación por adsorción poniendo dicha solución de extracción orgánica en contacto con un material de adsorción en forma sólida. En el primer paso, se transforman en oximas nuevamente los aldehídos y/o cetonas formados en la solución de extracción en las condiciones del proceso. El segundo paso permite la purificación de la solución de extracción de los compuestos de sustancias nocivas generadas en la etapa de reacción y, por lo tanto, facilita la sedimentación o separación más rápida de las fases acuosa y orgánica.

El reactivo de transformación nuevamente en oxima es hidroxilamina sólida, más preferiblemente sulfato de hidroxilamina, es decir, sulfato de hidroxilamonio $(\text{H}_2\text{NOH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Generalmente está disponible comercialmente en forma sólida. La cantidad de hidroxilamina o su sal ácida utilizada en la etapa de reacción es casi equivalente a las cantidades estequiométricas de aldehído y/o cetona formadas en la solución de extracción. En el presente método no se usa catalizador de transferencia de fase para acelerar la reacción ni hay destilación antes del tratamiento con hidroxilamina como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5,993,757, pero en cambio la eliminación de impurezas tiene lugar después de la etapa de reacción mediante purificación por adsorción.

El reactivo de transformación nuevamente en oxima se usa en la presencia de pequeñas cantidades de sal alcalina, tal como un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino terreo, un carbonato de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino terreo o amoníaco. Lo más preferiblemente, la sal alcalina sólida es carbonato de sodio (ceniza de soda). La adición de pequeñas cantidades de sal alcalina proporciona suficiente base libre para la reacción de transformación en oxima nuevamente al mismo tiempo que minimiza la descomposición de la hidroxilamina, especialmente a altas temperaturas de reacción. Es preferible una cantidad estequiométrica de sal alcalina, o una cantidad ligeramente inferior a la cantidad estequiométrica, con el fin de mantener el pH de la solución de extracción orgánica justo por debajo del valor neutro. La relación de masa de HAS/ceniza de soda está preferiblemente en el intervalo de 1,4: 1-3:1. Técnicamente, una relación de masa de 1.5:1 es aún más preferible para muchos casos orgánicos del proceso. Esto es suficiente para neutralizar la mayor parte del ácido en la sal de hidroxilamina. Básicamente no hay necesidad de un exceso de carbonato. Se puede aplicar un valor más alto de relación HAS/ceniza de soda que está al menos dentro del intervalo de 3:1, especialmente cuando se requieren temperaturas de reacción de transformación en oxima más altas (por ejemplo, 60-90°C) para una cetona. Esto ayuda a minimizar la descomposición de la hidroxilamina (base libre) que reacciona, especialmente en medios alcalinos.

La temperatura de la reacción puede variar preferiblemente de 35-70°C dependiendo de la condición del proceso orgánico y si el agente de extracción degradado es un aldehído o una cetona. Un aldehído se transforma en oxima preferiblemente a temperaturas de 35-45°C, para una cetona una temperatura de 60-70°C es más preferible. Típicamente, el tiempo de residencia requerido en los reactores de regeneración es inferior a una hora. El tiempo de reacción puede ser inferior a 6 minutos como mínimo, pero típicamente está entre 10-90 min. Para la mayoría de las soluciones orgánicas de proceso, el tiempo de residencia es de 2-4 h como máximo.

El proceso de regeneración se puede operar como un lote en reactores por lotes agitados o en una operación de flujo continuo usando reactores en agitación continuos. La etapa de reacción y la etapa de adsorción pueden tener lugar ya sea como una operación por lotes o una operación continua o una combinación de ellas. En los reactores de regeneración, el material orgánico estéril de un proceso de extracción por solvente (SX) que contiene agente de

extracción de oxima degradada se hace reaccionar con sulfato de hidroxilamonio (HAS) humedecido en su forma sólida en la presencia de pequeñas cantidades de sal alcalina sólida. La mezcla orgánica sólida se agita vigorosamente y las partículas sólidas se dispersan en el voluminoso de la fase orgánica. Luego se agrega una cantidad limitada de agua para humedecer los sólidos de HAS/carbonato de sodio para ayudar a neutralizar el HAS con sal alcalina. La relación de masa de HAS/agua es de 3 a 10. Una relación de masa preferible es de 5 a 7.

El presente método, como el método relacionado de la técnica anterior divulgado en el documento US2012/0080382 A1, es una reacción líquido-líquido de dos fases, por lo que la reacción requiere una mezcla continua y efectiva de la dispersión formada de las soluciones. En la presente invención, las partículas sólidas finas suspendidas de la mezcla de reacción facilitan tasas de reacción más rápidas en comparación con el método de la técnica anterior. Se agrega agua a la mezcla de reacción solo para una humectación mínima de partículas sólidas.

Después de la reacción de transformación en oxima nuevamente, la solución de extracción orgánica se envía a un decantador o filtro para eliminar cualquier partícula sólida. Los sólidos eliminados son principalmente sulfato de sodio y se pueden descargar directamente al área de tratamiento de residuos del proceso SX. Sin embargo, alternativamente, después de la reacción de transformación en oxima nuevamente, la solución de extracción orgánica puede lavarse primero con una solución acuosa a un pH deseable de 2-5 y una temperatura de aproximadamente 25-40°C. El lavado puede llevarse a cabo utilizando una unidad de mezclador-sedimentador de una etapa o solo con un mezclador y las fases se separan con el uso de una centrifuga o decantador. La etapa de lavado es beneficiosa para un proceso continuo para el reciclaje de cualquier hidroxilamina y también puede servir como una ruta de salida para la sal de sulfato de sodio de los reactores de regeneración.

La solución de extracción orgánica transformada en oxima nuevamente se envía luego a una etapa de purificación por adsorción como se describe en el documento US2012/0080382 A1. En esta etapa, la solución de extracción se purifica de los productos secundarios generados en la reacción de hidroxilamina por medio de un material adsorbente sólido y molido. Preferiblemente, el material adsorbente está finamente molido. El material de adsorción también se puede alimentar a la etapa de adsorción en forma de polvo, esférica o fibra. El material de adsorción en forma sólida es preferiblemente al menos uno de los siguientes: bentonita, diatomita, silicato de aluminio, óxido metálico, carbono activado, adsorbente polimérico o resina de intercambio iónico polimérico. El propósito del adsorbente es eliminar los compuestos no deseados de la fase de solución sobre la superficie del material de adsorción.

La purificación por adsorción puede implementarse ya sea en el mismo reactor que la etapa de reacción o en otro recipiente de reactor separado después de ella. La mezcla en la etapa de adsorción también debería ser efectiva, porque, por ejemplo, la bentonita forma una suspensión viscosa hasta cierto grado con la fase de extracción. La proporción de adsorbente en la suspensión está entre 0.01 y 10% en peso, preferiblemente al menos entre 0.5 y 3% en peso. Posteriormente, el adsorbente se separa de la solución de extracción orgánica, por ejemplo, mediante sedimentación, filtración o centrifugación, y la solución de extracción tratada puede devolverse al proceso de recuperación de metal. Cabe señalar que la purificación por adsorción es crítica en el tratamiento general de la solución orgánica de proceso degradada con el fin de eliminar las impurezas activas en la superficie que afectan el asentamiento de las fases. Las fases acuosa y orgánica se asientan o se separan entre sí mucho más rápido que las soluciones que no han sido sometidas a purificación por adsorción.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este caso ilustra mediante experimentos de laboratorio el rendimiento del método de regeneración en el tratamiento de soluciones orgánicas con bajas cantidades de agente de extracción degradado y analiza el efecto de la temperatura. El ejemplo también destaca el rendimiento de la etapa de purificación por adsorción. Para la prueba de transformación en oxima nuevamente, una porción de la solución orgánica del proceso que contenía un aldehído degradado, 5-nonilsalicilaldehído, equivalente al 1.5% en peso del peso de material orgánico total y correspondiente a un grado de degradación de agente de extracción del 14%, se despojó primero con 180 g/L H_2SO_4 para eliminar impurezas metálicas. Luego, se midieron 472 mL de material orgánico despojado en un reactor de vidrio de laboratorio por lotes de un litro y la temperatura de material orgánico se elevó a 35°C. Se añadieron 16.5 g de HAS seguido de 3 g de agua destilada. La mezcla se agitó suavemente mientras se introducían 5.3 g de ceniza de soda en el reactor. Después de la adición de Na_2CO_3 , los contenidos se agitaron vigorosamente (aproximadamente 750 rpm) y el experimento se dejó correr durante 2 h mientras se tomaban muestras a diferentes intervalos de tiempo. Las muestras fueron filtradas y analizadas para determinar la relación aldehído/oxima en un cromatógrafo de gases. El voluminoso de material orgánico transformado en oxima nuevamente se recuperó en un matraz de vidrio y se lavó inmediatamente con una solución acuosa acidificada (pH 2) a 40°C, con una relación de fase orgánica/acuosa de 1 durante 3 minutos. Las fases se separan luego usando embudos de separación y se filtran orgánicamente a través de papeles de filtro hidrófobos. El material orgánico final se analizó en un cromatógrafo de gases para determinar la relación aldehído/oxima y también se probó la carga de cobre frente a la solución orgánica del proceso original. Se repitió una prueba paralela a una temperatura de reacción de 60°C bajo condiciones similares. Los resultados de la transformación en oxima nuevamente se muestran en la Figura 1.

El material orgánico después de la transformación en oxima nuevamente se sometió al paso de purificación por adsorción. La purificación de la solución de agente de extracción transformado en oxima nuevamente se realizó de la siguiente manera: se pusieron 450 ml de solución orgánica en un reactor de vidrio de laboratorio de un litro a temperatura ambiente seguido de la adición de 4.5 g de adsorbente de bentonita seco. Los contenidos se mezclaron suavemente durante media hora. Después de lo cual, el material orgánico se decantó y se filtró para eliminar cualquier sólido suspendido. Luego, se examinó la prueba de desconexión de la fase de extracción de cobre en continuidad de material orgánico y la prueba de capacidad de carga de cobre a temperatura ambiente, tanto para la solución orgánica tratada con bentonita como la solución orgánica de proceso original. Los resultados se dan en la Tabla I.

La Figura 1 presenta el progreso de la reacción de transformación en oxima. A pesar del hecho de que la cantidad de agente de extracción degradado en la fase orgánica fue relativamente baja, la reacción de transformación en oxima nuevamente progresó de manera constante hasta su finalización. Se puede observar que incluso a una temperatura más baja (35°C), la reacción se completó (100%) después de 2 h. La rata de reacción fue más rápida con el aumento de la temperatura. Se logró una conversión de reacción superior al 85% en aproximadamente 30 minutos a 60°C y se completó la conversión en una hora.

Se puede observar en la Tabla I que la capacidad de carga de cobre de la fase orgánica aumentó después de las pruebas de transformación en oxima de 2 h. La desconexión después de la transformación en oxima nuevamente es bastante lenta, pero se puede ver que las impurezas formadas durante el reactivo se eliminaron de manera efectiva mediante el tratamiento de purificación por adsorción y se mejoró la rata de desconexión. Por lo tanto, los resultados generales afirman la importancia de las etapas de transformación en oxima nuevamente y de purificación por adsorción en la regeneración de la solución de agente de extracción degradada mientras se usa este método de proceso.

Tabla I. Capacidad de carga de cobre y tiempos de desconexión de la fase de extracción

Detalles de la muestra	Cargas de cobre, g/L		Tiempo de desconexión de fase, s	
	Temp. de trans. en oxima nuevamente		Temp. de trans. en oxima nuevamente	
	35°C	60°C	35°C	60°C
Proceso orgánico	9.4	9.3	69	95
Material orgánico transformado en oxima nuevamente	10.7	12.3	>200	>200
Bentonita tratada con material orgánico transformado en oxima nuevamente	11.1	11.6	40	53

Ejemplo 2

El segundo ejemplo continúa enfatizando la efectividad del método de tratamiento en la recuperación de agente de extracción degradado, 5-nonilsalicilaldoxima, a partir de soluciones de agentes de extracción orgánicos de proceso relativamente diluido. El material orgánico industrial probado contenía aproximadamente 2.0% en peso de aldehído degradado que representa un grado de degradación de agente de extracción del 17%. El material orgánico primero se despojó por completo con 180 g/L de H₂SO₄ para eliminar las impurezas metálicas. La reacción de transformación en oxima nuevamente se realizó como se describe en el Ejemplo 1. También se realizaron nuevamente dos pruebas paralelas a 35°C y 60°C.

La Figura 2 muestra el rendimiento del método de transformación en oxima nuevamente a 35°C y 60°C. Aquí se ve que la rata de reacción fue relativamente comparable a la dada en el Ejemplo 1. Se puede ver nuevamente que la reacción continuó de manera constante hasta su finalización, con la temperatura más alta proporcionando una rata de reacción más rápida. La conversión de reacción alcanzó más del 90% en media hora a 60°C y se completó en una hora.

De manera similar al Ejemplo 1, se investigó el rendimiento de la etapa de purificación por adsorción usando los mismos métodos experimentales y analíticos que se describen en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla II donde se puede observar que la carga de cobre del proceso orgánico mejoró significativamente después de 2 h de transformación en oxima nuevamente. Además, las propiedades de separación de fases orgánicas bajo condiciones de extracción por solvente de cobre se mantuvieron después del tratamiento de adsorción.

Tabla II. Capacidad de carga de cobre y tiempos de desconexión de la fase de extracción

Detalles de la muestra	Cargas de cobre, g/L		Tiempo de desconexión de fase, s	
	Temp. de trans. en oxima nuevamente	Temp. de trans. en oxima nuevamente	Temp. de trans. en oxima nuevamente	Temp. de trans. en oxima nuevamente
	35°C	60°C	35°C	60°C
Proceso orgánico	10.6	10.4	103	89
Material orgánico transformado en oxima nuevamente	13.0	13.2	>200	>200
Bentonita tratada con material orgánico transformado en oxima nuevamente	12.8	13.1	57	48

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra que el método de transformación en oxima nuevamente se puede aplicar al agente de extracción de cetoxima degradado en la solución orgánica del proceso. El proceso orgánico probado contenía aproximadamente 4.0% en peso de 2-hidroxi-5-nonil acetofenona, lo que representa un grado de degradación del agente de extracción de aproximadamente 20%. El material orgánico se lavó primero con 180 g/L de H₂SO₄ antes de la transformación en oxima del agente de extracción degradado. La transformación en oxima nuevamente del agente de extracción degradado se realizó en un reactor por lotes de 1 litro con un volumen de material orgánico total de 300 ml tratado en un solo experimento. La temperatura de la solución orgánica se ajustó primero a 60°C mientras estaba dentro del reactor por lotes.

La adición de reactivos se realizó de la siguiente manera: se añadieron 83.7 g de sulfato de hidroxilamina (HAS) a la solución orgánica, seguido de 15 g de H₂O destilada y, finalmente, la adición intermitente de 60 g de ceniza de soda mientras se mezclaba suavemente la mezcla orgánica. Después de la adición completa de reactivos a la solución orgánica, los contenidos se agitaron vigorosamente a 750 rpm y la prueba se dejó correr durante 4 h. Posteriormente, se separó material orgánico de la mezcla de reacción por decantación y luego se lavó con solución de agua acidificada de pH 2 a 40°C, con una relación de fase de 1 y un tiempo de residencia de 3 minutos. El lavado se realizó dos veces bajo condiciones similares. El material orgánico transformado en oxima nuevamente lavado se filtró y una porción se analizó en un cromatógrafo de gases para observar el grado de la reacción de transformación en oxima nuevamente. También se probó la capacidad de carga de cobre de la fase orgánica de la misma manera que se describe en los ejemplos anteriores.

El grado de la reacción de transformación en oxima nuevamente se da en la Tabla III, junto con la capacidad de carga de cobre correspondiente de las soluciones orgánicas. Se puede observar que la reacción avanzó bastante bien, con más del 98% de conversión alcanzada en 4 h. Además, se puede ver que la capacidad de carga de cobre del material orgánico mejoró enormemente, un reflejo del agente de extracción recuperado después de la transformación en oxima nuevamente. Por lo tanto, se puede justificar que el método también se puede utilizar para tratar el agente de extracción de cetoxima degradado en soluciones orgánicas de proceso.

Tabla III. Progreso de reacción y capacidad de carga de cobre.

Detalles de muestra	Conversión de transformación en oxima, %	Carga de cobre, g/L
Proceso orgánico		13.2
Material orgánico transformado en oxima nuevamente	98.4	17.7

Ejemplo 4

La recuperación del agente de extracción de cetoxima degradado se demostró adicionalmente con el uso de una solución de agente de extracción de cetoxima sintética. Aquí el propósito era lograr una alta conversión de reacción en un período de tiempo más corto. En este caso, se transformó en oxima nuevamente un reactivo de cetoxima comercial auténtico degradado en laboratorio, 2-hidroxi-5-nonil acetofenona. El grado de degradación de la cetoxima fue equivalente al 28% del agente de extracción de oxima original en la solución orgánica recién preparada correspondiente a una concentración de cetona cercana al 6.5% en peso.

Se realizaron pruebas de transformación en oxima nuevamente en un reactor por lotes de 1 litro con un volumen orgánico de 500 mL tratado en cada lote. La temperatura de reacción se mantuvo a 70°C. Los reactivos se añadieron

al material orgánico de la siguiente manera: 45 g de HAS, 29 g de carbonato de sodio y seguidos por 10 g de agua destilada. La mezcla resultante se agitó a 750 rpm durante 1.5 h. En este ejemplo particular, se omitió el paso de lavado después de la transformación en oxima nuevamente. De esta manera, el material orgánico solo se filtró y analizó en un cromatógrafo de gases como se describe en los casos anteriores. La capacidad de carga de cobre se examinó nuevamente realizando una prueba de carga de cobre de manera similar a los ejemplos anteriores.

De acuerdo con la Tabla IV, el rendimiento del método de transformación en oxima nuevamente se reflejó de nuevo por la capacidad de carga de cobre. Además, este ejemplo también mostró que la etapa de lavado propuesta en este método después de la transformación en oxima nuevamente es opcional.

Tabla IV. Progreso de reacción y capacidad de carga de cobre.

Detalles de muestra	Conversión de transformación en oxima, %	Carga de cobre, g/L
Reactivo auténtico		22.3
Reactivo auténtico degradado		16.8
Material orgánico transformado en oxima nuevamente	75.1	23.8

Ejemplo 5

Este ejemplo continúa enfatizando la importancia de este método de transformación en oxima nuevamente en el tratamiento del agente de extracción de cetoxima degradado. La solución orgánica degradada estudiada fue exactamente la misma que en el Ejemplo 4. Las pruebas se realizaron bajo condiciones similares a las descritas en el Ejemplo 4, excepto que la temperatura de reacción se mantuvo a 60°C y el experimento por lotes se realizó durante 2 h. La reacción de transformación en oxima nuevamente se controló con el uso de un cromatógrafo de gases y pruebas de carga de cobre como se discutió en los ejemplos anteriores.

Con el fin de demostrar la importancia del presente método, se realizó una prueba paralela de acuerdo con el método de transformación en oxima nuevamente líquido-líquido anterior descrito en el documento US20120080382. Aproximadamente 472 ml de material orgánico se transformaron en oxima nuevamente en un solo lote a 60°C y una rata de mezcla de 750 rpm. Aquí se extrajeron muestras de dispersión a diferentes intervalos de tiempo, se separaron las fases y se analizó el material orgánico de la misma manera que anteriormente.

La Tabla V muestra el rendimiento de ambas técnicas de transformación en oxima nuevamente. Se puede ver que el método actual fue mucho más efectivo que el método líquido-líquido. Estos resultados recalcan aún más el hecho de que el método propuesto se puede usar para recuperar el agente de extracción de cetoxima degradada en las soluciones de proceso.

Tabla V. Progreso de transformación en oxima nuevamente y capacidad de carga de cobre para reactivo de cetoxima degradado

Detalles de muestra	Conversión de transformación en oxima, %		Carga de cobre, g/L	
	Sólido-Líquido	Líquido-Líquido	Sólido-Líquido	Líquido-Líquido
Reactivo auténtico			22.3	22.3
Reactivo auténtico degradado			16.8	16.8
Material orgánico transformado en oxima nuevamente	57.2	3.3	20.0	17.5

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra que el método también puede usarse para tratar una mezcla de agentes de extracción de oxima degradada, tales como una combinación de 5-nonilsalicilaldoxima degradada y 2-hidroxí-5-nonil acetofenona degradada. Esta mezcla de agente de extracción está comúnmente disponible como un reactivo mezclado auténtico. Para este ejemplo dado, el reactivo comercial original seleccionado contenía ambos agentes de extracción en una proporción relativamente cercana a la unidad. De manera similar al caso anterior, se preparó una solución orgánica fresca y luego se degradó en el laboratorio. La composición total estimada de los agentes de extracción degradados fue de aproximadamente 10% en peso, lo que representó un grado de degradación de casi el 50% del reactivo original (tanto aldoxima como cetoxima) en la fase orgánica. El aldehído contribuyó con la mayor proporción de agente de extracción degradado (equivalente a más del 85% de la aldoxima original). Con respecto a la cetona, el grado de

degradación de cetoxima observado fue aproximadamente del 18%. Esto implica que el material orgánico degradado contenía principalmente aldehído degradado pero con cantidades significativas de un producto de cetona.

La transformación en oxima nuevamente por lotes se realizó en un reactor por lotes de 1 litro con 500 mL de solución orgánica tratada en cada caso. La temperatura de la solución orgánica se elevó a 60°C y los reactivos se agregaron de la siguiente manera: 70 g de HAS, 46 g de carbonato de sodio y, por último, 10 g de agua destilada. El contenido del reactor se agitó a 750 rpm durante un máximo de 2 h a 60°C. Se tomaron muestras de material orgánico a diferentes intervalos de tiempo, se filtraron y analizaron en un cromatógrafo de gases. La Figura 3 ilustra el grado de la reacción con el tiempo. La transformación en oxima nuevamente completa de la aldoxima degradada se logró en media hora. También se obtuvo una recuperación de cetoxima muy alta (> 80%) en un tiempo de residencia de 2 h.

La prueba de transformación en oxima nuevamente también se realizó de acuerdo con el método líquido-líquido descrito en el documento US20120080382. Aquí, se trataron 472 mL de material orgánico en un solo lote durante 2 h a 60°C y se extrajeron muestras de dispersión a diferentes intervalos de tiempo. Las muestras se filtraron a través de papeles de filtro hidrófobos y se analizaron de manera similar a la mencionada anteriormente. Los resultados se muestran en la Figura 4, donde se puede observar que la cetona respondió mal al método de transformación en oxima nuevamente. Al mismo tiempo, se ve nuevamente que también la transformación en oxima nuevamente del agente de extracción de aldoxima degradada fue mucho más lenta que en la Figura 3.

En la Tabla VI, se puede ver claramente que la capacidad de carga de metal de la solución orgánica se restableció después de la transformación en oxima nuevamente con el uso del presente método sólido-líquido. Por otro lado, también se ve que la capacidad total de carga de cobre se redujo al usar el método líquido-líquido que se detalla en el documento US20120080382. Por lo tanto, se puede concluir que el método sólido-líquido propuesto puede tratar tales reactivos de agentes de extracción mixtos degradados en soluciones de proceso.

Tabla VI. Capacidad de carga de cobre

Detalles de muestra	Carga de cobre, g/L	
	Sólido-Líquido	Líquido-líquido
Reactivo auténtico	20.3	20.3
Reactivo auténtico degradado	10.1	10.1
Material orgánico transformado en oxima nuevamente	20.3	19.6

Para una persona experta en la técnica será obvio que, a medida que avanza la tecnología, el concepto inventivo puede implementarse de varias maneras. La invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para regenerar una solución de extracción orgánica con base en hidroxioxima degradada utilizada en la recuperación de metales mediante extracción líquido-líquido, que comprende el paso de (a) poner en contacto la solución de extracción orgánica con una hidroxilamina húmeda o una sal de la misma en su forma sólida en el presencia de una sal alcalina sólida y luego eliminar las partículas sólidas de la solución de extracción orgánica, y (b) purificar la solución de extracción orgánica mediante purificación por adsorción poniendo dicha solución de extracción orgánica en contacto con un material de adsorción en forma sólida,
- en la que el método se realiza sin el uso de un catalizador de transferencia de fase.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el paso (a) la mezcla sólido-orgánica se agita y las partículas sólidas se dispersan en el voluminoso de la fase orgánica.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidroxilamina sólida o la sal de la misma es al menos uno de los siguientes: sulfato de hidroxilamina, haluro de hidroxilamina, fosfato de hidroxilamina o sulfonato de hidroxilamina.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de hidroxilamina usada en el paso (a) es al menos el equivalente de la cantidad total de aldehído y/o cetona formada en la solución de extracción.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal alcalina sólida se selecciona del grupo que consiste en: hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino terreo, carbonato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino terreo y amoniaco.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal alcalina sólida es carbonato de sodio.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas sólidas se eliminan de la solución de extracción orgánica mediante un decantador o filtro.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que después de la reacción de transformación en oxima nuevamente, la solución de extracción orgánica se lava con una solución acuosa antes de la eliminación de las partículas sólidas.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el lavado se realiza a un pH de 2-5 y una temperatura de aproximadamente 25-40 ° C.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el lavado se lleva a cabo usando una unidad de mezclador-sedimentador de una etapa o con solo un mezclador y las fases se separan con el uso de una centrifuga o decantador.
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la hidroxilamina o su sal se recicla después de la etapa de lavado.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de adsorción en forma sólida es al menos uno de los siguientes: bentonita, diatomita, silicato de aluminio, óxido metálico, carbono activado, adsorbente polimérico y resina de intercambio iónico polimérico.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de material de adsorción es 0.01-10% en peso.
14. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de material de adsorción es 0.5-3% en peso.
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de adsorción se separa de la solución de extracción por decantación, filtración o centrifugación.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de adsorción se alimenta a la etapa de adsorción en forma triturada.
17. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de adsorción se alimenta a la etapa de adsorción como polvo, esferas o filamentos.
18. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción y la etapa de adsorción tienen lugar como una operación discontinua.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción y la etapa de adsorción tienen lugar como una operación continua.

5 20. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción tiene lugar como una operación por lotes, pero la etapa de adsorción como una operación continua.

21. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción tiene lugar como una operación continua pero la etapa de adsorción como una operación por lotes.

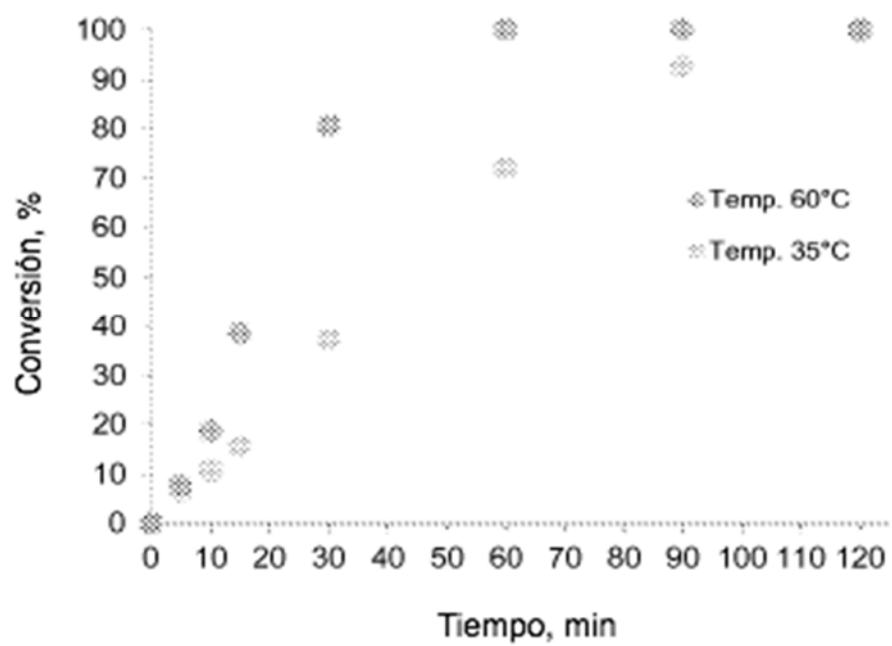


Figura 1

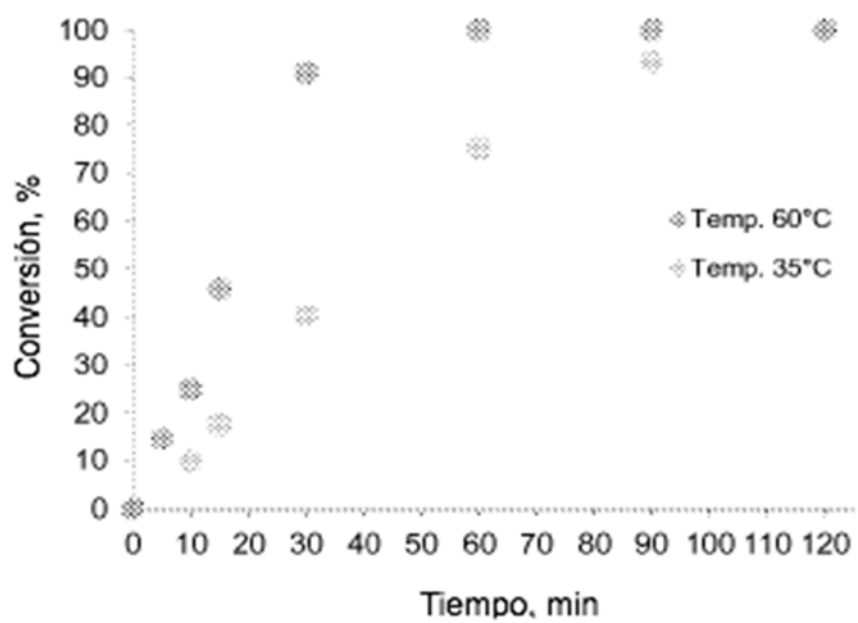


Figura 2

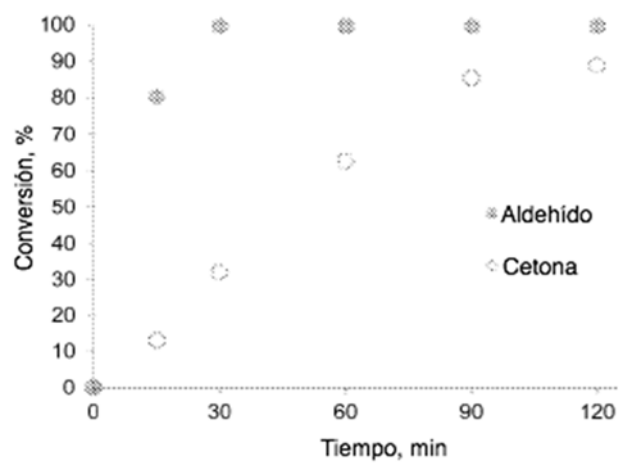


Figura 3

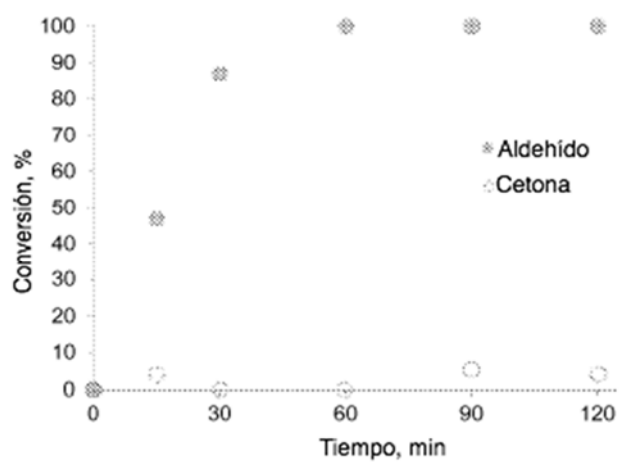


Figura 4