

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 450**

51 Int. Cl.:

G01N 33/20 (2009.01)

G01N 31/02 (2006.01)

G01N 35/08 (2006.01)

B01D 17/00 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2017** **PCT/EP2017/060166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017** **WO17191042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2017** **E 17719626 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024** **EP 3452824**

54 Título: **Método para capturar y/o detectar un componente químico e instalación para implementar el método**

30 Prioridad:

02.05.2016 FR 1653968

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2024

73 Titular/es:

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1
(25.00%)
43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69100 Villeurbanne, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.00%);
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE LYON (25.00%) y
CPE LYON FORMATION CONTINUE ET
RECHERCHE (25.00%)

72 Inventor/es:

LECLAIRE, JULIEN;
POISSON, GUILLAUME;
DE MERIC DE BELLEFON, CLAUDE;
PHILIPPE, RÉGIS;
VANOYE, LAURENT y
SEPTAVAU, JEAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 993 450 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

Método para capturar y/o detectar un componente químico e instalación para implementar el método

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo de los métodos para capturar y/o detectar elementos químicos presentes en una muestra determinada.

10 Este método encuentra especial interés en la prepurificación, refinación o incluso separación de metales denominados "estratégicos", tales como las tierras raras que provienen de minerales o residuos tecnológicos.

La invención se refiere además a una instalación que implementa dicho método.

15 ESTADO ANTERIOR DE LA TÉCNICA

Hoy en día, los metales tales como las tierras raras y incluso los actínidos son objeto de una demanda creciente por parte de las industrias. En efecto, se utilizan ampliamente para numerosas aplicaciones tecnológicas, en particular las más punteras, como baterías e incluso imanes. Por lo tanto, el desarrollo de métodos de reciclaje de estos metales parece ser una meta importante.

A conocimiento del Solicitante, en los últimos años se han desarrollado dos clases de métodos continuos para capturar y separar metales estratégicos.

25 El primero se refiere a un método bifásico de extracción líquido-líquido. Este método se basa en la tecnología de extracción líquido-líquido entre una fase acuosa y un corte petrolero utilizando un tensioactivo sintético. Este método presenta, sin embargo, numerosos inconvenientes, que son:

- 30 - su bajo rendimiento;
- su coste relativamente alto;
- su carácter de gran consumo de energía; y además
- 35 - su fuerte impacto medioambiental.

El segundo se refiere a un método que se basa en la tecnología de cromatografía de afinidad. Un soporte sólido se injerta químicamente mediante una molécula selectora y el soporte sólido se determina según la naturaleza de los metales a separar. Los metales son adsorbidos selectivamente sobre el soporte sólido en función de la naturaleza de su injerto. La separación se lleva a cabo mediante hidrólisis utilizando una disolución fuertemente salina, ácida o básica. Este método, aunque eficaz, es muy caro y requiere la implementación de efluentes agresivos.

45 El documento WO 2014/188115 describe un método adecuado para la detección, la captura y/o la liberación selectiva de elementos químicos seleccionados entre metales pobres, alcalinos, alcalinotérreos, actínidos y tierras raras. Este método implementa un conjunto molecular formado por al menos una amina, y al menos un aldehído y/o una imina y/o CO₂, o un aducto formado por la puesta en contacto de una amina y de CO₂, y al menos uno de estos elementos químicos. Al final de este método se recupera un precipitado a partir del cual se puede recuperar el metal. Aunque este método presenta ventajas innegables desde el punto de vista económico, sigue siendo deseable optimizarlo para poder implementarlo a escala industrial.

50 SUMARIO DE LA INVENCION

El problema que pretende resolver la invención es, por lo tanto, desarrollar un método industrial para capturar y/o detectar los metales denominados estratégicos, de tipo tierras raras y actínidos, a partir de una muestra.

55 Para resolver este problema, la invención propone un método en el que los reactivos orgánicos y los metales antes mencionados se ponen en contacto en condiciones particulares generando un flujo segmentado que permite la captura continua de los metales, y también se optimiza la eventual etapa posterior de liberación.

60 Tal método tiene mayor productividad (con el mismo grado de pureza) y eventualmente una mejor selectividad que el método discontinuo antes mencionado, permitiendo así su uso a escala industrial.

La invención se refiere así a un método para capturar y/o detectar al menos un elemento químico en una muestra, que comprende las siguientes etapas:

- 65 a) preparar una fase líquida L que comprende al menos:

- una amina;
- una muestra que comprende al menos un elemento químico escogido del grupo que comprende metales pobres, alcalinotérreos, actínidos, tierras raras, metales de transición, y sus combinaciones;
- eventualmente un disolvente;

b) poner en contacto la fase líquida L con una fase gaseosa G que comprende un gas escogido de CO₂, COS y CS₂, en condiciones que dan lugar a la formación de un flujo segmentado, para formar una tercera fase que concentra dicho elemento químico, denominada "fase concentrada", en suspensión en una disolución madre;

c) separar la fase concentrada de la disolución madre.

La invención también tiene por objeto el uso del método anterior para separar elementos químicos diferentes o para detectar la presencia o no de elementos químicos dentro de una muestra.

También tiene por objeto una instalación para implementar el método anterior, que comprende:

- una unidad de almacenamiento de una fase líquida L que comprende al menos:
 - una amina;
 - una muestra que comprende al menos un elemento químico escogido entre los metales pobres, alcalinotérreos, actínidos, tierras raras, metales de transición, y sus combinaciones;
 - eventualmente un disolvente;
- una unidad de almacenamiento de una fase gaseosa G que comprende ventajosamente CO₂,
- una unidad de reacción alimentada por dos entradas, respectivamente una entrada de fase líquida L desde la unidad de almacenamiento de fase líquida L, y una entrada de fase gaseosa G desde la unidad de almacenamiento de fase gaseosa G, comprendiendo la unidad de reacción un micromezclador, constituido de una cámara de micromezclado y de segmentación, conectada a un conducto tubular a la salida del micromezclador,
- un medio para alimentar en continuo la fase líquida L de la unidad de reacción,
- un medio para alimentar en continuo la fase gaseosa G de la unidad de reacción,
- un medio de separación conectado a la salida del conducto tubular.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa dos flujos segmentados, respectivamente del tipo bifásico y del tipo trifásico.

La Figura 2 ilustra un equipo utilizado para implementar el método según la invención.

Las Figuras 3A y 3B muestran respectivamente la selectividad de captura obtenida según la invención, y la selectividad global del método según la invención, después de que la fase concentrada se haya sometido o no a uno o más ciclos de lavado utilizando diferentes disoluciones de lavado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El método según la invención comprende una etapa de captura en continuo de un elemento químico, que se caracteriza por la formación de un flujo segmentado.

El flujo segmentado o flujo de TAYLOR es bien conocido y se describe precisamente en los documentos Taylor, G. Journal Of Fluid Mechanics Volume: 10 Issue: 2 (1961-01-01) p. 161-165.) o también Kreutzer, M. T., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Heiszwolf, J.J., Chem. Eng. Sci., 60, 5895-5916, 2005. Su aplicación para la producción de un sólido también se describe en la patente US-6.458.335.

Se trata de un tipo particular de flujo pistón, en el que al menos dos fases fluidas no miscibles se ponen en contacto en condiciones que permiten generar un flujo constituido por segmentos constituidos por la mezcla de reactivos

contenida en la primera fase fluida, generalmente un líquido, separados entre si por segmentos constituidos por otras fases fluidas, en particular gaseosas. Estos diferentes segmentos ocupan la casi totalidad de la sección recta del conducto por el que fluyen y se suceden de manera regular, como se ilustra en la Figura 1 que muestra respectivamente un flujo bifásico y un flujo trifásico.

El experto en la técnica sabe ajustar la sección del conducto, su diámetro hidráulico, el dispositivo de inyección de fluidos y el intervalo de caudales volumétricos de las diferentes fases para obtener este tipo de flujo.

Tal flujo segmentado puede permitir en particular la producción de polvo de forma continua. En el caso particular de la presente invención, se ponen en contacto dos fases fluidas no miscibles, y la segunda fase fluida, que es gaseosa, tiene la particularidad de reaccionar con los reactivos presentes en la primera fase fluida, que es líquida, para formar el polvo esperado.

El procedimiento según la invención utiliza así tres fases no miscibles: una fase líquida L y una fase gaseosa G destinadas a formar una fase concentrada sólida.

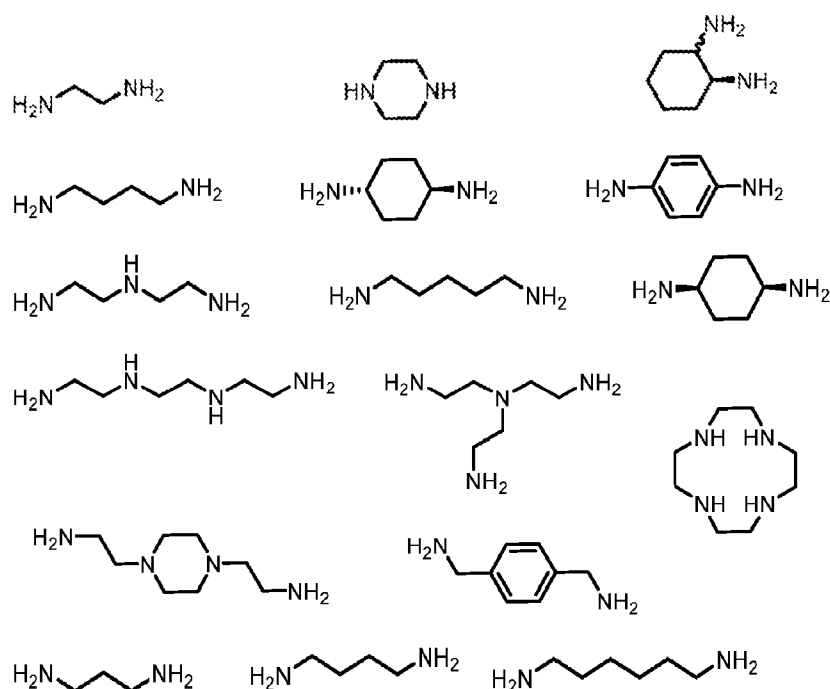
Más precisamente, la fase líquida L comprende al menos:

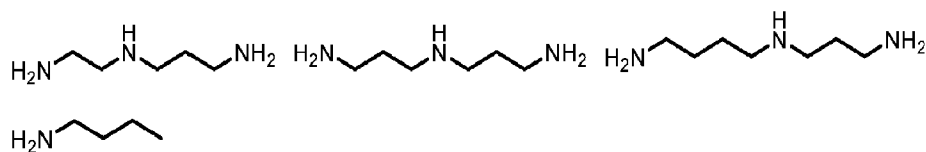
- una amina;
- un elemento químico que debe separarse cualquiera que sea la forma en que se introduzca;
- eventualmente un disolvente.

Una amina según la invención es un compuesto que comprende al menos una, preferiblemente dos o tres funciones amina primaria o secundaria, y eventualmente al menos una función amina terciaria. La amina según la invención puede ser de fórmula general R²-NH-R³, en la que R² se escoge de los grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, y grupos aromáticos cuya cadena hidrocarbonada está eventualmente interrumpida por al menos un heteroátomo escogido de N, O y S, y eventualmente sustituida por al menos un sustituyente, sustituyente que preferentemente no comprende un aldehído; R³ se escoge de un átomo de hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, y grupos aromáticos cuya cadena hidrocarbonada está eventualmente interrumpida por al menos un heteroátomo escogido de N, O y S, y eventualmente sustituida por al menos un sustituyente. Preferiblemente, los sustituyentes no comprenden independientemente un aldehído.

Ventajosamente, la amina comprende al menos dos funciones amina, preferiblemente al menos tres, o incluso al menos cuatro o al menos cinco funciones amina. En particular, la amina es tal que R3 es un átomo de hidrógeno y R2 es un grupo alquilo cuya cadena hidrocarbonada está interrumpida por al menos un átomo de nitrógeno.

Preferiblemente, una amina según la invención se escoge de los compuestos siguientes:





- 5 En una realización preferida, la amina se escoge de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tris-(2-aminoetil)amina. Se prefiere particularmente dietilentriamina (DETA) para su uso en la presente invención.

10 Aunque en el método según la invención se pueden utilizar varias de las aminas descritas anteriormente, se prefiere que sólo se utilice una amina. La expresión "una amina" o "la amina" utilizada en esta descripción debe entenderse que significa "una o más aminas".

La muestra sobre la que se implementa el método de detección y/o captura según la invención puede ser cualquier tipo de muestra capaz de comprender uno o más elementos químicos. Puede tratarse de una muestra de cualquier origen.

15 Esta muestra puede estar en forma líquida o incluso sólida. En la hipótesis de una muestra sólida, que contiene en particular una o varias sales metálicas, ésta se transforma en estado líquido por solubilización, bien aguas arriba del método según la invención, bien durante la formación de la fase líquida L utilizada según la invención.

20 Según la invención, el elemento químico se escoge del grupo que comprende los metales pobres, los alcalinotérreos, los actínidos, las tierras raras y los metales de transición.

25 En el contexto de la presente invención, los metales pobres designan los elementos metálicos del bloque p de la tabla periódica. El grupo de metales pobres incluye Aluminio ¹³Al, Galio ³¹Ga, Indio ⁴⁹In, Estaño ⁵⁰Sn, Talio ⁸¹Tl, Plomo ⁸²Pb, Bismuto ⁸³Bi, Polonio ⁸⁴Po y Flerovio ¹¹⁴Fl.

30 En el contexto de la presente invención, los alcalinotérreos designan los elementos de la segunda columna de la tabla periódica. El grupo de alcalinotérreos incluye berilio ⁴Be, magnesio ¹²Mg, calcio ²⁰Ca, estroncio ³⁸Sr, bario ⁵⁶Ba y radio ⁸⁸Ra.

En el contexto de la presente invención, los actínidos designan actinio ⁸⁹Ac, torio ⁹⁰Th, protactinio ⁹¹Pa, uranio ⁹²U, neptunio ⁹³Np, plutonio ⁹⁴Pu, americio ⁹⁵Am, curio ⁹⁶Cm, berkelio ⁹⁷Bk, californio ⁹⁸Cf, einstenio ⁹⁹Es, fermio ¹⁰⁰Fm, mendelevio ¹⁰¹Md, nobelio ¹⁰²No, y lawrencio ¹⁰³Lr.

35 En el contexto de la presente invención, las tierras raras designan escandio ²¹Sc, itrio ³⁹Y y los quince lantánidos. Los lantánidos designan lantano ⁵⁷La, cerio ⁵⁸Ce, praseodimio ⁵⁹Pr, neodimio ⁶⁰Nd, prometio ⁶¹Pm, samario ⁶²Sm, europio ⁶³Eu, gadolinio ⁶⁴Gd, terbio ⁶⁵Tb, disprosio ⁶⁶Dy, holmio ⁶⁷Ho, erbio ⁶⁸Er, tulio ⁶⁹Tm, iterbio ⁷⁰Yb y lutecio ⁷¹Lu.

40 En el contexto de la presente invención, los metales de transición designan los elementos del bloque d. Se trata de los 38 elementos de los períodos 4 al 7 y de los grupos 3 al 12 excepto lutecio ⁷¹Lu y lawrencio ¹⁰³Lr.

En la práctica, la muestra puede, según las aplicaciones, estar compuesta por un único elemento químico, por una pluralidad de elementos químicos de la misma naturaleza o incluso por una combinación de elementos químicos de diferente naturaleza.

45 Según una realización particular, la muestra está ventajosamente compuesta por elementos químicos seleccionados entre los metales del bloque f (lantánidos y actínidos) y los metales del bloque d, y sus combinaciones.

50 En una realización particular, la muestra contiene exclusivamente elementos químicos que pertenecen al bloque f. A título de ejemplo, la muestra contiene dos elementos químicos que pertenecen al bloque f, a saber, praseodimio y neodimio o lantano y disprosio.

55 En otra realización, la muestra contiene exclusivamente al menos un elemento químico que pertenece al bloque f, tal como samario (Sm), neodimio (Nd), lantano (La), disprosio (Dy), itrio (Y) y al menos un elemento químico que pertenece al bloque d, tal como el cobalto (Co), el hierro (Fe) y el níquel (Ni).

60 El elemento químico se encuentra generalmente en forma de óxido, carbonato o fosfato metálico, o incluso de metal con grado de oxidación cero, en la muestra utilizada según la invención. En este caso, primero debe convertirse en sal soluble en agua o disolventes orgánicos. Esta sal tiene la fórmula Mⁿ⁺Xⁿ⁻ en la que M es el metal considerado y Xⁿ⁻ puede ser cualquier anión de naturaleza orgánica o inorgánica. Esta sal puede formarse *in situ* en la fase líquida L cuando ésta contiene, además del elemento químico, un ácido de fórmula H_nX. Se podrá así, por ejemplo, incluir en la fase líquida L un ácido orgánico, tal como ácido trifluoroacético, nítrico o clorhídrico, para formar *in situ* una sal de trifluoroacetato, nitrato o cloro del elemento químico, respectivamente.

Ventajosamente, el método se lleva a cabo en presencia de disolvente. En efecto, se observó que la dilución de la mezcla de reacción permitió mejorar la selectividad del método, es decir la eficacia de la separación de metales. El disolvente puede ser orgánico o acuoso. Ventajosamente, se trata de un disolvente escogido del grupo que comprende agua, metanol, etanol, bioetanol, acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), nitrometano y combinaciones de los mismos.

Aunque en el método según la invención se pueden utilizar varios de los disolventes descritos anteriormente, se prefiere utilizar sólo un disolvente. La expresión "un disolvente" o "el disolvente" utilizada en esta descripción debe entenderse como que significa "uno o más disolventes".

La fase líquida L está preferentemente constituida únicamente de amina, de la muestra que contiene al menos un elemento químico y eventualmente del disolvente y/o de un ácido.

En lo que se refiere a la fase gaseosa G, ésta contiene o está constituida por CO₂ o en una variante CS₂ o COS.

Antes de poner en contacto las fases gaseosa G y líquida L:

- en la fase líquida L:

- la concentración molar de amina puede estar comprendida entre 10⁻³ y 20 mol/l, ventajosamente comprendida entre 10⁻² y 2 mol/l;

- la concentración molar del elemento químico puede estar comprendida entre 10⁻⁵ y 7 mol/l, ventajosamente comprendida entre 5,10⁻⁵ y 0,67 mol/l;

- y/o en la fase gaseosa G:

- la presión parcial del gas, ventajosamente CO₂, puede estar comprendida entre 0,1 bar y la presión crítica a la temperatura de trabajo T, ventajosamente comprendida entre 0,1 y 10 bar.

Durante la etapa de poner en contacto la fase líquida L con la fase gaseosa G, por ejemplo inyectando la fase gaseosa G en la fase líquida L, la temperatura está generalmente comprendida entre -78 y 150 °C, ventajosamente comprendida entre -20 y 50 °C. Preferiblemente, la etapa de inyectar la fase gaseosa G se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, 25 ± 5 °C.

Se prefiere en esta invención que la amina esté en exceso molar con respecto al metal, preferiblemente la relación molar amina/metal esté comprendida entre 2:1 y 96:1, más preferiblemente entre 2:1 y 20:1, por ejemplo entre 10:1 y 15:1. Además, la relación molar del CO₂ a amina está generalmente comprendida entre 0,1:1 y 2:1, y preferiblemente es de 0,3:1 a 0,5:1.

En el resto de la descripción y en las reivindicaciones, se designa mediante la expresión "velocidad superficial de flujo de la fase i o "V_{s,i}", la relación entre el caudal volumétrico Q_i de la fase i y la sección S del reactor, pudiendo i ser una fase líquida L o una fase gaseosa G.

Así, el método se implementa ventajosamente bajo las siguientes condiciones:

- la velocidad superficial de flujo de la fase líquida L, V_{s,L} está comprendida entre 1 µm/s y 10 m/s, ventajosamente comprendida entre 100 µm/s y 1 m/s;

- la velocidad superficial del flujo de la fase gaseosa G, V_{s,G}, está comprendida entre 1 µm/s y 10 m/s, ventajosamente comprendida entre 100 µm/s y 1 m/s.

La fase concentrada que se forma puede estar en forma líquida o preferentemente en forma de polvo. Contiene un complejo químico formado por el elemento químico, la amina y el gas reactivo (CO₂, COS o CS₂). En la práctica, se prefiere que el elemento químico a separar se una con uno o más aductos obtenidos *in situ* entre la amina y el gas reactivo por coordinación.

Más preferiblemente, cuando el gas reactivo es CO₂, el sólido formado es un complejo metálico de carbamato de amina. Este sólido contiene sustancialmente la totalidad del CO₂ implementado y parte de la amina utilizada (por ejemplo en una relación CO₂/amina de 2:1), estando la otra parte de la amina en fase líquida con una cantidad mínima o nula de CO₂ y con el o los metales que tienen una constante de asociación menor con el aducto de amina y de CO₂ que el metal complejoado.

En esta fase, el método según la invención puede incluir eventualmente una etapa intermedia b') de recocción, que consiste en calentar, por ejemplo a 50-60 °C, el sólido para disolverlo parcial o completamente y reprecipitarlo. Esta etapa permite aumentar la selectividad del método.

- 5 La etapa c) de separación permite entonces aislar la fase concentrada (generalmente el sólido). La separación de la fase concentrada puede llevarse a cabo de forma continua o bien discontinua.

10 La disolución madre que contiene el disolvente cuando está presente, la amina que no ha reaccionado y/o los metales no capturados y eventualmente el gas se puede recuperar parcial o completamente y ser reinyectada aguas arriba del método, antes de la etapa b). La disolución madre puede, en una variante, ser tratada para recuperar los metales que contiene.

15 De manera general, la etapa de separación se puede llevar a cabo mediante técnicas conocidas por el experto en la técnica. Se puede llevar a cabo ventajosamente mediante decantación, filtración, tamizado, centrifugación, evaporación y/o destilación. En el caso en el que la fase concentrada es líquida, la separación también se puede llevar a cabo mediante procesos basados en el uso de fuerzas capilares. El experto en la técnica sabrá cómo adaptar los parámetros de la etapa de separación de manera a obtener una separación óptima. En el caso, por ejemplo, de la separación por filtración, el experto en la técnica sabe determinar la naturaleza del filtro y/o el tamaño de los poros. Asimismo, en el caso de una separación por centrifugación, el experto en la técnica sabrá determinar los parámetros tales como la velocidad de centrifugación a fin de obtener el resultado deseado.

25 Después de la etapa de separación, es posible entonces llevar a cabo una etapa adicional de liberación, o etapa d), de los elementos químicos presentes en la fase concentrada. Esta etapa se puede implementar de forma continua o no. Consiste en destruir la fase concentrada por disociación química, de manera a reformar las especies químicas que originalmente contribuyeron a su formación y que eventualmente se busca reutilizar reintroduciéndolas en la etapa b). En otras palabras, la etapa de liberación permite recuperar la amina, el elemento químico y eventualmente el CO₂ o sus derivados en determinados casos. El término "derivados" designa un derivado químico de la amina, a partir del cual el experto en la técnica sabe cómo reformar la amina.

- 30 En una primera realización, la etapa d) de liberación se lleva a cabo mediante hidrólisis y calentamiento. En este caso, se lleva a cabo una liberación total, no selectiva, de los elementos químicos presentes en la muestra tratada.

35 La hidrólisis se lleva a cabo poniendo en suspensión la fase concentrada en una disolución de liberación que comprende la amina, la misma amina pero protonada y acompañada de un contraión, y en su caso un disolvente, en proporciones idénticas a las presentes en la disolución madre después de la separación de la fase concentrada.

40 La disolución de liberación puede corresponder a una disolución madre obtenida después de la etapa de separación de la fase concentrada. En este caso, contiene también los elementos químicos no capturados, en una proporción idéntica a la en la que se encuentran en el precipitado. Sin embargo, se prefiere que la disolución de liberación esté constituida de una nueva disolución que reproduzca las características de la disolución madre pero que no contenga elementos químicos no capturados. El experto en la técnica sabrá medir las cantidades de elementos químicos y de amina en la disolución madre para preparar una nueva disolución de liberación que tenga estas características.

45 En una realización particular, la amina protonada es una sal de amonio, en la práctica una sal de amonio de la amina de la fase líquida L que se forma por protonación de esta amina por los iones H⁺ producidos durante su reacción con el gas reactivo. Esta amina protonada tiene la estructura R-NH₃⁺, en la que X⁻ designa el anión presente en la sal del elemento químico contenido en la muestra introducida en la fase líquida L. Esta amina protonada es capaz de reaccionar con el complejo formado, de fórmula M⁺RNCOO⁻, en la que M designa el elemento químico capturado, para reformar, por intercambio de iones, la sal M⁺X⁻ y al mismo tiempo regenerar la amina RNH₂ y liberar el CO₂.

50 La suspensión del complejo en la disolución de liberación se calienta a una temperatura que depende en particular de ebullición del disolvente y generalmente es menor o igual a 100°C, preferiblemente comprendida entre 35 y 65°C.

55 En todos los casos, el solicitante ha observado que para permitir la liberación eficaz del o de los elementos químicos presentes en la fase concentrada después de la separación, es ventajoso, durante la etapa de liberación, que la relación entre la cantidad molar total de amina y la cantidad molar total de elementos químicos esté comprendida entre 3 y 128, ventajosamente entre 6 y 24. Se designa por "cantidad molar total de amina" la suma de las aminas presentes en la fase concentrada, dicho de otra manera las que han complejado con los elementos químicos, y las aminas no complejadas, compuestas por una mezcla de aminas protonadas y/o de aminas no protonadas, que están presentes en la disolución de liberación (disolución madre o disolución nueva). Asimismo, se designa por "cantidad molar total de elementos químicos" los elementos químicos presentes en la fase concentrada.

65 En otra realización de la invención, la etapa de liberación puede ser una etapa de liberación selectiva por lavado reactivo, que consiste en lavar la fase concentrada utilizando un disolvente escogido de los mencionados anteriormente. En una variante de esta realización, el disolvente puede contener al menos una amina escogida de las

descritas anteriormente, y eventualmente un gas reactivo como el descrito anteriormente, preferentemente el CO₂. Seleccionando los constituyentes de la disolución de lavado y sus respectivas proporciones, es posible favorecer el rendimiento del método o su selectividad. Se ha observado que se obtiene un buen compromiso entre rendimiento y selectividad cuando la disolución de lavado contiene los tres constituyentes antes mencionados (disolvente, amina y CO₂), en una relación molar de CO₂ a amina de 1:20 a 1:3, preferiblemente de 1:15 a 1:5, por ejemplo de 1: 10. Es posible llevar a cabo uno o más ciclos de lavado de la fase concentrada, pudiendo variar el número de lavados entre 1 y 6, preferentemente entre 2 y 3. Más preferentemente, la fase concentrada se lava tres veces.

Esta etapa de lavado reactivo permite, jugando con la constante de disociación del complejo metálico presente en la fase concentrada y eventualmente con la constante de asociación de los metales lixiviados con el aducto proporcionado por la disolución de lavado, separar más finamente los metales capturados para obtener, por un lado, un sólido que contiene un complejo metálico único, y por otro lado aguas de lavado que contienen metales no complejados. De este modo, es posible separar las tierras raras (que permanecerán en el sólido) de los metales de transición (que tendrán más afinidad por la disolución de lavado), por ejemplo.

Según una realización particular, los elementos químicos liberados, o las aguas de lavado, pueden reinyectarse durante la etapa b), en la fase líquida L, de manera a realizar una etapa de purificación adicional. El método que incluye el reciclado de reactivos se lleva a cabo así de forma continua y en circuito cerrado para obtener un elemento químico cada vez más puro.

El sólido purificado así obtenido, o el sólido resultante de la etapa de lavado reactivo, puede entonces tratarse para transformar el complejo metálico de carbamato de amina que contiene en un óxido o carbonato metálico. Esta etapa de tratamiento puede consistir en la calcinación del sólido, eventualmente después de la evaporación del disolvente y/o la recuperación del CO₂ liberado. De este modo, el disolvente se puede reciclar en el método. En una variante preferida de la invención, esta etapa de tratamiento comprende la adición de un codisolvente que es miscible con el disolvente mencionado anteriormente y poco polar, de manera a precipitar las sales metálicas y después separarlas, en particular mediante centrifugación, de la amina en disolución. De este modo, la amina se puede reciclar en el método. Un ejemplo de tal codisolvente es el éter dietílico.

Como ya se ha dicho, el método se puede utilizar no sólo para separar diferentes elementos químicos - jugando con su competitividad de complejación - sino también para detectar la presencia o no de elementos químicos dentro de una muestra determinada. La formación de la fase concentrada caracteriza así la presencia de elementos químicos en la muestra analizada.

La implementación del método descrito anteriormente requiere en la práctica una instalación que constituye otro objeto de la invención.

La instalación según la invención comprende:

- una unidad de almacenamiento para una fase líquida L,
- una unidad de almacenamiento para una fase gaseosa G,
- una unidad de reacción,
- un medio para alimentar en continuo la fase líquida L de la unidad de reacción,
- un medio para alimentar en continuo la fase gaseosa G de la unidad de reacción,
- un medio de separación.

La unidad de reacción comprende precisamente un micromezclador conectado a un reactor tubular. El micromezclador está alimentado por separado por la fase líquida L que contiene los reactivos y por la fase gaseosa G, eventualmente mediante bombas peristálticas o válvulas neumáticas. Se pueden prever reguladores de presión y medidores de flujo para permitir la alimentación controlada de los fluidos. El micromezclador garantiza la mezcla de los reactivos - contenidos en la fase líquida L y eventualmente en la fase gaseosa G - y la segmentación de la mezcla de reacción así obtenida, para formar pequeñas secciones idénticas de mezcla de reacción (o microrreactores) separados por pequeños volúmenes de fase gaseosa G. El micromezclador comprende una cámara de micromezclado y de segmentación, que opcionalmente puede comprender una zona de micromezclado y una zona de segmentación distintas. El micromezclador tiene generalmente una forma de T o de cruz. Los caudales de alimentación de la fase líquida L y de la fase gaseosa G, así como la forma y el diámetro interno del micromezclador, se escogen para producir la segmentación deseada. El experto en la materia sabrá cómo ajustar estos parámetros de funcionamiento para obtener un flujo segmentado. El fluido gaseoso asegura así la progresión de pequeños volúmenes individuales de la mezcla de reacción al interior del reactor tubular, evitando cualquier retromezcla. Dentro del reactor tubular, la reacción que se produce en los microrreactores, y/o en la interfaz entre los microrreactores y la fase gaseosa G, da como

resultado la formación de un precipitado (aquí, un complejo metálico) en forma de partículas pulverulentas. El diámetro interno del tubo se puede escoger en función del caudal de flujo y del tiempo de estancia deseados. Opcionalmente, se puede disponer un dispositivo de control de presión o "aliviadero" aguas abajo del reactor tubular.

5 En una realización particular, la unidad de reacción comprende un contactor que puede tener por ejemplo forma de T del cual dos de los extremos o entradas están conectados a los medios de alimentación de fase gaseosa G y líquida L, respectivamente.

10 Cabe señalar que la unidad de reacción mencionada anteriormente, que permite obtener un flujo segmentado, se diferencia en particular de los tanques agitados y de las columnas de burbujeo por la superficie específica de transferencia gas-líquido (1500-15000 m² por m³ de mezcla de reacción), y por la superficie específica de intercambio térmico (500-3000 m² de pared por m³ de reactor). Sobre todo permite un control preciso del tiempo de estancia en el reactor. Estas características resultan en particular del hecho de que la unidad de reacción comprende conductos cuyo diámetro hidráulico es menor que la longitud capilar y presenta preferentemente:

- 15 - un diámetro hidráulico comprendido entre 50 µm y 5 mm, ventajosamente comprendido entre 300 µm y 3 mm;
- 20 - una longitud comprendida entre 1 cm y 50 m, ventajosamente comprendida entre 10 cm y 3 m.

Según una realización particular, se pueden ensamblar en paralelo varias unidades de reacción idénticas o diferentes de manera a aumentar la capacidad de producción.

25 De acuerdo con el método descrito, la instalación comprende también un dispositivo adaptado para separar la fase concentrada de la disolución madre.

En la hipótesis de que la fase concentrada esté en forma sólida, podrá tratarse de un decantador, en cuyo caso la fase concentrada se encuentra en forma de un sólido impregnado después de la separación, o bien de un filtro, en cuyo caso la fase concentrada se encuentra en forma de un sólido seco después de la separación.

30 Como se explicó anteriormente, el método también puede implementar una etapa de liberación, que corresponde a la disociación del complejo para reformar las especies que originalmente contribuyeron a su formación. En este caso, la instalación comprende además cualquier dispositivo, adecuado para calentar una suspensión, ventajosamente un conducto capilar calentado y/o sometido a radiación de microondas y/o sometido a ultrasonidos, en el que fluye la fase concentrada, conectado a un dispositivo de filtración y/o de decantación.

La invención se entenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos que se proporcionan con fines puramente ilustrativos.

40 **EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

Ejemplos 1-1 a 1-10

45 Se usó el equipo ilustrado en la Figura 2 para separar en continuo, según el método de la invención, diferentes parejas metálicas.

Una disolución de dietilentriamina (DETA) y sales metálicas en metanol se inyectaron mediante una bomba volumétrica en un reactor (contactor capilar de 0,32 cm de diámetro y 1,2 m de largo) compuesto por dos segmentos de tubos de PFA (1/8) sumergidos en dos baños termostáticos cuya temperatura se ajustaba de manera independiente. Una 50 mezcla de dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂), cuyos caudales respectivos se ajustaron usando dos medidores de caudal, se precalentó y se añadió a los reactivos usando un mezclador en T, a una temperatura T1 (temperatura del baño termostático 1). La precipitación se produjo cuando se añadió CO₂ y el sólido se llevó al reactor. El segundo baño termostático (temperatura T2) estaba destinado a redisolver y reprecipitar el sólido (recocción).

55 Se recogió la suspensión sólido/líquido, las fases se separaron mediante centrifugación y la fase sólida se lavó varias veces con metanol. Se recogieron las fases líquidas, y las fases sólidas y líquidas se secaron a vacío. Después, se llevaron a cabo análisis de espectrometría de emisión óptica de plasma inducido (ICP-OES) para calcular la relación atómica del metal en el sólido y la selectividad general del método de captura/separación/lavado.

60

65

Los parámetros de funcionamiento escogidos y los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

Ej. nº	1	2	3	4	5
Concentración DETA	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M
Sal de M1	SmCl ₃ , 7 mM	Nd(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Nd(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Nd(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Nd(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM
Sal de M2	CoCl ₂ , 35 mM	Fe(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Fe(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Fe(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Fe(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM
Caudal de líquido	0,5 ml.min ⁻¹	2,4 ml.min ⁻¹	2 ml.min ⁻¹	2 ml.min ⁻¹	4,5 ml.min ⁻¹
Caudal másico de CO₂	15 mg.min ⁻¹	8 mg.min ⁻¹	33 mg.min ⁻¹	33 mg.min ⁻¹	20 mg.min ⁻¹
Caudal másico de N₂					
T₁	20 °C	20 °C	20 °C	20 °C	30 °C
T₂	20 °C	20 °C	20 °C	65 °C	30 °C
Nb lavados	2	2	3	3	3
M₁/M₂* Selectividad global**	51,7	18,6	4,3	13,1	3,7
	846	107	24	111	86
Ej. nº	6	7	8	9	10
Concentración DETA	0,5 M	2M	0,2 M	0,5 M	0,5 M
Sal de M1	Nd(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Nd(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 170 mM	La(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 170 mM	Y(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	LaCl ₃ , 21 mM
Sal de M2	Fe(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 21 mM	Fe(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 170 mM	Dy(O ₂ C ₂ F ₃) ₃ , 170 mM	CoCl ₂ , 21 mM	NiCl ₂ , 21 mM
Caudal de líquido	2 ml.min ⁻¹	0,5 ml.min ⁻¹	4,5 ml.min ⁻¹	1,2 ml.min ⁻¹	2,5 ml.min ⁻¹
Caudal másico de CO₂	18,7 mg.min ⁻¹	9 mg.min ⁻¹	8 mg.min ⁻¹	40 mg.min ⁻¹	40 mg.min ⁻¹
Caudal másico de N₂	-	22 mg.min ⁻¹	20 mg.min ⁻¹	-	-
T₁	20 °C	0 °C	60 °C	20 °C	20 °C
T₂	20 °C	20 °C	20 °C	20 °C	20 °C
Nb lavados	2	3	3	2	2
M₁/M₂*	14,4	8,39	1,06	44,8	9198
Selectividad global**	161	236	1,18	113,9	58505

* Relación atómica en el sólido después del lavado.

** Selectividad global = Relación de los coeficientes de distribución sólido/líquido de M1 y M2

- 5 Como se puede ver en esta tabla, la selectividad del método es en todos los casos muy alta. Se observa que la selectividad global aumenta cuando disminuye el tiempo de contacto entre los reactivos, y/o cuando disminuye la concentración de CO₂. Las mejores selectividades de la etapa de captura se obtienen para una carga global de CO₂/DETA lo más baja posible, es decir suficiente para formar un sólido. Utilizando los valores de concentración y caudales de la tabla anterior, destaca que el valor mínimo de la relación CO₂/DETA que permite obtener un precipitado es 0,5, y proporciona la mejor selectividad. La relación máxima de 2,0 proporciona la selectividad más baja. Además, comparando los Ejemplos 3 y 4, se observa que la inserción de una etapa de recocción en el método también permite mejorar su selectividad.

Ejemplo 2: Influencia de la etapa de lavado

- 15 Se implementó el método del Ejemplo 1-6, modificando la etapa de lavado de la siguiente manera. Se añadieron 5 ml de una disolución de lavado a aproximadamente 100 mg de sólido obtenido después de la separación de fases. La mezcla se agitó hasta obtener una suspensión homogénea. Se centrifugó entonces y se recogió el sobrenadante. El procedimiento se repitió un número deseado de veces y el sólido resultante se secó a vacío.

Los resultados obtenidos para 0 a 3 lavados con diferentes disoluciones de lavado se muestran en las Figuras 3A y 3B. Las disoluciones de lavado A a E utilizadas fueron las siguientes:

A: metanol

B: DETA 0,5 M en metanol

C: DETA 0,5 M y 0,1 eq. CO₂ en metanol

D: DETA 0,5 M y 0,4 eq. CO₂ en metanol

E: DETA 0,5M saturado en CO₂ en el metanol

Como se puede ver en la Figura 3A, la eficacia de separación de metales aumenta con el número de lavados.

Además, la Figura 3B muestra que la selectividad óptima se obtiene con la disolución de lavado C, es decir con una mezcla de DETA y CO₂ en metanol, en una relación molar CO₂/DETA de 1:10.

Se llevó a cabo un ensayo adicional sobre un sólido generado siguiendo el método del Ejemplo 1, a partir de una muestra que contenía neodimio y hierro en una relación molar Nd/Fe de 2,5. Se llevaron a cabo tres lavados utilizando las disoluciones de lavado A, B y C anteriores.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Disolución de lavado	Relación atómica Nd/Fe en el sólido	Selectividad del método global
A	16,1	161
B	132	260
C	86	366

También en este caso, la utilización de la disolución C permite obtener la mejor selectividad.

Ejemplo 3 (comparativo): método de captura discontinua (por lotes)

En este ejemplo, la fase líquida L está compuesta por dos metales diferentes Nd y Pr pero que pertenecen a la misma familia, es decir, al bloque f de la tabla periódica.

ETAPA A)

Preparación de una fase líquida L que corresponde a la disolución 1, de composición:

- 2,08 * 10⁻³ moles (es decir, 1,009 g) de trifluoroacetato de neodimio;
- 2,08 * 10⁻³ moles (es decir, 0,999 g) de trifluoroacetato de praseodimio;
- 0,05 moles (es decir, 5,158 g) de dietilentriamina;
- 100 ml de un disolvente orgánico que es metanol.

ETAPA B)

La disolución 1 se calienta a reflujo, se coloca bajo una atmósfera de CO₂ y después se lleva de nuevo a temperatura ambiente. La suspensión se centrifuga, se recoge el sobrenadante, y el sólido se lava tres veces con 20 ml de metanol y después se seca.

Resultados

Taba 1:

Entrada	Disolución	caudal de gas (ml/min)	caudal de disolución (ml/min)	Masa (g)	% de Nd recuperado	% de Pr recuperado	S(Pr/Nd)
1	1	-	-	1,811	84,5	87,3	1,26
Entrada	Disolución	% de CF_3CO_2^- recuperado		% de DETA recuperado			
1	1	26,2		28,4			

5 **Composición de la fase concentrada:**

Tabla 2:

Entrada	Disolución	Masa (g)	DETA (% molar)	Nd (% molar)	Pr (% molar)	CF_3CO_2^- (% molar)	CO_2 (% molar)
1	1	1,811	33,2	4,5	4,6	8	50,9

10

ETAPA C)

Se suspenden 200 mg del precipitado procedente la disolución 1 en 25 ml de una disolución de liberación, y se calientan a reflujo a 65°C durante 10 min.

15

El precipitado contiene:

- $8,54 \cdot 10^{-4}$ moles de DETA;

20

- $2,3 \cdot 10^{-4}$ moles de metales.

La disolución de liberación contiene:

- $3,9 \cdot 10^{-3}$ moles de DETA;

25

- $7,62 \cdot 10^{-4}$ moles de sal de amonio monotrifluoroacetato DETA, lo que representa aproximadamente tres veces la cantidad molar de metales presentes en el precipitado;

- el conjunto en metanol.

30

En otras palabras, la cantidad molar total de amina en el precipitado y la disolución de liberación es $5,52 \cdot 10^{-3}$ moles. Esta cantidad molar representa aproximadamente 24 equivalentes molares con respecto al metal total contenido en el precipitado.

35 **ETAPA D)**

La disolución homogénea resultante se trata entonces según la etapa B) de captura como se describió anteriormente.

En estas condiciones, se recuperan 32,7% de Pr y 35,6% de Nd, es decir una selectividad de 1,14.

REIVINDICACIONES

1. Método para capturar y/o detectar al menos un elemento químico en una muestra, que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una fase líquida L que comprende al menos:

b)

- una amina;

- una muestra que comprende al menos un elemento químico escogido del grupo que comprende metales pobres, alcalinotérreos, actínidos, tierras raras, metales de transición, y sus combinaciones;

- eventualmente un disolvente;

b) poner en contacto la fase líquida L con una fase gaseosa G que comprende un gas escogido de CO₂, COS y CS₂, en condiciones que dan lugar a la formación de un flujo segmentado, para formar una tercera fase que concentra dicho elemento químico, denominada "fase concentrada", en suspensión en una disolución madre;

c) separar la fase concentrada de la disolución madre.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase concentrada se encuentra en forma sólida.

3. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la muestra contiene exclusivamente dos elementos químicos que pertenecen al bloque f.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la muestra contiene exclusivamente al menos un elemento químico que pertenece al bloque f, como por ejemplo samario (Sm), neodimio (Nd), lantano (La), disprosio (Dy), itrio (Y), y al menos un elemento químico que pertenece al bloque d, tal como por ejemplo cobalto (Co), hierro (Fe) y níquel (Ni).

5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes de poner en contacto las fases gaseosa G y líquida L:

- en la fase líquida L:

- la concentración molar de amina está comprendida entre 10⁻³ y 20 mol/l;

- la concentración molar del elemento químico está comprendida entre 10⁻⁵ y 7 mol/l;

- y/o en fase gaseosa G:

- la presión parcial del gas está comprendida entre 0,1 y 1 bar.

6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que:

- la velocidad superficial de flujo de la fase líquida L, V_{s,L}, está comprendida entre 1 μm/s y 10 m/s, ventajosamente comprendida entre 100 μm/s y 1 m/s;

- la velocidad superficial del flujo de la fase gaseosa G, V_{s,G}, está comprendida entre 1 μm/s y 10 m/s, ventajosamente comprendida entre 100 μm/s y 1 m/s.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase gaseosa contiene CO₂ y por que la relación molar de CO₂ a amina está comprendida entre 0,1:1 y 2: 1, y es preferiblemente de 0,3:1 a 0,5:1.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la relación molar amina/metal está comprendida entre 2:1 y 96:1, más preferentemente entre 2:1 y 20:1, por ejemplo entre 10:1 y 15:1.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende una etapa adicional de liberación que consiste en suspender la fase concentrada en una disolución que comprende la amina, la misma amina pero protonada y acompañada de un contraión, y en su caso el disolvente, en proporciones idénticas a las presentes en la disolución madre después de la separación de la fase concentrada.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que durante la etapa de liberación, la relación entre la cantidad molar total de amina y la cantidad molar total de elementos químicos está comprendida entre 3 y 128, ventajosamente entre 6 y 24.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende una etapa adicional de liberación que consiste en lavar la fase concentrada con un disolvente que puede contener al menos una amina y eventualmente un gas reactivo, preferentemente CO₂.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la disolución de lavado contiene un disolvente, una amina y CO₂ en una relación molar de CO₂ a amina de 1:20 a 1:3, preferentemente de 1:15 a 1:5, por ejemplo 1:10.

5 13. Instalación para la implementación del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que comprende al menos:

- una unidad de almacenamiento de una fase líquida L que comprende al menos:

10 • una amina;
• una muestra que comprende al menos un elemento químico escogido entre los metales pobres, alcalinotérreos, actínidos, tierras raras, metales de transición, y sus combinaciones;
• eventualmente un disolvente;

15 - una unidad de almacenamiento para una fase gaseosa G,
- una unidad de reacción alimentada por dos entradas, respectivamente una entrada de fase líquida L desde la unidad de almacenamiento de fase líquida L, y una entrada de fase gaseosa G desde la unidad de almacenamiento de fase gaseosa G, comprendiendo la unidad de reacción un micromezclador, constituido de una cámara de micromezclado y de segmentación, conectada a un conducto tubular a la salida del micromezclador,
20 - un medio para alimentar en continuo la fase líquida L de la unidad de reacción,
- un medio para alimentar en continuo la fase gaseosa G de la unidad de reacción,
- un medio de separación conectado a la salida del conducto tubular.

14. Instalación según la reivindicación 13, caracterizada por que la unidad de reacción tiene:

25 - un diámetro hidráulico comprendido entre 50 µm y 5 mm,
- una longitud comprendida entre 10 cm y 50 m.

15. Uso del método según una de las reivindicaciones 1 a 12 para separar diferentes elementos químicos o para detectar la presencia o no de elementos químicos dentro de una muestra, escogiéndose dichos elementos químicos del grupo que comprende metales pobres, alcalinotérreos, actínidos, tierras raras, metales de transición, y sus combinaciones.

30

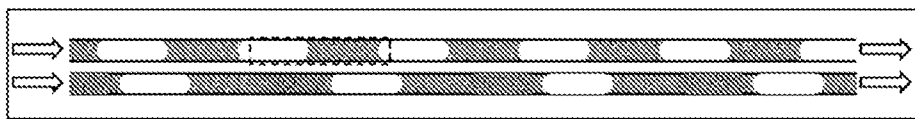


FIGURA 1

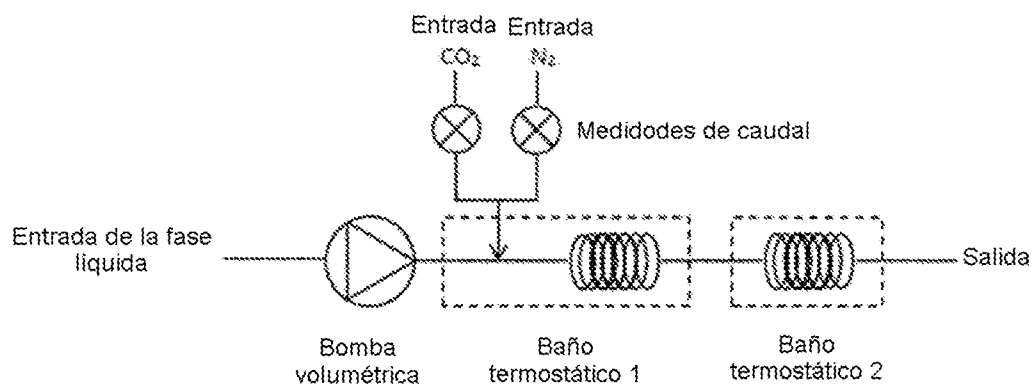


FIGURA 2

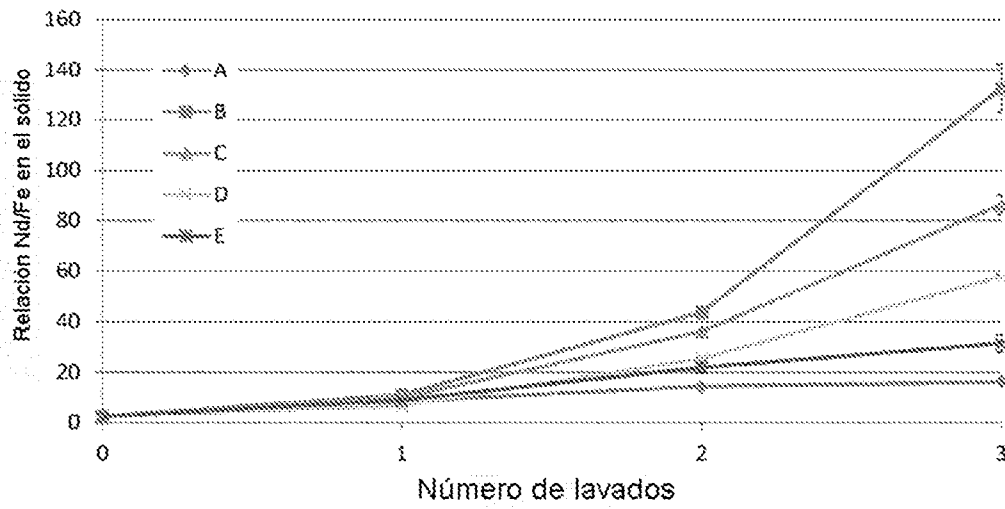


FIGURA 3A

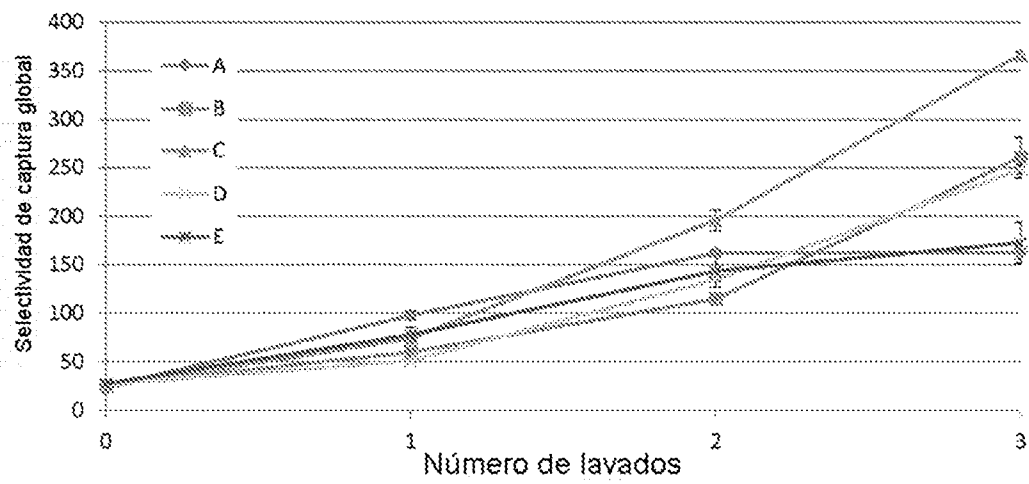


FIGURA 3B