



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 319 664**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05255562 .0**

96 Fecha de presentación : **09.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1640463**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Procedimiento para la disolución de cobre metálico.**

30 Prioridad: **10.09.2004 US 608538**
01.02.2005 US 46804

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2009

73 Titular/es: **Phibro-Tech, Inc.**
65 Challenger Road, 3rd. Floor
Ridgefield Park, New Jersey 07660, US

72 Inventor/es: **Richardson, Hugh Wayne y**
Zhao, Gang

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 319 664 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la disolución de cobre metálico.

5 **Campos de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la disolución rápida de cobre metálico en una composición acuosa de alcanolamina. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre disolviendo cobre en un licor de lixiviación acuoso que contiene tanto monoetanolamina como sales (de monoetanolamonio) y en presencia de un oxidante, a velocidades de disolución del cobre en exceso de 10 2,1 gramos de cobre por litro por hora, en el que por lo menos una porción de las sales (de monoetanolamonio) no son carbonatos.

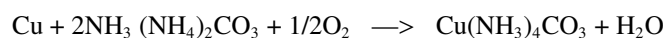
15 **Antecedentes de la técnica**

Se sabe cómo utilizar disoluciones acuosas que contienen cobre como fluidos biocidas, por ejemplo para el tratamiento a presión de madera, y para la purificación de agua. Las disoluciones que contienen cobre se pueden producir haciendo reaccionar óxido de cobre con ácido crómico y ácido arsénico para producir una disolución del cobre con cromo y arsénico. La disolución se diluye subsiguientemente con agua, y la disolución acuosa resultante se puede inyectar en madera a presión. Este arseniato de cobre cromado (“CCA”) es el aditivo principal usado en el tratamiento de madera frente a la infestación de termitas y otras infestaciones biológicas. Aunque el CCA es muy eficaz, está siendo sometido a una presión creciente debido a problemas medioambientales asociados con el cromo y el arsénico.

En la actualidad está surgiendo una nueva generación de plaguicidas que parecen ser eficaces, y que se basan en el uso de cobre (en cantidades mayores que en el CCA) en combinación con otros componentes plaguicidas, tales como aminas cuaternarias y triazoles. El cobre se aplica típicamente como una disolución del complejo monoetanolamínico de carbonato o borato de cobre. La forma comercial del concentrado de cobre contiene habitualmente aproximadamente 100 a 130 g/l de cobre, que se diluye con agua antes de la inyección en la madera. Se sabe cómo disolver cobre en presencia de alcanolaminas tales como MEA en presencia de aire y dióxido de carbono. Como se describe en la patente US nº 6.646.147, en propiedad junto con la presente, el complejo de cobre se produce típicamente de forma comercial mediante la disolución de carbonato de cobre básico en una disolución de monoetanolamina (MEA), seguido de la carbonatación o adición de ácido bórico adicional. Las reacciones se pueden representar aproximadamente mediante las siguientes ecuaciones:



El precursor del carbonato de cobre es caro, con relación a chatarra de cobre metálico, y se genera un desecho de salmuera por el proceso anterior, lo que da lugar a problemas medioambientales. Se sabe de la técnica anterior que se puede usar amoníaco y dióxido de carbono añadido en agua para disolver cobre metálico, con oxígeno procedente del 45 aire como oxidante. Esto se representa mediante la siguiente ecuación:



50 La reacción transcurre bien, y ha sido la base de la disolución de cobre en varias instalaciones comerciales.

Otros ejemplos de disolución de cobre o sales de cobre que utilizan tales fluidos y sus usos se pueden encontrar, por ejemplo, en las patentes US nº 4.929.454 y la patente US nº 6.294.071. Las disoluciones que contienen cobre se pueden formular, por ejemplo, disolviendo cobre en disoluciones acuosas que contienen alquilaminas o alquilhidroxiaminas, tales como 2-hidroxietilamina. La patente US nº 6.294.071 afirma “en un proceso por lotes convencional para producir disoluciones amínicas que contienen cobre, se requieren aproximadamente cinco días para lograr la concentración de cobre diana (es decir, aproximadamente 8%)”, y describe subsiguientemente un método para disolver cobre que requiere la imposición de una fuerza motriz galvánica o electrolítica para acelerar el proceso para producir un producto después de la disolución “de aproximadamente un día”. El uso de la electricidad no es deseable, puesto que los costes energéticos pueden ser importantes, y el proceso (que tiene grandes circulaciones de corriente eléctrica a través de disolventes inflamables y/o explosivos) es inherentemente peligroso.

La patente US nº 5.078.912 describe una composición que contiene cobre, MEA, álcali libre y una sal de un anión fungicida (tal como fluoruro, borato, o fluoroborato). El procedimiento de fabricación de esta composición comprende disolver sales de cobre, por ejemplo carbonato de cobre. La patente US nº 4.808.407 describe un procedimiento para preparar sales de cobre solubles en agua de ácidos carboxílicos, conteniendo dicho ácido de aproximadamente 10 a 65 30 átomos de carbono. Se describe la disolución de cobre en polvo con aire en presencia de MEA. La patente US nº 4.324.578 describe un procedimiento para preparar un algicida usando carbonato de cobre, MEA, y trietanolamina.

Los procedimientos de la técnica anterior tuvieron cinéticas que fueron muy malas, de forma que el procedimiento no fue atractivo desde el punto de vista comercial. La cinética de los procedimientos mejora si el amoníaco se carbonata inicialmente, pero la disolución de 100 gramos de cobre en un litro de una mezcla de alcanolamina/agua duró típicamente 3 a 6 días. La patente US n° 6.646.147, en propiedad junto con la presente, describe un procedimiento que aceleró la velocidad de disolución del cobre en una disolución de MEA acuosa parcialmente carbonatada hasta una velocidad en la que las composiciones de carbonato de cobre-MEA se pudieron formular a velocidades (y costes) que hicieron este procedimiento comercialmente factible para el mercado de la conservación de la madera. La cinética de los procedimientos mejora adicionalmente si la disolución de MEA acuosa parcialmente carbonatada comprende una pequeña cantidad de cobre disuelto, y la disolución de 100 gramos de cobre en un litro de una disolución de MEA acuosa parcialmente carbonatada se puede lograr en 6 horas.

Existe la necesidad de procedimientos eficaces, rápidos y baratos adicionales para producir disoluciones acuosas que contengan cobre, adecuadas para uso en la industria del tratamiento de la madera. La presente invención busca satisfacer esa necesidad.

El documento WO2005/051961, que se publicó el 9 de junio de 2005, describe métodos para producir disoluciones etanolamínicas de cobre.

Sumario de la invención

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre según la reivindicación 1. A continuación se exponen características de diversas formas de realización de la presente invención.

Para evitar dudas, cualesquiera formas de realización o ejemplos expuestos en la presente memoria que usan únicamente ácido carbónico, no están de acuerdo con la invención actualmente reivindicada, pero se han conservado en la memoria descriptiva para completarla. En la invención actualmente reivindicada, si el ácido usado es ácido carbónico, está presente asimismo por lo menos algún otro ácido.

El uso de dióxido de carbono y agua, añadidos a composiciones acuosas de alcanolamina o composiciones acuosas de amoníaco, es actualmente el método preferido en la industria para disolver cobre y formar los complejos deseados de cobre que son útiles en las formulaciones para la conservación de la madera y en formulaciones fungicidas. El uso de una composición de MEA parcialmente carbonatada acuosa para disolver cobre en una cantidad comercialmente factible necesaria para uso en la industria de la conservación de la madera puede ser incómodo, puesto que son necesarios una gran fuente de dióxido de carbono y medios para añadir cantidades medidas de dióxido de carbono al fluido. Generalmente, el ácido carbónico se añade a composiciones acuosas de amoníaco y/o alcanolamina rociando cantidades medidas de dióxido de carbono gaseoso a través de la composición. A menudo es difícil saber mientras se rocía el gas, cuánto dióxido de carbono se añade, y cuánta cantidad del dióxido de carbono añadido fue absorbida. En los procedimientos de la técnica anterior, el dióxido de carbono se añade para mantener el pH dentro de un amplio intervalo de pH, por ejemplo pH 7-14. Por lo tanto, el pH fue el parámetro usado para monitorizar la concentración de dióxido de carbono (el dióxido de carbono formó ácido carbónico, el cual se disoció subsiguientemente en $2H^+$ y carbonato). Sin embargo, las mediciones del pH son imprecisas en el intervalo de pH elevado en el que se obtienen las velocidades preferidas de disolución. La presencia de cantidades variables de MEA y cobre complejado, cada uno de los cuales afecta al pH de la composición, son factores adicionales que hacen difícil relacionar el pH con la cantidad de carbonato presente.

El uso de composiciones ácidas líquidas, en lugar de dióxido de carbono, permite un control más fácil y la monitorización del ácido añadido (y contraiones). Adicionalmente, se pueden obtener algunas ventajas económicas mediante el uso de otras fuentes de ácido, dependiendo de las condiciones locales y la disponibilidad de disoluciones ácidas baratas que son típicamente el subproducto de otras industrias. Hay muchos procesos industriales que proporcionan un producto de desecho que es un ácido contaminado con pequeñas cantidades de metales disueltos. Esta corriente de desecho a menudo se considera un desecho peligroso, incluso si los metales disueltos son relativamente benignos. Por lo tanto, aquellas industrias que generan tal desecho, pagan típicamente bonificaciones para deshacerse de esta corriente de desecho. Sin embargo, tal corriente se puede usar fácilmente por el procedimiento de disolución del cobre descrito aquí, proporcionando una ventaja significativa con respecto a un procedimiento que usa dióxido de carbono como la única fuente de ácido.

Otra ventaja de usar ácidos distintos del ácido carbónico es que el ácido se puede usar para limpiar y activar la masa de cobre, antes de empezar el proceso de disolución del cobre. La masa de cobre puede comprender algo de sales de cobre y/o cobre en polvo (por ejemplo, fragmentos de cobre con un diámetro medio menor que aproximadamente 400 micrómetros, por ejemplo aproximadamente 200 micrómetros). Tales materiales son significativamente más caros que el cobre de chatarra, que es la alimentación preferida. Ventajosamente, por lo menos 50%, preferentemente por lo menos 80%, y típicamente más del 95% del cobre es cobre de chatarra en forma de alambre, roseta de maíz tostado y reventado ("popcorn") (con por lo menos una dimensión mayor que 6,35 mm, típicamente siendo por lo menos una dimensión mayor que 12,7 mm). Sin embargo, se pueden mantener velocidades elevadas de disolución, por ejemplo mayores que 2,1 gramos de cobre por litro por hora, preferentemente mayores que 8,5 gramos de cobre por litro por hora, y típicamente por lo menos aproximadamente 17 gramos de cobre por litro por hora. Para lograr velocidades elevadas de disolución, la masa de cobre debería de estar libre de revestimientos, incluyendo por ejemplo una capa

ES 2 319 664 T3

de óxido de cobre presente típicamente en el cobre de chatarra, que inhibirá el proceso de oxidación/solvatación. El uso de ácidos acuosos, en oposición al dióxido de carbono, en el proceso de disolución permite que la masa de cobre se ponga en contacto previamente con una composición ácida acuosa de concentración suficiente de forma que los materiales del revestimiento se disuelvan fácilmente. Esta composición ácida acuosa se usaría primero para eliminar el óxido de cobre y otras sales que de otro modo ralentizarían la velocidad de disolución de la masa de cobre en el licor de lixiviación. Pero, ventajosamente, este ácido se añade entonces a la disolución acuosa de MEA para obtener el licor de lixiviación. Tal pretratamiento de la masa de cobre hará que el proceso de disolución subsiguiente sea más rápido, tanto debido a que el cobre estará limpio de restos, como debido a que el ácido añadirá una cantidad pequeña pero catalítica de cobre disuelto al licor de lixiviación inicial.

Existen otros numerosos beneficios que resultan de la utilización de otras fuentes de ácido en lugar de, o parcialmente en lugar de, dióxido de carbono. Para composiciones que tienen un uso final como conservante de la madera, se pueden obtener propiedades mejoradas de retención del cobre y estabilidad usando ciertos cationes distintos de carbonato, incluyendo particularmente fosfato. Se pueden obtener propiedades biocidas mejoradas usando ciertos cationes distintos de carbonato, incluyendo particularmente borato. Ciertos cationes no son deseables, incluyendo en particular ácidos grasos.

Se ha descubierto, según la presente invención, que es posible producir eficaz y rápidamente disoluciones que contienen cobre de concentración suficiente de cobre directamente a partir de cobre, sin producir o aislar inicialmente un precursor de sal de cobre, tal como carbonato de cobre. La presente invención proporciona en consecuencia un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre complejado, en el que una masa de cobre se disuelve en presencia de un oxidante, agua, una alcanolamina, y uno o más contraiones, en el que los contraiones se obtienen beneficiosamente de uno o más ácidos, en el que ventajosamente el pH se controla entre 8 y 13, preferentemente entre 9 y 12,5, por ejemplo entre 9,5 y 12,5, o, como alternativa, entre aproximadamente 10,5 y 12,5, y la cantidad de contraiones es tal que una porción, por ejemplo por lo menos aproximadamente 3%, preferentemente por lo menos aproximadamente 5%, por ejemplo entre 5% y 40%, de la alcanolamina está en forma de un precursor (H)_x(alcanolamina)_x(contraión). Por ejemplo, cuando MEA es la alcanolamina preferida, y el borato de ácido bórico es un contraión preferido, la composición comprende agua, MEA, y por lo menos uno de (H)(H-MEA)₂-BO₃ o (H-MEA)₃-BO₃, o versiones parcialmente disociadas de los mismos. En esta Solicitud, excepto que se establezca específicamente, la cantidad de cualquier componente, tal como MEA, es la MEA total, incluyendo aquella que forma parte de complejos estables.

La invención comprende un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre, que comprende disolver una masa de cobre en presencia de un oxidante en un licor de lixiviación acuoso que contiene MEA y un complejo de un anión de monoetanolamonio, por ejemplo (HMEA)₂CO₃ o (HMEA)₂SO₄ o (HMEA)₃BO₄, y/o tales complejos en los que un HMEA se sustituye por H, y mantener el pH del licor de lixiviación acuoso entre 8 y 13, en el que dicho licor de lixiviación acuoso se produce complejando parcialmente la MEA combinando la MEA acuosa con ácidos seleccionados, a concentraciones predeterminadas.

Ventajosamente, el licor de lixiviación acuoso comprende entre aproximadamente 30% y aproximadamente 45% en peso de MEA total, y el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 gramos y 130 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 48 horas o menos, como alternativa más de 70 gramos de cobre disuelto por litro de licor de lixiviación acuoso en 24 horas o menos. El oxidante se selecciona de entre el grupo constituido por aire, oxígeno, o sus mezclas. El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura mayor que aproximadamente 15°C, por ejemplo de 25°C a 100°C, preferentemente a una temperatura de 40°C a 80°C, por ejemplo a una temperatura de 45°C a 55°C. Ventajosamente, el cobre metálico es una masa de cobre que tiene una red abierta tridimensional que es permeable al licor de lixiviación, en el que hay un gran exceso de cobre metálico (por ejemplo, mayor que 200 gramos, preferentemente mayor que 400 gramos, de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso). La masa de cobre se sumerge en el licor de lixiviación, o, si las cinéticas de flujo son tales que no se forma una fase líquida continua, entonces el licor de lixiviación humedece y forma una película que fluye sobre el cobre. La cantidad de masa de cobre puede ser ventajosamente tan grande que la agitación de los contenidos del reactor sea impracticable, en cuyo caso la etapa de disolución comprende hacer circular el licor de lixiviación acuoso a través de la masa de cobre con una bomba de circulación, en la que dicha circulación comprende extraer licor de lixiviación acuoso desde una localización en un primer lado (por ejemplo, debajo) de la masa de cobre y reintroducir el licor de lixiviación acuoso extraído a una localización en un segundo lado (por ejemplo, por encima) de la masa de cobre. La circulación se lleva a cabo típicamente a una velocidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 20%, por ejemplo de aproximadamente 2% a aproximadamente 10%, del volumen de la disolución de lixiviación por minuto para un reactor de tamaño nominal de 5000 a 20000 galones. Una velocidad de circulación demasiado lenta puede hacer que el flujo no sea turbulento, mientras que una velocidad demasiado rápida corre riesgo de corrosión, desgaste excesivo del equipo, desbordamiento del reactor debido a una velocidad de drenaje insuficiente de la disolución a través de la masa de cobre, y costes elevados de energía que puede que no mejoren mediante velocidades de disolución del cobre más elevadas.

La invención es un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre, que comprende entre aproximadamente 90 y aproximadamente 130 gramos de cobre disuelto por litro de disolución, comprendiendo dicho procedimiento:

proporcionar un licor de lixiviación que comprende agua, MEA, y sal de monoetanolamonio, en el que dicha sal de monoetanolamonio se produce mezclando por lo menos un ácido con una composición acuosa

ES 2 319 664 T3

de MEA en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 0,03 equivalentes de ácido por mol de MEA, preferentemente entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,7 equivalentes de ácido por mol de MEA, en el que el ácido se selecciona de entre el grupo constituido por ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido fluobórico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido gálico, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, o sus mezclas, excepto que, si el ácido es ácido carbónico, está presente adicionalmente por lo menos algún otro ácido;

proporcionar una masa de cobre que tiene una red abierta tridimensional que es permeable al licor de lixiviación, en el que la masa de cobre está presente en una cantidad mayor que aproximadamente 200 gramos por litro de licor de lixiviación;

proporcionar al reactor un gas que comprende aire, oxígeno, o una mezcla de los mismos; y

poner en contacto el licor de lixiviación con el aire, oxígeno, o una mezcla de los mismos, y con la masa de cobre, provocando de ese modo la disolución de una porción de la masa de cobre, y formando el producto de disolución acuosa que contiene cobre que comprende entre aproximadamente 90 y aproximadamente 130 gramos de cobre disuelto por litro de producto, en el que la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 18°C y 100°C, y en el que la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 2,1 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora.

En el procedimiento anterior, el licor de lixiviación acuoso comprende ventajosamente entre aproximadamente 30% y aproximadamente 45% en peso de MEA total, y en el que la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 4,2 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, de forma que el licor de lixiviación acuoso disuelve por lo menos 100 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 24 horas o menos. En el procedimiento anterior, el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 gramos y 130 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 8 horas o menos. En el procedimiento anterior, ventajosamente, el ácido comprende ácido bórico.

En cualquiera de las formas de realización descritas en la presente memoria, el ácido se pone en contacto con la masa de cobre antes de la introducción de toda la alcanolamina, de forma que una formulación ácida acuosa sea suficientemente ácida que pueda disolver una pequeña cantidad, por ejemplo por lo menos 0,1 gramos por litro, de óxidos de cobre u otras sales de cobre que estén sobre la superficie de la masa de cobre, exponiendo de ese modo el cobre metálico reciente al licor de lixiviación.

Generalmente, el pH del licor de lixiviación acuoso se mantiene entre 9 y 12,5, y la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 80°C. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el pH del licor de lixiviación acuoso está entre 10,2 y 12,7. En otras formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el pH del licor de lixiviación acuoso está entre 9,5 y 12,5, y la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 45°C y aproximadamente 65°C. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende entre 30% y 50% de MEA, y entre 2% y 15% de ácido bórico como H_3BO_3 . En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende entre 30% y 50% de MEA, y entre 5% y 25% de ácido cítrico. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende entre 30% y 50% de MEA, y entre 5% y 20% de ácido sulfúrico. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende entre 30% y 50% de MEA, y entre 4% y 20% de ácido fosfórico. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende entre 30% y 50% de MEA, y entre 5% y 18% de ácido clorhídrico. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende entre 30% y 50% de MEA, y entre 5% y 25% de ácido oxálico. En una realización preferida del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende ácido bórico y uno o más de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, y ácido carbónico. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, la velocidad media de disolución del cobre es por lo menos 8,3 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, y el caudal de gas está entre 0,8 y 4 pies cúbicos estándar por hora por galón de licor de lixiviación. En formas de realización preferidas del procedimiento anterior, ventajosamente, la velocidad media de disolución del cobre es por lo menos 12,5 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, por ejemplo es por lo menos 17 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora. En formas de realización preferidas del procedimiento anterior, ventajosamente, el procedimiento comprende además la etapa de calentar el licor de lixiviación acuoso hasta una temperatura de por lo menos aproximadamente 40°C.

En la mayoría de las formas de realización preferidas del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 y 130 gramos de cobre disuelto por litro en aproximadamente 4 a aproximadamente 6 horas, como alternativa en 8 horas o menos. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el procedimiento comprende además la etapa de añadir al licor de lixiviación acuoso una cantidad de disolución acuosa que contiene cobre, para proporcionar una concentración inicial de cobre disuelto, en el licor de lixiviación acuoso, entre 1 gramo por litro y 17 gramos por litro. En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el ácido comprende uno o más de ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y ácido bórico, en el que los equivalentes totales de estos ácidos es por lo menos 0,05 veces los equivalentes (moles) de alcanolamina.

ES 2 319 664 T3

En algunas formas de realización del procedimiento anterior, ventajosamente, el licor de lixiviación comprende por lo menos aproximadamente 0,5% en peso de un primer ácido seleccionado de entre el grupo constituido por ácido cítrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, dióxido de carbono, o sus mezclas, y por lo menos 1% en peso de un segundo ácido, en el que el segundo ácido es diferente del primer ácido. Por ejemplo, el segundo ácido puede ser ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, boruro ácido, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, o una mezcla de los mismos. Como alternativa, el primer ácido es ácido bórico, y el segundo ácido comprende ácido carbónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, o sus mezclas, en el que el ácido bórico constituye por lo menos la mitad de los equivalentes de los ácidos totales añadidos al licor de lixiviación acuoso. Como alternativa, el primer ácido es ácido sulfúrico, y el segundo ácido comprende ácido carbónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido bromhídrico, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, o una mezcla de los mismos, en el que el ácido sulfúrico constituye por lo menos la mitad de los equivalentes de los ácidos totales añadidos al licor de lixiviación acuoso. Como alternativa, el primer ácido es ácido cítrico, y el segundo ácido comprende ácido carbónico, ácido bórico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, o una mezcla de los mismos, en el que el ácido cítrico constituye por lo menos la mitad de los equivalentes de los ácidos totales añadidos al licor de lixiviación acuoso. Como alternativa, el primer ácido es ácido fosfórico, y el segundo ácido comprende ácido carbónico, ácido bórico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido cítrico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, o una mezcla de los mismos, en el que el ácido fosfórico constituye por lo menos la mitad de los equivalentes de los ácidos totales añadidos al licor de lixiviación acuoso.

En una forma de realización preferida del procedimiento anterior, el licor de lixiviación proporcionado consiste esencialmente en el producto de reacción formado mezclando agua; 30% a 50% de MEA; aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,7 equivalentes de ácido por mol de MEA, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido fluobórico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido gálico, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, o una mezcla de los mismos, por mol de MEA, excepto que si el ácido es ácido carbónico, adicionalmente está presente por lo menos algún otro ácido; y entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 17 gramos de cobre disuelto por litro de licor de lixiviación acuoso. En cualquiera de las formas de realización descritas aquí, por lo menos una porción del ácido se puede formular en una composición acuosa ácida, que tiene por ejemplo un pH menor que 4,5, preferentemente menor que 3,5, en el que esta composición ácida se pone en contacto con la masa de cobre antes de introducir toda la alcanolamina. La formulación ácida acuosa es suficientemente ácida de forma que puede disolver una pequeña cantidad, por ejemplo por lo menos 0,1 gramos por litro, preferentemente por lo menos 1 gramo por litro, de óxidos de cobre u otras sales de cobre que están sobre la superficie de la masa de cobre, exponiendo de ese modo el cobre metálico reciente al licor de lixiviación. Una pequeña cantidad de MEA o de amoníaco, añadida a la formulación ácida, puede incrementar enormemente la capacidad solvatante del cobre de la composición ácida. Después, las alcanolaminas y/o amoníaco, y habitualmente también agua, se añaden a la composición ácida en una cantidad suficiente para obtener el licor de lixiviación. Tal método hará muy reactiva a la masa de cobre, y también introducirá una pequeña cantidad de iones cobre en el licor de lixiviación.

La invención incluye asimismo un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre, que comprende entre aproximadamente 100 y aproximadamente 130 gramos de cobre disuelto por litro de disolución, comprendiendo dicho procedimiento:

proporcionar un licor de lixiviación que comprende el producto de reacción formado mezclando:

agua,

por lo menos una alcanolamina,

opcionalmente amoníaco, en el que los moles de amoníaco, si está presente, son menores que aproximadamente un tercio de los moles de alcanolamina, y

por lo menos un ácido en una cantidad suficiente para proporcionar entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,7 equivalentes de ácido por mol de alcanolamina y amoníaco, en el que el ácido no es ácido carbónico;

proporcionar una masa de cobre que es permeable al licor de lixiviación, en el que la masa de cobre está presente en una cantidad mayor que aproximadamente 400 gramos por litro de licor de lixiviación, y en el que el área superficial del cobre es por lo menos de aproximadamente 0,01 m² por kilogramo de cobre;

proporcionar al reactor un gas que comprende oxígeno molecular; y

ES 2 319 664 T3

poner en contacto el licor de lixiviación con el gas y con la masa de cobre, provocando de ese modo la disolución de una porción de la masa de cobre, y formando el producto de la disolución acuosa que contiene cobre, que comprende entre aproximadamente 100 y aproximadamente 130 gramos de cobre disuelto por litro de disolución, en el que la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 30°C y 90°C, y en el que la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 4,2 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora. Como alternativa, la velocidad media de disolución del cobre es por lo menos 8,3 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, en el que por lo menos la mitad de los moles de alcanolamina son MEA, y en el que el ácido comprende un ácido mineral, por ejemplo cuando el ácido mineral comprende un ácido mineral divalente o trivalente seleccionado de entre el grupo constituido por ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, o una mezcla de los mismos. Como alternativa, el licor de lixiviación proporcionado comprende el producto de reacción formado mezclando agua, alcanolamina, opcionalmente amoníaco, el por lo menos un ácido mineral que no es ácido carbónico, y que incluye además ácido carbónico formado por adición de por lo menos 0,025 de dióxido de carbono por mol de alcanolamina y amoníaco.

Alternativamente, la velocidad media de disolución del cobre es por lo menos 8,3 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, en el que por lo menos la mitad de los moles de alcanolamina son MEA, y en el que el ácido comprende un ácido orgánico, por ejemplo en el que el ácido carboxílico comprende un ácido orgánico divalente o trivalente seleccionado de entre el grupo constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido gálico, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, o una mezcla de los mismos. Como alternativa, el licor de lixiviación proporcionado comprende el producto de reacción formado mezclando agua, alcanolamina, opcionalmente amoníaco, el por lo menos un ácido orgánico, y que incluye además ácido carbónico formado por adición de por lo menos 0,025 moles de dióxido de carbono por mol de alcanolamina y amoníaco. Como alternativa, el ácido comprende el por lo menos un ácido orgánico, y comprende además ácido bórico. En formas de realización preferidas, la velocidad media de disolución del cobre es por lo menos 12,5 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, por ejemplo por lo menos 16 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora. Para alcanzar mayores velocidades, la temperatura del licor de lixiviación acuoso debería ser por lo menos 40°C.

En algunas formas de realización, el licor de lixiviación proporcionado comprende entre 0,1% en peso y 4% en peso de amoníaco, además de la MEA. Como alternativa o adicionalmente, el licor de lixiviación proporcionado comprende entre 0,1 gramos y 17 gramos de cobre disuelto por litro. En formas de realización preferidas, el producto que comprende entre 100 y 130 gramos de cobre disuelto por litro se produce en aproximadamente 4 a aproximadamente 6 horas, como alternativa en aproximadamente 8 horas o menos.

La invención incluye asimismo un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre, que comprende disolver una masa de cobre en presencia de oxígeno en un licor de lixiviación acuoso que contiene el producto de reacción de agua, 30% en peso a 50% en peso de MEA, y un ácido en una cantidad entre 0,05 y 0,7 equivalentes del ácido por mol de MEA, en el que el ácido comprende un ácido distinto de ácido carbónico, la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 8,3 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, y la disolución acuosa que contiene cobre producida comprende entre aproximadamente 80 y aproximadamente 130 gramos de cobre disuelto por litro. Ventajosamente, el ácido comprende un ácido divalente o trivalente. En una realización preferida, por lo menos 20% de los equivalentes de ácido añadidos al producto son ácido bórico. Como alternativa o adicionalmente, el licor de lixiviación acuoso comprende además entre 0 y aproximadamente 4% de amonio, y en el que los equivalentes totales de ácido añadidos están entre aproximadamente 0,4 y 0,65 de los moles totales de alcanolaminas y amonio. Se obtienen velocidades de disolución elevadas cuando el área superficial de la masa de cobre es por lo menos 0,01 m² por kilogramo de cobre, y estas velocidades se mantienen cuando la cantidad de masa de cobre que está en contacto con el licor de lixiviación acuoso está entre 0,5 kilogramos y aproximadamente 5 kilogramos por litro de licor de lixiviación acuoso. Por velocidad de disolución elevada se quiere decir que la velocidad media de disolución del cobre es 10 o más gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora. Ventajosamente, la masa de cobre se lava previamente con ácido para eliminar óxidos que pueden dificultar la disolución del cobre.

El procedimiento se lleva a cabo típicamente a presión atmosférica, aunque en una realización el oxígeno se proporciona rociando un gas que comprende aire por todo el licor de lixiviación, en el que la presión en un punto en el que el aire entra en contacto primero con el licor de lixiviación es por lo menos 5 psig. El gas es aire o aire enriquecido con oxígeno, que tiene entre 0,1 y 10% en volumen de oxígeno mezclado con aire, y en el que el caudal del gas está ventajosamente entre 1,6 y 3 pies cúbicos estándar por hora por galón de licor de lixiviación. En una forma de realización preferida, el procedimiento comprende el licor de lixiviación acuoso que consiste esencialmente en agua, por lo menos 20% en peso de MEA, opcionalmente alcanolaminas distintas de MEA y/o amoníaco, en el que los moles de MEA exceden los moles totales de amoníaco y alcanolaminas distintas de MEA, y por lo menos un ácido divalente o trivalente en una cantidad suficiente para mantener el pH del licor de lixiviación entre aproximadamente 9 y 12,5, en el que el por lo menos un ácido divalente o trivalente no es ácido carbónico, y los equivalentes totales de ácido están entre aproximadamente 0,1 y 0,6 veces los moles totales de alcanolaminas y amoníaco, en el que la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 8,3 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora hasta que se obtiene una disolución acuosa que contiene cobre que tiene por lo menos 80 gramos de cobre disuelto por litro. En una forma de realización preferida, el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 gramos y 130 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 8 horas o menos, y el pH está entre 10 y 12, o entre 11,7 y 12,2. En una forma de realización, hay una pluralidad de ácidos, y por lo menos 10% de los equivalentes de ácido son ácido bórico, ácido carbónico, o una mezcla de los mismos.

ES 2 319 664 T3

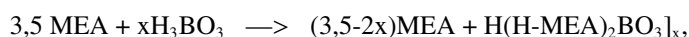
El procedimiento para obtener un producto final puede ser de dos etapas, en el que un primer producto que tiene entre aproximadamente 80 y aproximadamente 120 gramos de cobre disuelto por litro se obtiene como se describe anteriormente, comprendiendo el procedimiento además poner en contacto el primer producto con un oxidante y con una masa de cobre durante un tiempo suficiente para aumentar el cobre disuelto entre 5 y 40 gramos adicionales de cobre por litro para formar un producto final, en el que la velocidad media de disolución del cobre en el primer producto es menor que 4,3 gramos de cobre por litro por hora. Si el licor de lixiviación acuoso comprende además amoníaco, entonces los moles de amoníaco son menores que aproximadamente un tercio de los moles de alcanolamina, por ejemplo cuando la relación en moles de alcanolamina o alcanolaminas a amoníaco oscila desde 100:1 hasta 5:1. Preferentemente, por lo menos 85% de los moles totales de alcanolaminas y amoníaco son MEA. En algunas formas de realización, el ácido comprende un ácido carboxílico divalente o trivalente. En formas de realización preferidas, el licor de lixiviación comprende por lo menos 0,3 equivalentes de ácido bórico por equivalente de alcanolamina total o, como alternativa, el licor de lixiviación comprende por lo menos 0,3 equivalentes de carbonato, borato, fosfato, sulfato, citrato, oxalato, malonato, o sus mezclas, por equivalente (moles) de alcanolamina. Típicamente, el oxidante es aire, añadido a una velocidad entre aproximadamente 339800 y aproximadamente 67900 litros (aproximadamente 12.000 a aproximadamente 24.000 pies cúbicos estándar) por hora por 43530 litros (11.500 galones) de volumen.

No todo el ácido se debe de añadir al comienzo del procedimiento de disolución. En una forma de realización, algo de ácido se añade posteriormente durante la disolución del cobre metálico, en el que los equivalentes totales de ácidos añadidos al licor de lixiviación acuoso son entre 0,2 y 0,6 veces los moles totales de alcanolaminas y amoníaco. Como alternativa, la relación de equivalentes de ácido a los moles totales de alcanolaminas y amoníaco está inicialmente entre 0,03:1 y 0,15:1, comprendiendo el procedimiento además añadir ácido adicional al licor de lixiviación durante la disolución, para obtener un producto que comprende entre 0,3 y 0,7 equivalentes de ácido por moles totales de alcanolaminas y amoníaco. Los ácidos preferidos incluyen ácido cítrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y ácido bórico.

En una forma de realización, el licor de lixiviación comprende por lo menos aproximadamente 0,5% de un primer ácido seleccionado de entre el grupo constituido por ácido cítrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos, y por lo menos 1% de un segundo ácido, en el que el segundo ácido es diferente del primer ácido.

Ventajosamente, la cantidad de masa de cobre está entre 500 gramos y 5.000 gramos por litro de licor de lixiviación acuoso. Se obtienen velocidades iniciales más rápidas si la masa de cobre se lava previamente con ácido para eliminar óxidos que pueden dificultar la disolución del cobre.

Un procedimiento ejemplar usa un licor de lixiviación que comprende MEA parcialmente complejada, por ejemplo según la siguiente ecuación, en la que el ácido es ácido bórico:



en la que x está entre aproximadamente 0,1 y 1,5, preferentemente entre aproximadamente 0,2 y 1,0. En formas de realización seleccionadas, el ácido comprende ácido carbónico añadido en forma de dióxido de carbono, en el que la complejación parcial se denomina "carbonatación parcial". De forma beneficiosa, si se han de añadir ácidos monovalentes y/o ácidos orgánicos al licor de lixiviación, también se usan ácido carbónico, ácido bórico, o ambos. Como alternativa, se puede usar ácido fosfórico si se han de añadir al licor de lixiviación ácidos monovalentes y/o ácidos orgánicos. De otro modo, la cantidad de ácido requerida reducirá la masa de cobre que puede ser complejada por el producto resultante. Adicionalmente, cuando está presente por lo menos algún otro ácido, en formas de realización preferidas de la invención, ventajosamente también está presente ácido carbónico, ácido bórico, o ambos, en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 10% (como equivalentes de ácido) de los equivalentes de ácido a añadir. Típicamente, los equivalentes de ácido a añadir están entre aproximadamente 3% y 80%, típicamente entre 5% y 70%, por ejemplo entre 10 y 65%, o entre 40 y 65%, de los equivalentes (típicamente moles) de alcanolaminas y amonio (si lo hay) presentes. Para licores de lixiviación a base de MEA, el pH del licor de lixiviación es beneficiosamente 8 a 13, preferentemente 9 a 12,5, por ejemplo 9,5 a 12,5.

En formas de realización preferidas de la invención, el procedimiento de disolución se lleva a cabo como un procedimiento por lotes, en el que la velocidad media de disolución del cobre es aproximadamente 2,5 a 40 g/l-hora, más típicamente aproximadamente 8 a aproximadamente 18 g/l-hora. El procedimiento también se puede llevar a cabo como un procedimiento continuo. En una forma de realización, un primer producto que tiene entre aproximadamente 80 y aproximadamente 120 gramos de cobre disuelto por litro se prepara mediante un procedimiento por lotes, y el contenido de cobre del producto se incrementa subsiguientemente entre 100 y 130 gramos de cobre disuelto por litro, en el que el incremento subsiguiente se logra mediante un procedimiento continuo o por lotes, separado.

Si el ácido carbónico es el ácido principal o único (no según la invención actualmente reivindicada), entonces ventajosamente el licor de lixiviación acuoso comprende aproximadamente 0,5 a 5%, o de 1 a 12% en peso de dióxido de carbono. Un licor de lixiviación ejemplar comprende entre aproximadamente 32% y aproximadamente 40% en peso de MEA, y entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 5% en peso de dióxido de carbono. A 20% de MEA y 0,5% de dióxido de carbono, sólo hay 0,07 equivalentes de ácido por equivalente de MEA. La composición resultante puede no ser capaz de utilizar completamente la MEA para complejar el cobre en el estado disuelto. A 36%

ES 2 319 664 T3

de MEA y 5% de dióxido de carbono, hay 0,4 equivalentes de ácido por equivalente de MEA. A 36% de MEA y 9% de dióxido de carbono, hay 0,7 equivalentes de ácido por equivalente de MEA. Esto está próximo a la relación ideal de 2 equivalentes de ácido por 3,5 moles de MEA, a una relación de aproximadamente 0,57:1, lo que proporciona un producto estable que tiene capacidad para complejar grandes cantidades de cobre.

Según una disposición, se proporciona un procedimiento para producir un producto de disolución acuosa que contiene cobre, comprendiendo dicho procedimiento:

proporcionar en una torre empaquetada una masa de cobre que tiene una red abierta tridimensional permeable a una disolución acuosa;

proporcionar un licor de lixiviación acuoso que comprende agua, MEA y $(\text{HMEA})_2\text{CO}_3$, $\text{H}(\text{HMEA})_2\text{PO}_4$, $(\text{HMEA})_2\text{SO}_4$, $\text{H}(\text{HMEA})_2\text{BO}_3$, $(\text{HMEA})\text{F}$, $(\text{HMEA})\text{Cl}$, $(\text{HMEA})_2\text{oxalato}$, $(\text{HMEA})_2\text{malonato}$, $(\text{HMEA})_2\text{citrato}$, $(\text{HMEA})\text{BF}_4$, $(\text{HMEA})\text{formiato}$, $(\text{HMEA})\text{acetato}$, $(\text{HMEA})\text{propionato}$, o sus mezclas, en el que dicho licor de lixiviación acuoso se produce formando una composición acuosa que comprende ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido fluobórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, o sus mezclas, respectivamente, y aproximadamente 30% a aproximadamente 45% en peso de MEA, incluyendo aquella MEA que es parte de una sal;

proporcionar aire, oxígeno, o una mezcla de los mismos; y

poner en contacto el licor de lixiviación acuoso con el aire, oxígeno, o una mezcla de los mismos y con la masa de cobre, provocando de ese modo la disolución de una porción de la masa de cobre, y formando el producto de disolución acuosa que contiene cobre, en el que el pH del licor de lixiviación acuoso está entre 8 y 13 y la temperatura está entre 25°C y 100°C, y en el que el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 gramos y 130 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 48 horas o menos. Según la presente invención, si se añade ácido carbónico o dióxido de carbono a la MEA acuosa, existe por lo menos algún otro ácido, por ejemplo por lo menos algún otro de los ácidos enumerados, también añadido a la MEA acuosa.

Ventajosamente, el pH del licor de lixiviación acuoso está entre 9 y 12,5, preferentemente entre 9,5 y 12,5, como alternativa entre 10,2 y 12,7, por ejemplo entre 11,7 y 12,2. Se puede añadir ácido y/o alcanolamina (o amoníaco o sales de amonio) para controlar el pH, o se puede dejar que el pH se desplace a medida que el licor de lixiviación disuelve el cobre. En una forma de realización preferida, el pH es mayor que aproximadamente 10,5 durante la primera parte del procedimiento, por ejemplo hasta que la composición haya disuelto por lo menos 80 gramos de cobre por litro, y después el pH se ajusta bajándolo entre 9 y 10 por adición de uno o más de los ácidos enumerados, por ejemplo ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido bórico o compuestos que se hidratan para formar ácido bórico, ácido clorhídrico, ácido acético, cualquiera de los otros ácidos enumerados, o sus mezclas. En formas de realización preferidas, la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 80°C, por ejemplo entre 45°C y 65°C, como alternativa entre 50°C y 70°C. Ventajosamente, el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 gramos y 130 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 12 horas o menos, por ejemplo en 8 horas o menos, por ejemplo entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8 horas.

Ventajosamente, el licor de lixiviación está libre de hidróxido de amonio. En otra forma de realización, hasta aproximadamente la mitad de los moles de alcanolamina, por ejemplo MEA, en el licor de lixiviación acuoso se puede sustituir por amoníaco. Preferentemente, si se añade amoníaco, menos de aproximadamente un tercio de los moles de alcanolamina se sustituye por amoníaco.

Ventajosamente, el licor de lixiviación está libre de hidróxidos de metales alcalinos. Ventajosamente, el licor de lixiviación está libre de poliaminas. Ventajosamente, el licor de lixiviación está libre de alcoholes.

Ventajosamente, el licor de lixiviación está libre de ácidos carboxílicos. En otra forma de realización, hasta todo el ácido añadido al licor de lixiviación acuoso puede ser ácidos carboxílicos. Si todos los ácidos son ácidos carboxílicos, entonces se prefiere un ácido barato tal como ácido acético, o, como alternativa, se prefiere un ácido multivalente tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido cítrico, o similar, o una mezcla de los mismos. Preferentemente, si se añade ácido carboxílico al licor de lixiviación acuoso, menos de aproximadamente un tercio de los equivalentes de ácido total a añadir es ácido carboxílico, y el ácido restante es un ácido mineral tal como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido bórico o compuestos que se hidratan para formar ácido bórico, y/o ácido carbónico.

El procedimiento se favorece calentando los ingredientes durante el comienzo, y enfriando los ingredientes durante la disolución del cobre a alta velocidad, y esto se realiza ventajosamente con un intercambiador de calor. Como se usa en la presente memoria, la fase de comienzo es el período en el que el licor de lixiviación comprende menos de aproximadamente 5 gramos de cobre disuelto por litro, o cuando la velocidad de disolución del cobre es menor que aproximadamente 4 gramos por litro por hora. Estos parámetros no son importantes. La temperatura se puede mantener constante, o se puede dejar que varíe entre límites predeterminados, por ejemplo a una temperatura entre 25°C y 100°C, preferentemente a una temperatura entre 30°C y 80°C, por ejemplo a una temperatura entre 40°C y 80°C. La clave es

ES 2 319 664 T3

5 obtener la temperatura deseada y mantener la temperatura o programa de temperatura deseado. La disolución del ácido en la alcanolamina genera calor, y la disolución de la masa de cobre en el licor de lixiviación genera calor. La composición perderá calor al medio ambiente, y el paso de aire a través de la composición también eliminará calor. El equilibrio entre la generación y eliminación de calor está dentro de la pericia del experto ordinario en la materia, basándose en esta descripción.

Según una disposición, se proporciona un procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre, que comprende:

10 proporcionar un licor de lixiviación acuoso que comprende agua, MEA, y dióxido de carbono, ácido bórico, o una mezcla de los mismos, en el que la temperatura del licor de lixiviación es mantiene a una temperatura entre 25°C y 100°C, y el pH del licor de lixiviación está entre 9 y 12,5;

15 proporcionar oxígeno; y

poner en contacto el licor de lixiviación y el oxígeno con cobre metálico, provocando de ese modo la disolución de por lo menos una porción del cobre metálico, y formando la disolución acuosa que contiene cobre. La velocidad de disolución de cobre metálico está ventajosamente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 36 gramos de cobre metálico disuelto por litro de licor de lixiviación por hora. Preferentemente, la velocidad de disolución de cobre metálico es por lo menos 17 gramos de cobre metálico disuelto por litro de licor de lixiviación por hora. Si se va a añadir ácido durante el procedimiento de disolución, se puede añadir dióxido de carbono al gas que comprende oxígeno molecular. Sin embargo, se ha de observar que según la invención actualmente reivindicada, si el ácido es ácido carbónico, está presente adicionalmente por lo menos algún otro ácido. ventajosamente, la puesta en contacto se realiza en una torre empaquetada que tiene un volumen, en la que la etapa de adición de oxígeno comprende añadir aire a una velocidad de entre aproximadamente 339800 y aproximadamente 679600 litros (aproximadamente 12.000 y aproximadamente 24.000 pies cúbicos estándar) por hora por 43530 litros (11.500 galones) de volumen. El licor de lixiviación se hace circular ventajosamente, eliminando el licor de lixiviación desde la parte inferior de la torre empaquetada y reintroduciendo el licor de lixiviación en la parte superior de la torre empaquetada.

30 El licor de lixiviación acuoso comprende por lo menos aproximadamente 0,05 equivalentes de ácido por equivalentes totales de alcanolaminas y amoníaco durante la disolución. De hecho, cuanto menor es el contenido de ácido, más rápida es la velocidad de disolución, hasta cierto punto. El licor de lixiviación acuoso comprende preferentemente por lo menos aproximadamente 0,1 equivalentes de ácido por equivalentes totales de alcanolaminas y amoníaco, si lo hay, en el que el ácido se combina con una porción de las alcanolaminas para formar una sal de alcanolamonio. El ácido o ácidos proporcionan los aniones, también denominados contraiones. Los contraiones pueden ser cualquiera de carbonato, borato, citrato, oxalato, malonato, acetato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, sulfato, fosfato, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos. Ventajosamente, el contraión se añade como un ácido, o como un gas que forma un ácido, o una combinación de los mismos. En algunas formas de realización, los ácidos se pueden añadir como sales, por ejemplo como sales de amonio, por ejemplo. Generalmente, los ácidos preferidos son los ácidos más baratos disponibles. Sin embargo, aunque HCl es barato, el ión cloruro no se prefiere puesto que puede promover la corrosión en muchos usos finales. El ácido nítrico no se prefiere debido a que puede potenciar el crecimiento biológico. Por otro lado, el ácido bórico se prefiere incluso a un mayor coste, debido a que el ácido bórico tiene propiedades biocidas y piroresistentes que son generalmente beneficiosas para los conservantes de la madera, que es el uso final preferido para muchos de los productos producidos mediante el procedimiento de esta invención. Se prefiere el dióxido de carbono (ácido carbónico) debido a su coste y facilidad de uso, especialmente cuando se combina con uno o más ácidos adicionales.

50 Se pueden incorporar al producto final dos contraiones, y la relación de contraiones diferentes puede ser cualquier relación, por ejemplo de 100:1 a 1:100. Se pueden usar más de dos contraiones. Los contraiones pueden incluir especies monovalentes, especies divalentes, especies trivalentes, o cualesquiera mezclas de los mismos. Generalmente, se prefieren contraiones que tienen una valencia de menos dos o menos tres al pH deseado de entre 8 y 13; por ejemplo se prefieren el carbonato, borato, fosfato, sulfato, citrato, oxalato, malonato, o sus mezclas. Los contraiones inorgánicos preferidos son carbonato (del ácido carbónico), borato (del ácido bórico), fosfato (del ácido fosfórico), sulfato (del ácido sulfúrico), o sus mezclas, e incluyendo también sus sales de amonio. Los contraiones orgánicos preferidos son citrato (del ácido cítrico), acetato (del ácido acético y/o del anhídrido acético), oxalato (del ácido oxálico), malonato (del ácido malónico), o sus mezclas, e incluyendo también sales amónicas de los mismos. Si el carbonato es el único anión, el procedimiento es similar al descrito en la patente US nº 6.646.147 en propiedad común. En la actual invención, por lo menos hay un ácido presente en el licor de lixiviación que no es ácido carbónico.

60 En una forma de realización, el licor de lixiviación acuoso comprende un número de alcanolaminas. Preferentemente, por lo menos 51% o más, preferentemente por lo menos 70%, por ejemplo por lo menos 85% de los moles de alcanolamina son MEA, en el que las alcanolaminas restantes pueden ser cualquier alcanolamina que se puede combinar con los iones cobre y MEA para formar un complejo estable soluble. Por estable se quiere decir que el producto de cobre disuelto acuoso, que tiene una concentración inicial de cobre disuelto entre 80 y 130 gramos por litro, preferentemente de 100 a 120 gramos por litro, retendrá en disolución por lo menos 95% del cobre disuelto original tras ser almacenado durante 2 meses a 43,33°C cuando se abre un tanque a la atmósfera y entonces se toma una muestra seis horas más tarde. En otra forma de realización, el licor de lixiviación acuoso comprende una alcanolamina y amoníaco.

ES 2 319 664 T3

Si está presente el amoníaco, ventajosamente los moles de alcanolamina o alcanolaminas a amoníaco oscilan desde 100:0 hasta 4:3, por ejemplo desde 100:1 hasta 5:1. Nuevamente, las alcanolaminas pueden incluir cualesquiera alcanolaminas que se pueden combinar con el cobre, el amoníaco, y las otras alcanolaminas (si las hay) para formar un complejo estable soluble. Preferentemente, por lo menos 51% y más, preferentemente por lo menos 70%, por ejemplo por lo menos 85% de los moles totales de alcanolaminas y amoníaco es MEA, en el que las alcanolaminas restantes pueden ser cualquier alcanolamina que se puede combinar con iones cobre y MEA para formar un complejo estable soluble.

El licor de lixiviación acuoso comprende por lo menos aproximadamente 0,05 equivalentes de ácido por equivalentes totales de alcanolaminas y amoníaco durante la disolución. El licor de lixiviación acuoso comprende preferentemente entre 0,1 y 0,8 veces equivalentes de ácido por equivalentes totales de alcanolaminas y amoníaco durante la disolución, en el que el ácido se combina con una porción de las alcanolaminas para formar una sal de alcanolamonio. Los equivalentes totales de ácidos añadidos al licor de lixiviación acuoso antes y/o durante la disolución de cobre metálico es beneficiosamente 0,05 a 0,7 veces, preferentemente de 0,2 a 0,7 veces, por ejemplo de 0,3 a 0,5 veces los equivalentes totales de alcanolaminas (y de amoníaco si lo hay) presentes en el licor de lixiviación. Nuevamente, pueden estar presentes al principio, en el procedimiento de disolución, cantidades más bajas de ácido. Por ejemplo, el ensayo de disolución que proporciona las excelentes velocidades de disolución mostradas en la Figura 8 se realizó con un licor de lixiviación acuoso que contiene aproximadamente 2% de dióxido de carbono y aproximadamente 46% de MEA, que tiene aproximadamente 0,12 equivalentes de ácido por mol de MEA. En una forma de realización preferida, los equivalentes de ácido totales del producto, que tiene por lo menos 80 gramos de cobre disuelto, y preferentemente entre 100 y 130 gramos de cobre disuelto por litro, están entre 0,3 y 0,58 de los moles totales de alcanolaminas (y de amoníaco si lo hay).

Los contraiones se añaden típicamente como la forma ácida. Sin embargo, si se desea alguna fracción de amoníaco para usarla como un sustituto parcial de alcanolaminas, entonces se pueden añadir sales de amonio o sales de alcanolamina del ácido. Esto es ventajoso debido a que la adición de ácido al licor de lixiviación acuoso es exotérmica, y durante el proceso, cuando la disolución del cobre es rápida (por ejemplo, mayor que 10 gramos por litro por hora), entonces la eliminación del calor a partir de la composición es un factor limitante. Si se añaden las sales de amonio al licor de lixiviación acuoso en oposición a los ácidos, se genera poco calor mezclando las sales de amoníaco con el licor de lixiviación acuoso. De forma similar, el ácido se puede mezclar con alcanolamina antes de mezclar la combinación en el licor de lixiviación acuoso, de forma que el calor generado al mezclar los dos componentes se pueda eliminar antes de añadir la mezcla al licor de lixiviación acuoso. Por supuesto, cuando el ácido se combina con alcanolaminas o con amoníaco, se genera un calor sustancial. Sin embargo, si este calor se genera en una composición exterior a la vasija de disolución, la corriente añadida pequeña se puede enfriar fácilmente según sea necesario antes de mezclar las sales de amonio y/o las sales de alcanolamonio con el licor de lixiviación acuoso.

Una porción de los contraiones se puede añadir como una sal, por ejemplo fosfato monosódico, sulfato de sodio, etc., pero se desaconseja tal uso de sales (excepto sales de amonio y de alcanolaminas), puesto que la sal en la madera tratada con el producto de esta invención promueve la corrosión de los accesorios metálicos, y puede incrementar la velocidad de lixiviación del cobre a partir de la madera.

La cantidad de contraión presente se puede monitorizar más o menos mediante el pH de la composición. Ventajosamente, los contraiones están presentes en el producto final en una cantidad para proporcionar aproximadamente 2 equivalentes por cada 3,5 a 4 alcanolaminas. Por ejemplo, si el sulfato procedente del ácido sulfúrico es el contraión, la relación molar de sulfato a MEA total es ventajosamente aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:4,5, por ejemplo aproximadamente 1:3,5 a aproximadamente 1:4. El ácido que proporciona los contraiones se puede añadir a la composición acuosa inicial de alcanolamina antes de comenzar el proceso de disolución del cobre. La disolución de cobre es más rápida a un pH más elevado dentro del intervalo de 9 a 12,5, y generalmente un proceso más rápido es más económico. Puesto que la cantidad de ácido y MEA en el producto generalmente se fija para mantener un pH elevado durante la disolución, es ventajoso comenzar con un licor de lixiviación acuoso que sea deficiente en ácido, y después añadir ácido a medida que transcurre el proceso, ya sea continua o intermitentemente. Por ejemplo, al comienzo de un proceso de disolución por lotes, un licor de lixiviación acuoso puede contener por ejemplo un ácido divalente y MEA, en el que la relación en moles del ácido divalente a MEA está entre 0,1:3,5 y 0,8:3,5. Como alternativa, por ejemplo, al comienzo de un proceso de disolución por lotes, un licor de lixiviación acuoso puede contener por ejemplo un ácido trivalente y MEA, en el que la relación en moles del ácido trivalente a MEA está entre 0,066:3,5 y aproximadamente 0,53:3,5, por ejemplo entre un quinceavo a más de la mitad del ácido bórico anticipado para ser incorporado en el producto final. A medida que progresa la disolución, el pH se puede elevar, y se puede añadir ácido adicional. Si la cantidad de ácido presente inicialmente es mayor que 1 mol de ácido divalente por 3,5 moles de MEA, entonces, a medida que la disolución progresa, el pH puede bajar, y se puede añadir MEA adicional. A medida que el proceso de disolución transcurre, se pueden añadir alcanolaminas y/o ácido adicionales para mantener el pH en el intervalo de 8 a 13, por ejemplo de 9 a 12,5, o de 9,5 a 12,5. En una forma de realización preferida, el pH es de 10 a 12.

Preferentemente, los ácidos se añaden al licor de lixiviación acuoso antes y/o durante el proceso de disolución de cobre. Por ejemplo, si el producto deseado comprende contraiones tanto de borato como de carbonato, se puede añadir a la composición inicial la cantidad necesaria de borato. Se puede añadir dióxido de carbono continuamente, por ejemplo incluyéndolo en el aire o el gas que contiene oxígeno usado como antioxidante, o intermitentemente, por ejemplo para controlar el pH de la composición reciclada. Por ejemplo, una composición puede tener MEA como la alcanolamina, y tanto borato como carbonato como contraiones, por ejemplo en una relación molar de aproxima-

ES 2 319 664 T3

5 damente 3,5 MEA/0,7 borato/0,3 carbonato en el producto acabado, en el que el proceso comienza sin carbonato en el licor de lixiviación acuoso, pero el carbonato se añade a medida que progresa el proceso, y el borato disponible se puede complejar como $\text{Cu}(\text{H-MEA})(\text{MEA})_{1,5}\text{BO}_3$ dependiendo del pH. A medida que el borato se compleja en el producto, los componentes activos en el licor de lixiviación acuoso se pueden convertir principalmente en MEA y $(\text{HMEA})_2\text{CO}_3$, produciéndose el licor de lixiviación carbonatando parcialmente la MEA. En una forma de realización menos preferida, la disolución de cobre se realiza con solo un contraión presente, y entonces a medida que el proceso de disolución está próximo a acabar o está terminando, se añade al licor de lixiviación acuoso un segundo ácido.

10 Los ácidos más preferidos son ácido acético, ácido cítrico (principalmente debido a que se usa en un producto comercial), ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, y ácido carbónico. La composición del licor de lixiviación acuoso está escrita en términos de los componentes que se añaden o que se podrían añadir juntos para formar el licor de lixiviación acuoso. Por ejemplo, las concentraciones de carbonato se dan como porcentaje en peso de dióxido de carbono, aunque la cantidad de dióxido de carbono real en el licor de lixiviación acuoso puede ser invisiblemente pequeña a medida que el dióxido de carbono reacciona con agua para formar ácido carbónico, el cual se combina entonces con alcanolaminas para formar carbonatos de alcanolammonio. Con la excepción de carbonatos, 15 la concentración de los cationes, excepto que se establezca específicamente de otro modo, se proporciona como la cantidad del ácido correspondiente añadido al licor de lixiviación acuoso. De forma beneficiosa, el licor de lixiviación acuoso comprende, a medida que se disuelve el cobre, por lo menos de aproximadamente 0,5% de un primer ácido seleccionado de entre el grupo constituido por ácido cítrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, o dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos, y por lo menos 1% de uno o más ácidos orgánicos adicionales, ácidos minerales, o sus combinaciones, incluyendo pero sin limitarse a las ya mencionadas, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, boruro ácido, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido fluorobórico o cualesquiera mezclas de los mismos.

25 A menudo es ventajoso tener dos o más contraiones presentes en el producto final. En una forma de realización, un primer contraión es un carbonato, mientras que el segundo contraión puede ser cualquier anión orgánico o inorgánico soluble, por ejemplo borato, citrato, oxalato, malonato, acetato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, sulfato, fosfato, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos. El carbonato se puede añadir en la forma de dióxido de carbono gaseoso, que es muy soluble en una composición acuosa de alcanolamina. 30 Se prefiere que los equivalentes del carbonato (ácido carbónico) comprendan por lo menos 20%, por ejemplo por lo menos 50%, de los equivalentes del ácido total añadido al licor de lixiviación acuoso.

35 En una forma de realización, un primer contraión es un borato, mientras que el segundo contraión puede ser cualquier anión orgánico o inorgánico soluble, por ejemplo carbonato, citrato, oxalato, malonato, acetato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, sulfato, fosfato, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos. El ácido bórico se puede añadir en forma de H_3BO_3 , ácido metabórico HBO_2 , ácido pirobórico $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, óxido bórico B_2O_3 , o sus sales de amonio o sus combinaciones, pero la concentración se da como porcentaje de H_3BO_3 . Se prefiere que los equivalentes del borato comprendan por lo menos 20%, por ejemplo por lo menos 50%, de los equivalentes del ácido total añadido al licor de lixiviación acuoso.

40 En una forma de realización, un primer contraión es un sulfato, mientras que el segundo contraión puede ser cualquier anión orgánico o inorgánico soluble, por ejemplo borato, carbonato, citrato, oxalato, malonato, acetato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, sulfato, fosfato, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos. El sulfato se puede añadir en forma de ácido sulfúrico, sulfato de monoamonio, sulfato diamónico, 45 ácido sulfúrico fumante, SO_3 o SO_2 gaseoso, o combinaciones de los mismos, pero la concentración será como porcentaje de H_2SO_4 . Se prefiere que los equivalentes del borato comprendan por lo menos 20%, por ejemplo por lo menos 50% de los equivalentes del ácido total añadido al licor de lixiviación acuoso.

50 En una forma de realización, un primer contraión es un citrato, mientras que el segundo contraión puede ser cualquier anión orgánico o inorgánico soluble, por ejemplo borato, carbonato, sulfato, oxalato, malonato, acetato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, fosfato, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos. El citrato se puede añadir en forma de ácido cítrico, citrato monoamónico, o sus combinaciones, pero la concentración será como porcentaje de ácido cítrico. Se prefiere que los equivalentes del citrato comprendan por lo menos 20%, por ejemplo por lo menos 50%, de los equivalentes del ácido total añadido al licor de lixiviación.

55 En una forma de realización, un primer contraión es un fosfato, mientras que el segundo contraión puede ser cualquier anión orgánico o inorgánico soluble, por ejemplo borato, carbonato, citrato, oxalato, malonato, acetato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos. El fosfato se puede añadir en forma de ácido fosfórico, fosfato monoamónico, fosfato diamónico, o sus combinaciones, pero la concentración será como porcentaje de H_3PO_4 . Se prefiere que los equivalentes del fosfato comprendan por lo menos 20%, por ejemplo por lo menos 50%, de los equivalentes del ácido total añadido al licor de lixiviación acuoso. Los iones fosfato reaccionarán con cobre durante el uso subsiguiente como conservante, lo que reduciría beneficiosamente la lixiviación del cobre desde la madera tratada con el producto, en comparación con la lixiviación que se observaría si los contraiones fuesen sulfato, por ejemplo.

65 En una forma de realización, un primer contraión es un acetato, mientras que el segundo contraión puede ser cualquier anión soluble orgánico o inorgánico, por ejemplo borato, citrato, oxalato, malonato, formiato, propionato, ascorbato, cloruro, fluoruro, boruro, bromuro, sulfato, fosfato, nitrato, fluoroborato, o cualesquiera mezclas de los mismos.

El acetato se puede añadir en forma de ácido acético, anhídrido acético, o una mezcla de los mismos, aunque las concentraciones se dan como porcentaje de ácido acético. Se prefiere que los equivalentes del acetato comprendan por lo menos 20%, por ejemplo por lo menos 50%, de los equivalentes del ácido total añadido al licor de lixiviación acuoso.

5 La velocidad de disolución es crítica para la utilidad económica. Los métodos de la técnica anterior tuvieron típicamente velocidades medidas de disolución del orden de menos de 1 gramo de cobre por litro por hora. El método de la patente US n° 6.646.147 describe un procedimiento en el que la velocidad de disolución de cobre estaba entre 7 y aproximadamente 20 gramos de cobre por litro por hora. Cierta forma de realización preferida de la actual invención puede lograr velocidades de disolución de 17 a 40 gramos de cobre por litro por hora, por ejemplo mantener una velocidad
10 de disolución de cobre entre 17 y 30 gramos de cobre por litro por hora durante por lo menos 5 horas consecutivas. El procedimiento se puede llevar a cabo a cualquier temperatura conveniente, por ejemplo desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 100°C. El procedimiento se puede llevar a cabo cerca de la temperatura ambiente, por ejemplo entre 15°C y 25°C, si el reactor se puede usar durante varios días, digamos aproximadamente 48 horas o menos, para disolver entre aproximadamente 100 y 130 gramos de cobre disuelto por litro de licor de lixiviación acuoso. La
15 velocidad media de disolución de cobre en la variante de 48 horas de la invención es mayor que aproximadamente 2,1 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso por hora. Sin embargo, tales velocidades bajas no son formas de realización preferidas de la invención, y el procedimiento puede ser competitivo sólo si las velocidades medidas de disolución son por lo menos dos veces aquellas, por ejemplo por lo menos 4,2 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso por hora.

20 Sin embargo, una ventaja principal del procedimiento de la actual invención es proporcionar un producto que tiene por lo menos aproximadamente 100 gramos de cobre disuelto por litro en 12 horas o menos. Tal procedimiento requiere velocidades medias de disolución mayores que aproximadamente 8,3 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso por hora. Más preferentemente, las formas de realización más preferidas de la invención proporcionan un
25 producto que tiene por lo menos aproximadamente 100 gramos de cobre disuelto por litro en 8 horas o menos. Tal procedimiento requiere velocidades medidas de disolución mayores que aproximadamente 12,5 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso por hora. Lo más preferido es un procedimiento que toma seis horas o menos, ya que un lote se puede preparar, procesar y enviar en una jornada normal de trabajo de 9 horas. Tal procedimiento requiere velocidades medias de disolución mayores que aproximadamente 6 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación
30 acuoso por hora.

Se ha descubierto que la velocidad de disolución del cobre es lenta al comienzo y al final del proceso de disolución, y es más rápida en la parte intermedia del proceso. La clave para obtener un producto en 4 a 6 horas es minimizar el comienzo lento y el final lento.

35 La velocidad de disolución del cobre es más rápida a mayores temperaturas dentro del intervalo afirmado al comienzo, al final del proceso, y en la parte intermedia del proceso. Temperaturas entre 93°C y 140°C pueden proporcionar velocidades de disolución muy altas, pero el proceso sería relativamente peligroso debido a las presiones y calor requeridos, y la composición estaría por encima de la temperatura del punto de inflamación de MEA. Generalmente, el proceso se lleva a cabo a temperaturas por debajo de aproximadamente 93°C, más preferentemente por debajo de aproximadamente 90°C. Ventajosamente, el proceso se lleva a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo de 30°C hasta aproximadamente 90°C, preferentemente desde 40°C hasta 80°C, como alternativa desde aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 65°C, o desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 85°C.

45 Si se añade un licor de lixiviación acuoso a temperatura ambiente, a una masa de cobre, también a temperatura ambiente, la velocidad de disolución será muy lenta, por ejemplo en el intervalo de un gramo de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso por hora. Tal velocidad de reacción lenta puede no generar suficiente calor para elevar suficientemente la temperatura del licor de lixiviación acuoso en los intervalos preferidos, lo que aseguraría una reacción más rápida y una generación de suficiente calor para lograr una temperatura incluso más elevada. Por lo tanto, el licor
50 de lixiviación acuoso y el cobre se deben de calentar habitualmente al comienzo de un proceso por lotes, y después el calor se debe de retirar del sistema a medida que transcurre la disolución del cobre. El simple proceso de añadir ácido a alcanolamina genera algo de calor. El calentamiento inicial se puede lograr por lo menos parcialmente mezclando una porción del ácido, por ejemplo entre una décima parte a todos los moles totales de ácido a añadir, típicamente desde tres décimas partes a ocho décimas partes de los moles totales de ácido a añadir, con la composición acuosa de alcanolamina para formar el licor de lixiviación acuoso. El calor que resulta de la adición inicial de ácido a la alcanolamina acuosa se usa ventajosamente para precalentar el licor de lixiviación acuoso resultante y el cobre. Típicamente, se puede añadir calor adicional en las primeras etapas del proceso, para incrementar adicionalmente la temperatura, por ejemplo usando un intercambiador de calor. Ventajosamente, el intercambiador de calor puede también eliminar el calor, y se usa para retirar el calor cuando la disolución del cobre excede un valor moderado, por ejemplo aproximadamente 5 a 10 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso por hora. El calor se tendrá que retirar para
60 evitar que la temperatura de la reacción exceda el nivel predeterminado, por ejemplo 65°C u 80°C.

Generalmente, también es ventajoso añadir una cantidad de cobre disuelto al icor de lixiviación inicial. Se ha encontrado sorprendentemente que las velocidades de disolución del cobre permanecen bajas incluso en el licor de lixiviación acuoso precalentado, hasta que el licor de lixiviación acuoso forma cierto nivel crítico de cobre. Sin estar atados por la teoría, los iones cobre (II) en el licor de lixiviación acuoso pueden reaccionar con cobre metálico para crear iones cobre (I), que a su vez se oxidan rápidamente por el aire en iones cobre (II). La velocidad de disolución del cobre en un licor de lixiviación acuoso es lenta hasta que la concentración de cobre alcanza cierto valor, y este valor

ES 2 319 664 T3

está entre 1 gramo y 17 gramos de cobre disuelto por litro. Esta concentración crítica, que puede estar por ejemplo entre 2 y 10 gramos de cobre disuelto por litro de licor de lixiviación acuoso, se puede alcanzar permitiendo que el licor de lixiviación acuoso precalentado reaccione con el oxidante y con cobre durante un período de 30 minutos a 4 horas (dependiendo de la temperatura, caudales, y otros criterios). Como alternativa, se puede establecer inmediatamente una concentración inicial de cobre disuelto en el licor de lixiviación acuosa reciente si algo del producto residual, por ejemplo 2% a 6%, se deja en el reactor. Esto a menudo no se puede evitar ya que a menudo es difícil de eliminar el producto de las tuberías de flujo, bombas, y partes parcialmente aisladas del sistema.

Es necesario tener suficiente área superficial de cobre disponible para mantener velocidades elevadas. El área superficial de cobre que está en contacto con el licor de lixiviación en el reactor debería ser por lo menos 0,001 m² por litro de licor de lixiviación acuoso, y es preferentemente por lo menos 0,01 m² por kilogramo de masa de cobre. La elevada área superficial se puede proporcionar proporcionando el cobre como alambre o granalla de cobre bruto, con tal de que esté presente un exceso suficiente de cobre. Un área superficial de entre aproximadamente 0,1 m² y 10 m² por kilogramo de masa de cobre es muy ventajosa. Como alternativa, para proporcionar velocidades elevadas de disolución, se pueden usar mayores velocidades de circulación y más turbulencia en el reactor. Generalmente es más barato usar velocidades de reciclado moderadas, y tener un gran exceso de cobre presente en el reactor. Como alternativa o adicionalmente, se puede lograr un comienzo rápido si una porción de la masa de cobre está en una forma que es tanto permeable al licor de lixiviación como al aire, y que tiene un área superficial muy elevada, por ejemplo mayor que aproximadamente 2 m² por kilogramo de masa de cobre. La elevada área superficial promoverá una velocidad de reacción más rápida. La cantidad de tal masa de cobre necesaria sólo será aproximadamente 3 a 15 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso.

Como alternativa o adicionalmente, se puede lograr un comienzo rápido si se incrementa la cantidad de oxígeno en el aire rociado a través del reactor, digamos por lo menos 25% o hasta por lo menos 30%.

Puede haber más de un reactor de disolución. El calentamiento de la composición desde la temperatura ambiente hasta por lo menos aproximadamente 40°C usando combustible puede ser muy caro. En una forma de realización alternativa, se puede usar un pequeño reactor de disolución calentado para precalentar parte del licor de lixiviación acuoso, y beneficiosamente éste licor de lixiviación calentado disolverá algo de cobre y se pondrá incluso más caliente, es decir, hasta una temperatura entre aproximadamente 60°C y 90°C. Este licor de lixiviación parcialmente usado y calentado se puede añadir a un reactor existente que contenga licor de lixiviación adicional y masa de cobre, y el procedimiento de esta invención puede transcurrir. La cantidad de licor de lixiviación procedente del reactor calentado es generalmente menor que 20% del licor de lixiviación total, es decir, entre 3% y 10% del licor de lixiviación total. El licor de lixiviación calentado procedente del pequeño reactor proporcionará calor al cuerpo más grande de licor de lixiviación y masa de cobre en el reactor normal, y también proporcionará concentraciones iniciales bajas de cobre disuelto en el licor de lixiviación, estos dos hechos haciendo que el proceso en el reactor más grande reaccione más rápidamente.

El procedimiento se puede llevar a cabo en dos reactores, usando intercambiadores de calor apropiados para transferir calor desde un proceso en un primer tanque que está disolviendo cobre a una velocidad rápida, por ejemplo mayor que 10 gramos de cobre por litro por hora, al licor de lixiviación y la masa de cobre en un segundo reactor que está en el comienzo del funcionamiento y necesita una entrada de calor. El diseño y operación de los intercambiadores de calor, y la operación de los programas para permitir la carga de la masa de cobre y del licor de lixiviación y el calentamiento subsiguiente están dentro de la pericia del experto ordinario en la materia que se beneficia de esta descripción.

Se puede usar cualquier combinación de los métodos descritos anteriormente para proporcionar una velocidad de disolución del cobre inicial elevada, por ejemplo añadiendo algo de licor de lixiviación que contiene cobre disuelto a la carga inicial del licor de lixiviación, que tiene algo de masa de cobre que tiene una permeabilidad y una elevada relación de área superficial a masa, calentando, añadiendo oxígeno al rocío de aire, y mayores velocidades de circulación y más turbulencia en el reactor. Si el licor de lixiviación disuelve por lo menos 10 gramos de cobre en la primera hora de operación, el producto final se puede alcanzar habitualmente en 8 horas, digamos en aproximadamente 6 a aproximadamente 8 horas.

Según las formas de realización preferidas del procedimiento, una disolución que contiene cobre a base de MEA, que comprende entre 100 y 130 gramos por litro de cobre disuelto por litro, se puede producir en 8-12 horas o menos, más habitualmente en aproximadamente 8 horas o menos, por ejemplo en 4 a 6 horas, a partir de un licor de lixiviación acuoso inicial que comprende menos de aproximadamente 10 gramos de cobre disuelto por litro.

Otro aspecto crítico de la invención es que no se debe permitir que el área superficial del cobre disponible caiga hasta un nivel bajo de forma que la velocidad de reacción deseada no se pueda mantener. Si el producto final deseado comprende 100 a 130 gramos de cobre disuelto en el producto de disolución que contiene cobre, ventajosamente, hay por lo menos 200 gramos, preferentemente por lo menos 400 gramos, por ejemplo entre 500 gramos y 5 kilogramos de masa de cobre por litro de lixiviación acuoso. Además de proporcionar una mayor área superficial disponible al comienzo del proceso, la masa de cobre en exceso ayudará a mantener velocidades de disolución del cobre a medida que el licor de lixiviación disuelve el cobre. Si inicialmente están presentes 500 gramos de cobre por litro de disolución de lixiviación acuosa, entonces el área superficial generalmente sólo disminuirá entre 10% y 50% a medida que se disuelven 100 gramos por litro de esta masa de cobre, y esto ayudará a mitigar las velocidades de disolución más lentas a mayores pH. No hay ninguna cantidad máxima de masa de cobre que se pueda añadir al reactor. En cargas

ES 2 319 664 T3

tales como 5.000 gramos (o más) de masa de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso, la disolución de 100 gramos de masa de cobre en cada litro de disolución de lixiviación no reducirá mucho el área superficial del cobre, sino que el único aspecto negativo es que el tamaño del reactor se hace progresivamente más grande, y las estructuras soporte necesitan ser más fuertes para contener y soportar el exceso de cobre.

5 Un proceso por lotes tiene ventajosamente una velocidad media de disolución en exceso de 10 gramos por litro por hora. La velocidad de disolución es más ventajosamente en exceso de 17 gramos por litro por hora, preferentemente en exceso de 20 gramos por litro por hora, para un licor de lixiviación acuoso hasta que el contenido de cobre disuelto del licor de lixiviación alcanza aproximadamente 80% de la cantidad máxima teórica como complejos de cobre (II),
10 lo que es aproximadamente 1/3,5 veces la concentración total de MEA, o 100 gramos por litro, lo que sea más bajo.

Una velocidad de disolución inicial elevada, por ejemplo mayor que 8 gramos de cobre disuelto por litro de licor de lixiviación en la primera hora, generalmente permitirá, con las condiciones normales del procedimiento, que el producto se produzca en 12 horas. Para reducir el tiempo desde el comienzo de la reacción para obtener el producto
15 por debajo de 8 horas, pueden ser necesarias etapas adicionales, especialmente si el producto final tiene entre 120 y 130 gramos de cobre disuelto por litro de producto. Generalmente, la velocidad de disolución cae a medida que aumenta la cantidad de cobre disuelto hasta 100 g/l de cobre o más, y puede ser difícil mantener velocidades por encima de 10 gramos por litro por hora en licores de lixiviación de MEA acuosos que tengan más de 100 gramos disueltos de cobre por litro. Sin embargo, es ventajoso cargar el licor de lixiviación acuoso con cerca de la cantidad máxima de
20 cobre disuelto posible, para utilizar la alcanolamina disponible, por ejemplo MEA. Por lo tanto, en una realización, se deja que la temperatura aumente a medida que el licor de lixiviación pasa 100 gramos de cobre por litro hasta casi la temperatura máxima en el intervalo. Como alternativa, o adicionalmente, se puede incrementar el contenido de oxígeno del gas rociador.

25 Como alternativa, un producto que contiene entre aproximadamente 100 y 130 gramos de cobre disuelto se obtiene en dos etapas, en el que la primera etapa se produce en un reactor que tiene cantidades más grandes de flujo de aire, y se termina después de que la concentración de cobre excede, por ejemplo, 90 gramos, o 100 gramos, o 110 gramos por litro. Después, las velocidades de adición de oxidante se pueden reducir, por n en 50%, y el licor de lixiviación acuoso puede continuar disolviendo el cobre a la velocidad más lenta. El mezclamiento (con tal de que existe flujo
30 turbulento del licor de lixiviación frente a la masa de cobre) y el mantenimiento de la temperatura también se pueden reducir durante esta segunda etapa. Para maximizar las instalaciones de la planta, puede ser deseable transferir el licor de lixiviación acuoso a un segundo reactor que proporcione una adición de oxidante menos vigorosa, en el que se puede producir una disolución más lenta en un proceso que consume menos energía usando un diseño de reactor más simple que es más barato de hacer funcionar.

35 En una variante de este proceso de dos etapas, el proceso de disolución rápida puede ir seguido de un período de tiempo en el que la velocidad de reacción se reduce enormemente, lo que tiene el beneficio adicional de permitir que el reactor se enfríe, por ejemplo toda la noche. Para conservar la energía y reducir las velocidades de reacción, se puede reducir la cantidad de oxígeno que es rociado por el reactor, hasta digamos entre aproximadamente 0,01 y
40 aproximadamente 5,663 litros (0,2 SCF) de aire por 3, 785 litros (galón) de licor de lixiviación. La velocidad reducida del rociado conservará energía, y también la falta de oxígeno ralentizará adicionalmente la reacción y permitirá que el licor de lixiviación se enfríe. Se puede reducir la velocidad de circulación y/o se puede retirar a una velocidad más rápida que se retira durante las porciones intermedias del proceso. Por lo tanto, aunque la reacción transcurrió para dar un producto en menos de 12 horas, la simple circulación de los agentes reaccionantes, mientras que se permite que se
45 enfríen el reactor, la masa de cobre y el licor de lixiviación, puede prolongar el proceso y cargar más eficazmente el licor de lixiviación con cobre disuelto, con poco tiempo de reposo que no se experimentaría simplemente para enfriar el reactor, reponer la masa de cobre, y preparar para el siguiente lote.

El diseño de reactor más eficaz es una torre empaquetada. En tal torre, la masa de cobre llena una torre una
50 altura sustancial, habitualmente más de 50% de la altura, y opcionalmente más de 75% de la altura. El cobre es ventajosamente activo, lo que significa que la superficie es limpia y está sustancialmente libre de óxidos que pueden dificultar la disolución del cobre. La masa de cobre se puede activar mediante un lavado simple con un ácido. Como se ha descrito previamente, este lavado con ácido puede formar parte ventajosamente del licor de lixiviación. La masa de cobre se puede distribuir en placas (no mostradas) dispuestas dentro de la torre, o la masa de cobre se puede aplicar
55 simplemente para llenar la torre. No es factible agitar el licor de lixiviación con esta carga de sólidos, de forma que generalmente el licor de lixiviación se hace circular en el reactor. La circulación es preferentemente vertical, ya sea en dirección ascendente o en dirección descendente. Aunque el flujo contracorriente puede eliminar de forma más eficaz los gases de un líquido, no es crítico utilizar todo el oxígeno en el gas oxidante.

60 Generalmente, el reactor debe tener una abertura que permita un acceso fácil, de forma que se le pueda añadir la masa de cobre. La masa de cobre se puede pretratar para hacer que la superficie sea más activa.

Breve descripción de los dibujos

65 La presente mención se describirá ahora con más detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato para disolver por lotes, a usar para realizar la presente invención de una manera por lotes;

ES 2 319 664 T3

La Figura 2 es una gráfica que muestra la disolución del cobre en el proceso por lotes;

La Figura 3 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre en función del tiempo;

5 La Figura 4 es un esquema para la producción continua del complejo de MEA de la disolución de cobre;

La Figura 5 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre frente al caudal de aire en un proceso continuo a pH 9,6;

10 La Figura 6 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre frente al caudal de aire en un proceso continuo a pH 9,5;

La Figura 7 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre en función del pH; y

15 La Figura 8 es una gráfica que muestra la disolución de cobre en el proceso por lotes a una concentración inicial de dióxido de carbono relativamente baja (2% en peso).

Descripción detallada de la invención

20 Excepto que se especifique de otro modo, todos los porcentajes (%) son porcentajes en peso.

La alcanolamina o alcanolaminas comprenden ventajosamente, consisten esencialmente, o consisten en MEA. Se pueden usar otras alcanolaminas, por ejemplo dietanolamina, isopropanolamina, y otras, pero estas otras alcanolaminas generalmente cuestan más que MEA, y también tienen cinéticas de disolución más lentas que la que tiene MEA. Generalmente, si se usan aminoalcoholes distintos de MEA, la composición comprende una pluralidad de alcanolaminas en la que por lo menos la mitad, preferentemente por lo menos 75% de los moles de las alcanolaminas totales son MEA.

El gas que comprende oxígeno puede ser aire, oxígeno, o una mezcla de oxígeno y aire. El oxidante comprende ventajosamente, consiste esencialmente, o consiste en oxígeno molecular, que se puede proporcionar en forma de un gas que comprende oxígeno molecular, por ejemplo aire. Otros oxidantes incluyen por ejemplo oxidantes orgánicos débiles tales como peróxido de hidrógeno, y se pueden incluir cantidades en trazas de ozono en pequeñas cantidades, por ejemplo 0,1% para ayudar a limpiar la masa de cobre y también iniciar el proceso de oxidación. Para que la reacción comience rápidamente, el oxidante puede ser aire enriquecido con oxígeno, que tiene por ejemplo de 20 a 40 por ciento en moles de oxígeno. El aire, o el aire suplementado con entre 0,1% y 10% en volumen de oxígeno, es el oxidante preferido debido a su coste y seguridad. El oxidante se añade ventajosamente como un gas. Durante la porción de velocidad elevada de disolución del proceso, por ejemplo cuando la cantidad de cobre disuelto es entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 gramos de cobre por litro de lixiviación acuoso, la cantidad de enriquecimiento con oxígeno se puede reducir o eliminar. A medida que la cantidad de cobre disuelto excede los 100 gramos por litro de licor de lixiviación, el enriquecimiento del gas con oxígeno puede ayudar a mantener elevadas las velocidades de disolución del cobre.

El proceso de disolución puede tener lugar a cualquier presión, por ejemplo desde aproximadamente 82,74 kPa (12 psia) hasta aproximadamente 1.034 kPa (150 psia). Mientras que la operación a presión incrementará la velocidad de oxidación, generalmente es preferible operar el proceso de disolución a una presión casi atmosférica, para mantener el coste del reactor al mínimo. Generalmente, se prefiere que el oxidante se añada a una columna empaquetada que tenga masa de cobre y una composición acuosa de alcanolamina, de forma que las burbujas o rocíos del oxidante en dirección ascendente a través de la composición entren en contacto con la masa de cobre. Por lo tanto, el oxidante se añadirá a una ligera presión para superar la presión hidrostática de la composición por encima de las entradas del oxidante. El reactor también puede tener cierta presión positiva para permitir el tratamiento del gas que sale. Por lo tanto, el oxidante se puede añadir a una presión positiva, por ejemplo entre aproximadamente 0,69 y aproximadamente 138 kPa (aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20 psig), por ejemplo desde aproximadamente 2,07 hasta 68,95 kPa (aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 10 psig).

Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra un reactor discontinuo (también denominado un disolvedor), con referencia general 2, que tiene una cámara 4, con un falso fondo 6, y un espacio de aire 8 localizado por debajo del falso fondo. La cámara está rodeada por una espiral calefactora 10, y tiene una parte superior 12 a través de la cual se extiende un termopar 14 y una entrada de aire 16. El termopar está conectado a una unidad 18 de control de la temperatura, y suministra calor a la espiral calefactora 10 a través de un conducto 20. El licor de lixiviación 22 se hace circular a través de la cámara mediante una bomba 24 de circulación a través de las tuberías 26, 28. En la forma de realización mostrada, el licor de lixiviación acuoso fluye en la dirección ascendente. El cobre metálico 30, típicamente chatarra de cobre, está presente en la cámara y sumergido en el licor de lixiviación para permitir que se produzca la disolución.

La invención también incluye formas de realización en las que el licor de lixiviación acuoso es una película que fluye hacia abajo a través del cobre. En tal caso, la cantidad de fluido de lixiviación acuoso puede no ser suficiente para formar una fase líquida en la que sólo puede pasar a través gas como burbujas. Como alternativa, el licor de lixiviación acuoso puede cubrir solo el cobre cuando el licor de lixiviación contiene gas oxidante arrastrado.

ES 2 319 664 T3

El término “cobre”, como se usa en la presente memoria, significa cobre metálico, incluyendo chatarra de cobre, tal como, por ejemplo, alambre de cobre, recortes de cobre, tuberías de cobre, cableado de cobre y/o planchas de cobre, compuestos de cobre, tales como óxido de cobre y/o mezclas de cobre metálico y compuestos de cobre. La expresión “masa de cobre”, como se usa aquí, se refiere a cobre metálico en una forma que, cuando está presente en la cámara, es permeable al licor de lixiviación, y que presenta un área superficial elevada para contacto con el licor de lixiviación para acelerar de ese modo la disolución del cobre. Una baja puede tener un volumen de por ejemplo aproximadamente 0,71-2,8 m³ (25-100 pies cúbicos). Ventajosamente, hay por lo menos 0,37 m² (4 pies cuadrados), preferentemente por lo menos 0,93 m² (10 pies cuadrados), de área superficial disponible por 0,03 m³ de volumen (pie cúbico) de masa de cobre (o por 0,03 m³ (pie cúbico) de la bala). La masa de cobre puede estar presente, por ejemplo, como una red permeable abierta tridimensional, tal como una bala de chatarra que cobre que comprende alambre de cobre, tubería de cobre, cable de cobre, planchas de cobre, que proporcionan cavidades huecas entre las piezas de cobre para permitir el flujo libre y contacto máximo del licor de lixiviación con el cobre. La masa de cobre puede estar presente en la cámara como piezas más pequeñas con forma irregular que se asemejan a “palomitas de maíz” (“cobre negro”) que tienen una dimensión media de aproximadamente 1-3”, lo que permite una buena permeación del licor de lixiviación entre y aproximadamente las piezas de cobre para acelerar su disolución. La masa de cobre incluye ventajosamente uno o más de sillines de cobre, monedas dobladas, cobre negro, esferas con forma irregular, esferas, alambre, tubería, cobre bruto, varillas dobladas, y similares. La clave es proporcionar una red abierta de cobre con un área superficial elevada, de forma que el licor de lixiviación acuoso pueda permear la masa de cobre, y se pueda maximizar la velocidad de disolución. El cobre con forma regular, muy empaquetado, puede ser demasiado impermeable para mantener una disolución rápida.

En una forma de realización, la relación de área superficial del cobre a volumen de licor de lixiviación es aproximadamente 10:1 a 20:1 (por ejemplo, en unidades de cm² y cm³). No hay ningún límite superior en la cantidad de masa de cobre y, en una realización, la relación de área superficial de cobre a volumen de licor de lixiviación (por ejemplo, en unidades de cm² y cm³) es aproximadamente 20:1 a 200:1. Típicamente, la relación de área superficial del cobre a volumen de licor de lixiviación para este proceso frente a un reactor agitado estándar es aproximadamente 10-20:1, por ejemplo aproximadamente 15:1. La cantidad de cobre en el reactor es también ventajosamente por lo menos 10 a 20 veces la cantidad de cobre encontrado en un reactor estándar.

Según el procedimiento, la masa de cobre se disuelve en presencia de un oxidante en un licor de lixiviación acuoso que contiene una alcanolamina y un complejo con un anión de alcanolamonio, por ejemplo MEA y un complejo con un anión de monoetanolamonio, por ejemplo uno o más de H(HMEA)₂BO₃, (HMEA)₃BO₃, (HMEA)₂SO₄, H(HMEA)₂PO₄, (HMEA)₂Cl₂, (HMEA)₂F₂, (HMEA)₂(NO₃)₂, (HMEA)₂CO₃, H(HMEA)CO₃, H(HMEA)₂ citrato, (HMEA)₂ oxalato, (HMEA)₂ malonato, o sus mezclas. Los contraiones inorgánicos preferidos son carbonato (de ácido carbónico), borato (de ácido bórico), fosfato (de ácido fosfórico), sulfato (de ácido sulfúrico), o sus mezclas. Los contraiones orgánicos preferidos son citrato (de ácido cítrico), acetato (de ácido acético y/o anhídrido cético), oxalato, malonato, o sus mezclas.

Como se señaló previamente, el oxidante preferido es aire, o un gas que comprende oxígeno molecular. Generalmente, sólo es necesario un molde oxígeno (O₂) para oxidar y disolver dos moles de masa de cobre, de forma que una velocidad de disolución de 30 gramos de cobre por hora por litro, requiere aproximadamente un pie cúbico de aire, por hora por litro de licor de lixiviación acuoso. Sin embargo, de forma práctica, sólo se utiliza una fracción del oxígeno molecular introducido en el reactor. Típicamente, para una cámara de 1 litro, el flujo de aire SCF/H oscila desde aproximadamente 56,6 a 566, por ejemplo 85 a 283 litros (2 a 20, por ejemplo 3 a 10, pies cúbicos estándar) de aire por hora por litro de licor de lixiviación acuoso. Las velocidades típicas de rociado de aire en sistemas más grandes, que generalmente son más eficaces utilizando el oxígeno disponible, están entre aproximadamente 5,7 y aproximadamente 57 litros (0,2 y aproximadamente 2 pies cúbicos estándar) de aire por hora por litro de licor de lixiviación acuoso, por ejemplo entre aproximadamente 14 y aproximadamente 42 litros (0,5 y aproximadamente 1,5 pies cúbicos estándar) de aire por hora por litro de licor de lixiviación acuoso. Los aspectos negativos de hacer pasar aire en exceso a través del reactor son la pérdida de calor del sistema mediante el enfriamiento evaporativo y de contacto del aire; se necesita una pequeña cantidad de energía para comprimir y mover el aire, y el aire se debe depurar antes de liberarlo al medio ambiente. La depuración del aire que ha pasado a través del reactor, para eliminar etanolaminas arrastradas, se puede realizar con cualquier formulación ácida eficaz, por ejemplo una composición acuosa del ácido usado como contraiones en el procedimiento. Está dentro de la pericia de un experto ordinario en la materia diseñar sistemas de reciclaje para minimizar las emisiones. El caudal de aire SCFH aumentará a medida que el volumen de la cámara aumenta, pero la eficacia de transferencia de oxígeno desde el gas rociado, también aumentará a medida que aumentan el tiempo de contacto y la presión. Para una vasija de 43.530 litros (11.500 galones), que puede comprender entre 20% y 35% de su volumen como masa de cobre, y entre 48% y 66% de su volumen como licor de lixiviación acuoso, por ejemplo, los caudales de aire representativos pueden estar entre 169.900 y 1.133.000 litros, típicamente entre 339.800 y 679.600 litros (6.000 y 40.000, típicamente entre 12.000 y 24.000, pies cúbicos estándar) por hora. El factor importante es el caudal de oxígeno, y se pueden reducir las velocidades de gas total si el gas rociado contiene más oxígeno que el que contiene el aire, por ejemplo si se usa para el rociado un aire enriquecido con oxígeno. El caudal de gas debe de ser suficiente para proporcionar por lo menos un pequeño exceso, digamos aproximadamente 26% a 75%, más de oxígeno que el necesario para oxidar el cobre. Un utilización más eficaz del oxígeno, que resulta por ejemplo de una mayor presión, una mayor interfaz aire-líquido (es decir, burbujas más pequeñas), y similar, minimizará la utilización de aire y/o aumentará las velocidades de disolución. Burbujas más pequeñas incrementarán la transferencia de oxígeno desde las burbujas hacia el licor de lixiviación. Un mayor contenido de oxígeno también aumentará las velocidades

ES 2 319 664 T3

de disolución con respecto al rociado de aire, pero el incremento a menudo no se justifica por el gasto añadido y los problemas de seguridad asociados con la manipulación de oxígeno y gas enriquecido con oxígeno.

Habitualmente, el licor de lixiviación se produce externamente a la cámara, y se introduce en la Cámara en contacto con el cobre según se requiera, y el licor de lixiviación se recircula según sea necesario. Si el contraíón o contraíones comprenden carbonato, el licor de lixiviación se produce carbonatando parcialmente la MEA rociando o burbujeando dióxido de carbono a través de la MEA acuosa, y el licor de lixiviación se puede generar externamente al reactor, o *in situ* en el reactor mediante la adición de dióxido de carbono al licor de lixiviación a base de MEA acuoso. Para maximizar la disolución de cobre, es importante que el licor de lixiviación acuoso pase más allá del cobre, y es más beneficioso si se usa una manera turbulenta para reducir los efectos de difusión en el proceso de disolución. La agitación no es práctica con tal carga enorme de cobre. La turbulencia se puede proporcionar mediante el rociado de aire, pero beneficiosamente el licor de lixiviación acuoso también fluye más allá de las superficies de cobre. Tal flujo se puede obtener mediante una bomba de circulación, que hace circular el licor de lixiviación acuoso, por ejemplo retirando una porción del licor de lixiviación del fondo del reactor y reintroduciendo el licor de lixiviación acuoso en la parte superior del reactor. La composición del licor de lixiviación se puede monitorizar y ajustar durante la circulación. El licor de lixiviación se puede suplementar durante el proceso de disolución con uno o más componentes según sea necesario para mantener las velocidades deseadas de disolución del cobre. Los suplementos más habitualmente necesarios son ácidos que comprenden los contraíones, si el pH es demasiado elevado, o alcanolaminas adicionales, por ejemplo MEA, si el pH es demasiado bajo. Si se hace circular el licor de lixiviación, el licor de lixiviación se puede analizar y, si es necesario, se puede añadir ácido adicional (por ejemplo, ácido bórico, dióxido de carbono, o ambos) al licor de lixiviación, nuevamente ya sea de forma externa al reactor o *in situ* en el reactor mediante la adición de dióxido de carbono a la disolución de MEA/agua rociando o burbujeando.

La expresión “carbonatando parcialmente”, como se usa en la presente memoria, significa que la cantidad de dióxido de carbono introducida durante el proceso, se controla de forma que se produce la carbonatación parcial para formar una concentración conocida de $(\text{HMEA})_2\text{CO}_3$. Preferentemente, el dióxido de carbono está presente en una cantidad de aproximadamente 30% o menos en peso, por ejemplo aproximadamente 20% o menos, o aproximadamente 12% o menos en peso. El dióxido de carbono puede estar presente en una cantidad de por lo menos 0,5% en peso, por ejemplo por lo menos 5%, o por lo menos 8% en peso.

Más genéricamente, el proceso se puede denominar “parcialmente complejante”. Como se usa aquí, la expresión “parcialmente complejante” significa añadir a una composición de alcanolamina acuosa un componente ácido, provocando de ese modo que una porción de la alcanolamina se combine con el ácido y forme un complejo de contraíón de alcanolamonio, en el que el contraíón es el anión del ácido. Mediante una “porción” se quiere decir que la cantidad de ácido añadido es suficiente para, al pH de la composición, proporcionar iones hidronio (H^+) igual a por lo menos 10% de los moles de alcanolamina. La relación exacta de ácido a alcanolamina dependerá de los ácidos particulares y de la valencia del contraíón. A menudo es ventajoso mantener un nivel de ácido equivalente a entre aproximadamente 10% y aproximadamente 40% de los moles de alcanolamina (más amoníaco, si está presente). Para MEA, la cantidad de equivalentes de ácido debería de mantenerse en un nivel de por lo menos 10%, por ejemplo 10% y aproximadamente 40%, de los moles de MEA, pero la cantidad de ácido se puede aumentar a medida que la cantidad de cobre disuelto se aproxima a la concentración del producto final. El ácido equivalente en el producto final está beneficiosamente entre 40% y 70% de los moles de alcanolamina (más amoníaco si está presente). Esto es, los equivalentes de ácido añadidos están entre 0,4 y 0,7 veces, preferentemente de 50 a 60%, la cantidad de MEA presente.

La MEA está presente beneficiosamente en el licor de lixiviación acuoso en una cantidad de 20 por ciento en peso o más, por ejemplo 30 por ciento en peso o más, tal como 35 por ciento en peso o más. La MEA puede estar presente en el licor de lixiviación acuoso en una cantidad de 50 por ciento en peso o menos, por ejemplo 40 por ciento en peso o menos, por ejemplo 38 por ciento en peso o menos. Un licor de lixiviación preferido comprende entre 30% y aproximadamente 45% en peso de la MEA total, por ejemplo entre 35% a 38% en peso de MEA. Con respecto a cantidades, la cantidad de MEA es la cantidad de MEA total, que puede existir como MEA, como un complejo de anión de HMEA, y como un complejo de cobre-HMEA-anión de MEA.

La cantidad (en porcentaje en peso) de ácido depende del peso molecular del anión del ácido y de la valencia del anión (contraíón) donado por el ácido. Una disolución de lixiviación acuosa a base de carbonato ejemplar comprende aproximadamente 30% a 50% de MEA, y 1% a 12% de dióxido de carbono, por ejemplo aproximadamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 6% a 8% en peso de dióxido de carbono (que forma ácido carbónico en agua).

Una disolución de lixiviación acuosa a base de ácido bórico ejemplar comprende 30% a 50 de MEA y 2% a 15% de ácido bórico (como H_3BO_3), típicamente aproximadamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 6% a 8% de ácido bórico (como H_3BO_3). Una disolución de lixiviación acuosa a base de ácido cítrico ejemplar comprende aproximadamente 30% a 50% de MEA y 5% a 25% de ácido cítrico, más típicamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 15% a 20% de ácido cítrico. Una disolución de lixiviación a base de ácido sulfúrico ejemplar comprender aproximadamente 30% a 50% de MEA y 5% a 20% de ácido sulfúrico, más típicamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 12% a 17% de ácido sulfúrico. Una disolución de lixiviación acuosa a base de ácido sulfúrico ejemplar comprender aproximadamente 30% a 50% de MEA y 4% a 20% de ácido fosfórico, más típicamente de 34% a 38% de MEA y aproximadamente 8% a 12% de ácido fosfórico. Una disolución de lixiviación acuosa a base de ácido clorhídrico ejemplar comprender aproximadamente 30% a 50% de MEA y 5% a 18% de ácido clorhídrico, más típicamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 10% a 14% de ácido clorhídrico. Generalmente, no se prefiere el ácido clor-

ES 2 319 664 T3

hídrico debido a la probabilidad de potenciar la corrosión. Una disolución de lixiviación acuosa a base de ácido nítrico ejemplar comprende aproximadamente 30% a 50% de MEA y 10% a 25% de ácido nítrico, más típicamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 15% a 22% de ácido nítrico. El ácido nítrico no se prefiere puesto que el nitrato puede alentar el crecimiento de ciertos mohos y hongos. Una disolución de lixiviación acuosa a base de ácido fluobórico ejemplar comprender aproximadamente 30% a 50% de MEA y 15% a 32% de ácido fluobórico (HBF₄), más típicamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 20% a 30% de ácido fluobórico. Una disolución de lixiviación a base de ácido oxálico ejemplar comprender aproximadamente 30% a 50% de MEA y 5% a 25% de ácido oxálico, más típicamente 34% a 38% de MEA y aproximadamente 10% a 20% de ácido oxálico. Se pueden combinar diversos ácidos, y la cantidad óptima se puede determinar fácilmente por el experto ordinario en la materia, beneficiándose de esta descripción sin experimentación innecesaria.

El complejo de MEA parcialmente borado de los productos de la disolución de cobre se preparan de forma beneficiosa disolviendo la masa de cobre en una disolución de MEA/ H₃BO₃/H₂O que comprende un antioxidante, o en presencia de un antioxidante. El complejo de MEA parcialmente fosfatado de los productos de la disolución de cobre se preparan de forma beneficiosa disolviendo la masa de cobre en una disolución de MEA/H₃PO₃/H₂O. El complejo de MEA parcialmente sulfatado de los productos de la disolución de cobre se preparan de forma beneficiosa disolviendo la masa de cobre en una disolución de MEA/H₂SO₄/H₂O. El complejo de MEA parcialmente fluorado de los productos de la disolución de cobre se preparan de forma beneficiosa disolviendo la masa de cobre en una disolución de MEA/HF/H₂O. Lo mismo es cierto para los otros ácidos. Se puede observar que puede ser necesaria una cantidad significativa de ácidos, dependiendo de los ácidos seleccionados. Se prefiere que los procesos de esta invención comprendan contraiones que incluyen carbonato, borato, o ambos, y opcionalmente incluyan uno o más ácidos adicionales. En una forma de realización, el licor de lixiviación acuoso comprende entre 1% y 15% de ácido bórico. En una forma de realización, el licor de lixiviación acuoso comprende entre 1% y 12% de dióxido de carbono y por lo menos 1% de un segundo ácido.

El resto del licor de lixiviación acuoso, y opcionalmente algunas cantidades en trazas que se pueden añadir opcionalmente para controlar la precipitación de contaminantes tales como incrustaciones, para controlar la espumación, y similares, es beneficiosamente agua.

Las alcanolaminas preferidas son MEA, dietanolamina e isopropilamina. La alcanolamina más preferida es MEA. Las alcanolaminas ejemplares útiles incluyen, por ejemplo, diglicolamina, 2-(N-metilamino)etanol ("monometil-tanolamina"), 2-[(2-aminoetil)-(2-hidroxi)etil-amino]-etanol ("N,N-bis-hidroxi)etil-epilendiamina"), N,N,N-tris-(2-hidroxi)etil-amonio ("trietanolamina"), N-aminoetil-N'-hidroxi)etil-etilendiamina, N,N'-dihidroxi)etil-etilendiamina, 2-[2-(2-amino)etoxi]-etilamino-etanol, 2-[2-(2-amino)etilamino]-etoxi]-etanol, 2-[2-(2-amino)etoxi]-etoxi]-etanol, terc-butildietanolamina, diisopropanolamina, 3-amino-1-propanol ("n-propanolamina"), isobutanolamina, 2-(2-amino)etoxi)-propanol; 1-hidroxi-2-aminobenceno; o similares, o cualquier combinación de las mismas, o cualquier combinación de las mismas e incluyendo amoníaco y/o cualquiera de las alcanolaminas preferidas. Generalmente, el coste de estos componentes es prohibitivo en comparación con MEA, ya que tienen típicamente cinéticas de disolución del cobre más lentas en comparación con MEA, y proporcionan poco beneficio, si acaso, con respecto a MEA.

Otra clase de compuestos complejantes útiles es etilendiamina y derivados de etilendiamina. Los compuestos ejemplares incluyen, por ejemplo, etilendiamina, ácido etilendiamindifórmico, y similares. No se prefiere la etilendiamina debido a que tiene el peligro de incendio, teniendo una temperatura de punto de inflamación de 93° F en comparación con el punto de inflamación de MEA, que es 200° F. De forma similar, la etilamina es un irritante demasiado potente y tiene el peligro de incendio para ser usada ampliamente.

Para las otras alcanolaminas, la cantidad de alcanolamina necesaria asciende hasta aproximadamente la misma a medida que el peso molecular de la alcanolamina aumenta con relación a MEA. Típicamente, la cantidad total de alcanolaminas en el licor de lixiviación acuoso es 20 por ciento en peso o más, por ejemplo 30 por ciento en peso o más, tal como 35 por ciento en peso o más. Las alcanolaminas totales pueden estar presentes en el licor de lixiviación acuoso en una cantidad de 55 por ciento en peso o menos, por ejemplo 45 por ciento en peso o menos, por ejemplo 40 por ciento en peso o menos. Un licor de lixiviación acuoso comprende por lo menos 30% en peso de MEA, con cantidades menores de otras alcanolaminas.

El complejo alcanolamínico de las disoluciones de cobre se preparan de forma beneficiosa disolviendo cobre metálico en una composición acuosa que comprende MEA, un ácido, y un oxidante, en la que la MEA se compleja parcialmente con el contraión. El grado de complejación se puede monitorizar y controlar aproximadamente midiendo y controlando el pH. Ventajosamente, el pH está entre 8 y 13, por ejemplo entre 9 y 12,5. Composiciones con pH mayores, generalmente proporcionan cinéticas de disolución más rápidas. Un pH preferido es 9,5 a 12,5. El pH del licor de lixiviación se puede desplazar a medida que los diversos ingredientes se consumen, por ejemplo entre 10,2 y 12,7, o entre 11,7 y 12,2. O, el pH se puede controlar en un punto predeterminado, por ejemplo a pH 10, pH 10,5, pH 11, pH 11,5, o pH 11,9, por ejemplo. Para controlar el pH, se añade un ácido o dióxido de carbono si el pH es demasiado elevado, o se añade amoníaco o una alcanolamina (o ambos) si el pH es demasiado bajo. Aunque el procedimiento incluye añadir amoníaco (si lo hay), alcanolaminas, y ácidos como componentes separados, estos componentes se puede combinar antes de mezclarlos con el licor de lixiviación acuoso.

La disolución se puede llevar a cabo en un disolvedor por lotes (véase la Figura 1), o se puede realizar como un proceso continuo en torres empaquetadas con cobre (véase la Figura 4), o el proceso puede ser un híbrido de los dos.

ES 2 319 664 T3

Típicamente, el cobre y las disoluciones de MEA/ácido/H₂O, se cargan en el disolvedor, y se hacen funcionar la bomba de circulación, el flujo de aire y el control de la temperatura. La cantidad de cobre al comienzo del proceso es por lo menos 200 gramos, preferentemente por lo menos 400 gramos, y típicamente entre 1.000 gramos y 5.000 gramos por litro de lixiviación acuoso. La temperatura está beneficiosamente entre 30°C y 90°C, por ejemplo entre 40°C y 80°C. El licor de lixiviación acuoso se puede precalentar para comenzar la reacción, en la que, después de que la velocidad de disolución supera cierto valor, el calor se retira beneficiosamente del licor de lixiviación para mantener la temperatura dentro del intervalo deseado. La temperatura se puede mantener constante, o se puede dejar que se desplace dentro de un intervalo prefijado. En la Tabla 3 más abajo se dan ejemplos de condiciones.

Se ha descubierto que no es necesario utilizar precursores, tales como carbonato de cobre, sulfato de cobre, borato de cobre, o similares, que son caros. La disolución del cobre metálico se puede lograr en presencia de agua, MEA, (HMEA)₂-(contraíón), y un oxidante a preferentemente temperatura elevada, sin la necesidad de añadir compuestos de amonio, tales como hidróxido de amonio, aniones fungicidas, poliaminas, ácidos carboxílicos, hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, y/o disolventes a base de alcoholes.

No es necesario tener compuestos de amonio en la formulación. Sin embargo, en una forma de realización, se puede sustituir aproximadamente 0-0,1% y aproximadamente 50% de los moles de la alcanolamina, por ejemplo MEA, por amoníaco. El amoníaco funcionará de manera similar a la MEA. Generalmente, un complejo de carbonato de cobre y amonio proporciona un color azul inconsistente a la madera, y tiene una presión de vapor mucho más nociva (problemas con desprendimientos de vapores) que un complejo de carbonato de MEA-cobre. Sin embargo, el amoníaco es más barato que la MEA y el complejo de carbonato de cobre y amonio tiene en cierto modo una mayor capacidad para ser inyectado en ciertos tipos de madera, por ejemplo picea, que la que tiene un complejo de carbonato de MEA-cobre. La sustitución de una parte de la MEA con cantidades molares iguales de amoníaco proporcionará un producto híbrido a coste reducido, con una mejor consistencia del color y una presión de vapor nociva intermedia.

No es necesario incluir aniones fungicidas en el proceso de disolución. No obstante, el uso final de gran parte del producto tiene naturaleza fungicida, así que es útil incorporar uno o más aniones fungicidas en el material complejoado. En una forma de realización preferida, por lo menos 10%, preferentemente por lo menos 30%, más preferentemente por lo menos 60%, de los moles de los complejos de cobre-alcanolamina-contraíón, en una composición, comprenden aniones fungicidas. Los contraíones fungicidas preferidos incluyen borato, fluoruro y fluoroborato. Los contraíones restantes pueden ser carbonato, hidróxido, un anión fungicida, o un anión no fungicida.

La disolución de lixiviación se puede recircular en el reactor. La recirculación beneficia la transferencia de masa y la velocidad de reacción. Si se lleva a cabo, la recirculación se puede implementar a una velocidad constante, y puede ser, por ejemplo, una velocidad constante de aproximadamente 15 por ciento o menos, por ejemplo 10 por ciento o menos, del volumen de licor de lixiviación por minuto. La recirculación se puede realizar a una velocidad de aproximadamente 1 por ciento o más, tal como 2 por ciento o más, del volumen de la disolución de lixiviación por minuto. Las velocidades de recirculación están beneficiosamente entre 1/50 y 1/3, por ejemplo entre aproximadamente 1/30 y 1/10 del volumen de licor de lixiviación por minuto. El proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25-100°C, por ejemplo 30-90°C, como alternativa de 45-65°C. La temperatura se puede mantener a 45-55°C. El pH se puede mantener en una región básica, por ejemplo mayor que 7, por ejemplo por lo menos 8, o por lo menos 9. El pH puede ser menor que 13, por ejemplo aproximadamente 12,5 o menos. El pH se puede mantener mediante adición de dióxido de carbono o cualquier otro de los ácidos, preferentemente cualquiera de los ácidos preferidos, o sus mezclas como ácido, y mediante adición de MEA, o amoníaco, u otras alcanolaminas, o una mezcla de los mismos como base.

La reacción puede transcurrir lentamente cuando hay poco área superficial de cobre disponible para entrar en contacto con la disolución de lixiviación. Por ejemplo, si el área de contacto del cobre metálico con la disolución de lixiviación se duplica, será de esperar que la velocidad del proceso se duplique, suponiendo una distribución adecuada del aire. Se ha encontrado que una torre empacitada aireada, que contiene cobre metálico y licor de lixiviación circulante es el método más preferido para los fines comerciales. La ventaja de usar una columna empacitada es que mantiene un área superficial relativamente elevada a volumen de disolución de cobre metálico. Según otra forma de realización de la presente invención, es posible utilizar un reactor que contiene un lecho de cobre, y se puede hacer girar mientras se calienta y se airea.

La Figura 4 es un esquema para la producción continua del complejo de MEA en disolución. El disolvedor, generalmente numerado como 32, tiene una cámara 34, con un falso fondo 36, y un rociador 38 de aire situado por debajo del falso fondo. La cámara está rodeada por un hilo calefactor 40, y tiene una parte superior 42 a través de la que se extiende un termopar 44 y una salida 46. El termopar se conecta a una unidad 48 de control de temperatura, y suministra calor al alambre 40 calefactor a través de un conducto 50. El licor de lixiviación 52 se hace circular a través de la cámara mediante bombas 54 de circulación a través de las tuberías 56, 55. En la cámara está presente una masa 60 de cobre, y está sumergida en el licor de lixiviación para permitir que se produzca la disolución.

El sistema también está provisto con un control 62 del pH conectado a un controlador 64 de densidad aparente en la que se admite dióxido de carbono desde un tanque 66. Los gases desprendidos de dióxido de carbono se dirigen a través de la tubería 46 a un depurador 68 de dióxido de carbono. El dióxido de carbono procedente del depurador 68 se alimenta a la cámara 70 que contiene MEA y agua, que se bombea vía una bomba 72 a la cámara 34. El sistema

ES 2 319 664 T3

también comprende una cámara 74 de oxidación, en la que se admite oxígeno vía la tubería 76. El producto entra en la tubería 78 y, tras la oxidación, sale vía la tubería 80 y se transfiere al almacenamiento del producto.

5 Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos del procedimiento. La invención está destinada para ser ilustrada, pero no limitada, por los ejemplos. La mayoría de los ejemplos descritos en la presente memoria usan ácido carbónico, en oposición a uno o más de los ácidos preferidos. Según la presente invención, si el ácido es ácido carbónico, hay por lo menos algún otro ácido adicionalmente. Los ejemplos pretenden mostrar que el procedimiento puede proporcionar el producto requerido en un tiempo económicamente útil, es decir, menos de un día.

Ejemplo

Disolución por lotes

Se realizaron estudios de disolución de manera discontinua o continuamente. La Figura 1 muestra un disolventor por lotes convencional usado para la operación discontinua. La Figura 4 muestra un proceso de disolución continuo. Las condiciones usadas en los experimentos por lotes se dan en la Tabla 1. La temperatura se mantuvo a 45-55°C. En la Tabla 2 se muestra la concentración de la disolución de cobre (g/l) en función del tiempo de disolución.

TABLA 1

EXP nº	Disolución de lixiviación				Carga de Cu, g
	ID	% de amina	% de CO ₂	Volumen, ml	
1	Disolución de MEA-CO ₂	36,7	12	600	400
2	Disolución MEA-CO ₂	35,9	12	200	200

TABLA 2

EXP nº	Tiempo de disolución, hora							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1,0 g Cu/l	3,7	15,7	41,3	67,8	88,2	100,3		
1,0 g Cu/l	5,4	16,8	67,8	85,1	102,6	119,2	126,4	136,1

En los experimentos 1 y 2, dados a conocer anteriormente, se lograron velocidades medias de disolución del cobre de aproximadamente 17 g/l-h a lo largo de los experimentos. A esas velocidades el procedimiento es viable comercialmente. Los costes de las materias primas, los costes del procesamiento, y el desecho, se reducen significativamente con respecto al procedimiento convencional que usa carbonato de cobre.

Ejemplo

Preparación por lotes de complejo de MEA de carbonato de cobre

Se prepararon complejos de MEA de disoluciones de carbonato de cobre disolviendo una masa de cobre metálico en una disolución de monoetanolamina/CO₂/H₂O en el disolventor por lotes en presencia de un rocío de aire y a una temperatura elevada. La Figura 1 muestra un disolventor por lotes convencional usado para la operación discontinua. Se realizaron tres experimentos usando el disolventor por lotes mostrado en la Figura 1. En cada uno de los experimentos, se cargaron en el disolventor aproximadamente 1.200 g de cobre y 1 litro de disolución de MEA-CO₂-H₂O. Entonces se puso en marcha la bomba de circulación, el caudal de aire y el controlador de la temperatura. En la Tabla 3 se dan las condiciones experimentales. En las Tablas 4, 5 y 6 se dan los datos de disolución.

ES 2 319 664 T3

TABLA 3

Exp ID	Disolución de MEA-H ₂ O-CO ₂			Caudal de aire, SCFH	Temperatura, °C	Velocidad de circulación, ml/min
	MEA/H ₂ O (relación en peso)	% de CO ₂	Densidad aparente			
1	0,900/1,00	13,7	1,165	6,0	51±1	182
2	0,733/1,00	14,1	1,160	6,0	51±1	182
3	0,900/1,00	13,7	1,165	6,0	76±1	182

Quando la temperatura alcanzó la temperatura diana, se tomó la primera muestra de cada lote para análisis, y se inició el cronómetro. Más abajo se muestran los resultados completos de estos tres lotes de disolución, y se presentan en las Figuras 2 y 3. La Figura 2 es una gráfica que muestra la disolución de cobre en el proceso por lotes, y la Figura 3 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre en función del tiempo.

TABLA 4

Disolución por lotes - Experimento n° 1

Tiempo, hora	% de Cu	pH	Densidad aparente	Cobre, g/l
0	0,16	8,8	1,165	1,9
1	2,155	9,6	1,175	25,3
2	4,85	N/a	1,205	58,4
3	6,73	9,45	1,228	82,6
4	7,66	9,6	1,239	94,9
5	8,36	9,6	1,251	104,5
6	9,23	9,6	1,262	116,5
7	9,79	N/a	1,271	124,4
8	10,32	9,65	1,277	131,8

TABLA 5

Disolución por lotes - Experimento n° 2

Tiempo, hora	% de Cu	pH	Densidad aparente	Cobre, g/l
0	1,17	9,00	1,170	13,7
1	3,5	9,25	1,180	41,3
2	6,07	9,30	1,204	73,1
3	7,37	9,37	1,223	90,1
4				
5	9,29	9,55	1,250	116,1
6	9,76	9,65	1,258	122,7
7	10,23	9,65	1,265	129,4
8	10,63	9,65	1,267	134,7

ES 2 319 664 T3

TABLA 6

Disolución por lotes - Experimento n° 3

Tiempo, hora	% de Cu	pH	Densidad aparente	Cobre, g/l
0	1,175	9,45	1,175	13,8
1	7,054	9,80	1,208	85,2
2	8,661	10,0	1,237	107,1
2	10,11	10,2	1,251	126,4
4	10,99	10,3	1,267	139,2

Ejemplo

20 *Proceso continuo*

En los experimentos descritos a continuación se usó un montaje de disolventador continuo (Véase la Figura 4). El montaje incluye un disolventador de torre empaquetada de un litro de tamaño (usado en los experimentos de disolución por lotes descritos anteriormente), un controlador de la densidad aparente, un controlador de la temperatura, un monitor de pH un caudalímetro de aire, una bomba de circulación y una bomba para la retirada y el reabastecimiento de las disoluciones. El controlador de la densidad aparente mantuvo aproximadamente un litro de la disolución del producto. La disolución en el montaje se hizo circular entre el controlador de la densidad aparente y el disolventador, a una velocidad constante de 325 ml por min. Ocasionalmente, se burbujeó dióxido de carbono gaseoso desde el fondo de la cámara de control de la densidad, para ajustar el pH de la disolución. En todos los experimentos descritos más abajo, la temperatura de la reacción y la densidad aparente se controlaron a $50 \pm 2^\circ\text{C}$ y $1,271 \pm 0,001$, respectivamente. Durante un experimento de disolución continuo, el cobre se disolvió continuamente y dio como resultado un incremento gradual de la densidad aparente de la disolución que contiene cobre. Cuando la densidad alcanzó un valor preestablecido, por ejemplo 1,272, acciona una bomba para retirar la disolución del producto y reabastecer simultáneamente la disolución de MEA-CO₂.

La composición de la disolución de MEA-CO₂ usada en todos los experimentos de disolución continuos es la misma que la del ejemplo n° 3 (Tabla 3). El disolventador se cargó de forma diaria con piezas de 2,54 cm de alambres de chatarra de cobre 11-13 AWG, y se mantuvo una carga total de cobre de 1.100-1.200 gramos en cualquier período dado de los experimentos. Los resultados se muestran más abajo, en la Tabla 7, junto con las condiciones experimentales usadas, y también se presentan en las Figuras 5-7. La Figura 5 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre frente al caudal de aire en un proceso continuo a pH 9,8. La Figura 6 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre frente al caudal de aire en un proceso continuo a pH 9,7, y la Figura 7 es una gráfica que muestra la velocidad de disolución del cobre en función del pH.

TABLA 7

Condiciones y resultados de los experimentos de disolución continuos

Duración, hora	pH	Caudal de aire, SCFH	Disolución de MEA-Cu-CO		Disolución de cobre, g/l/h
			Volumen, ml	Cobre, %	
2,13	9,8	6,0	125	10,61	7,91
2,13	9,8	3,0	85	10,41	5,28
0,65	9,8	8,0	41	10,41	8,35
3,35	9,5	6,0	183	10,15	7,05
0,64	9,5	10,0	46	10,15	9,27
0,78	9,5	4,5	35	10,15	5,79
4,1	9,1	6,0	123	9,575	3,65

ES 2 319 664 T3

En la Tabla 8 se informa de una disolución de lixiviación que usa 2% (también un punto de dato para 1% de carbonatación) de carbonatación, y se muestra en la Figura 8.

TABLA 8

Resumen de las condiciones experimentales

EXP.	Nº de disolución de lixiviación				Carga de Cu, g
	ID	Amina, %	% de CO ₂	Volumen, ml	
	Disolución de MEA-CO ₂	39	2,0	800	1250
	Disolución de MEA-CO ₂	39	1,0	800	1250

Concentraciones de cobre (%) en función del tiempo de disolución:

EXP. Nº	Tiempo de disolución, hora					
	1	2	3	4	5	6
1	5,0	6,9	8,1	8,8	9,4	9,8
2	4,9					

Ejemplo

Preparación por lotes a escala de producción del complejo de MEA de carbonato de cobre

Las cantidades comerciales de complejo de MEA de disoluciones de carbonato de cobre fueron 43.530 litros preparadas disolviendo una masa de cobre metálico en disolución de monoetanolamina/CO₂/H₂O en una vasija (11.500 galones) en presencia de un rocío de aire a una temperatura elevada. La Figura 1, el equipo a escala de laboratorio, también representa conceptualmente la vasija de la escala de producción con solo dos excepciones notables.

Mientras que la vasija de la escala de laboratorio es vidrio, la vasija de la escala de producción está construida de un material resistente a la corrosión, adecuado. La selección de materiales, por ejemplo acero inoxidable 304, está dentro de la capacidad del experto ordinario en la materia. Mientras que la vasija de laboratorio se representa con un manto calefactor, existe un intercambiador de calor en el bucle de recirculación en el equipo de producción que tiene una capacidad tanto de calefacción como de enfriamiento. Normalmente, solo se requiere enfriamiento, ya que la absorción de CO₂ y la disolución de cobre metálico, simultáneamente, son ambos sucesos exotérmicos.

Mientras que la disolución del lixiviado se puede preparar *in situ* o de forma externa a la vasija de disolución, normalmente se ha preparado *in situ*. En la preparación del lixiviado, la cantidad inicial de CO₂ se varió para demostrar el valor umbral a partir del cual se puede iniciar una reacción sostenida. La cantidad de aire introducido por debajo del falso fondo perforado se varió para demostrar las velocidades de disolución global y máxima. Las velocidades de disolución máximas y las velocidades de disolución globales dependen obviamente de la temperatura de reacción, del % en peso inicial y final de CO₂. Se debería observar que las condiciones examinadas aquí están restringidas sólo por una combinación de una temperatura superior, el área del intercambiador de calor, y la temperatura y caudal del agua de la torre de refrigeración para la instalación existente. Obviamente, se deberían de lograr velocidades de conversión más rápidas dada una capacidad de eliminación de calor adicional para mantener la temperatura deseada. La velocidad de recirculación a través del intercambiador de calor ha sido constante a 1/30 del volumen activo de la vasija. El intervalo de pH está en cierto modo predeterminado por la cantidad de MEA presente, la cantidad de CO₂ inicial presente, la cantidad final de CO₂ añadida, el grado de conversión de cobre metálico a cobre complejado, y la cantidad de agua. La densidad aparente permaneció relativamente constante.

ES 2 319 664 T3

Se han producido numerosos lotes que reflejan un intervalo de parámetros de funcionamiento:

Parámetro	Mínimo	Máximo
Tamaño del lote, en litros	20.500	28.400
CO ₂ inicial, en % en peso, en el lixiviado	2,1%	18,0%
Velocidad de aereación, en SF/Sq Ft de área de sección X	2,25	5,10
Intervalo de temperature, en grados C	18	68
Intervalo de pH inicial	10,2	12,7
Intervalo de velocidades medias de disolución, en g/l-h	8,3	17,9
Densidad aparente	1,250	1,268

A continuación se dan datos con respecto a ejemplos específicos:

Lote nº	Volumen	CO ₂ inicial	Aeración	Intervalo de pH	Densidad aparente	Velocidad media de disolución, en g/l-h
10-107-01	20.500	8,0%	5,10	12,7 a 0,2	1,268	8,3
11-107-01	20.500	18,0%	5,10	11,2 a 0,2	1,260	15,6
11-107-02	20.500	4,2%	5,10	11,9, const	1,26	16,3
12-107-01	20.500	4,2%	2,25	11,9, const	1,250	14,3
12-107-02	20.500	2,1%	2,25	12,2 a 11,7	1,251	17,9
01-107-03	28.400	2,1%	2,25	12,1 a 11,0	1,256	11,2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una disolución acuosa que contiene cobre, que comprende:

- a) proporcionar un licor de lixiviación que comprende agua, monoetanolamina, y una sal de monoetanolamonio, en el que dicha sal de monoetanolamonio se produce mezclando por lo menos un ácido con una composición acuosa de monoetanolamina en una cantidad entre 0,05 y 0,7 equivalentes de ácido por mol de monoetanolamina, excepto en el caso de que el ácido sea ácido carbónico, estará presente adicionalmente por lo menos otro ácido;
- b) proporcionar una masa de cobre que sea permeable al licor de lixiviación;
- c) proporcionar al reactor un gas que comprende aire, oxígeno, o una mezcla de los mismos; y
- d) poner en contacto el licor de lixiviación con el aire, oxígeno, o una mezcla de los mismos, y con la masa de cobre, provocando de ese modo la disolución de una parte de la masa de cobre y formando el producto de disolución acuosa que contiene cobre, en el que la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre 18°C y 100°C, y en el que la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 2,1 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona de entre el grupo constituido por ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido fluorobórico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido gálico, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y sus mezclas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la masa de cobre tiene una red abierta tridimensional.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la masa de cobre está presente en una cantidad mayor que aproximadamente 200 gramos por litro de licor de lixiviación.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el licor de lixiviación acuoso comprende entre aproximadamente 30% y aproximadamente 45% en peso de monoetanolamina total, y en el que la velocidad media de disolución del cobre es mayor que aproximadamente 4,2 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora, de forma que el licor de lixiviación disuelve por lo menos 100 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 24 horas o menos.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 gramos y 130 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación acuoso en 8 horas o menos.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ácido es ácido bórico.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pH del licor de lixiviación acuoso se mantiene entre 9 y 12,5, y la temperatura del licor de lixiviación se mantiene a una temperatura entre 40°C y 80°C.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad media de disolución del cobre es por lo menos 17 gramos de cobre por litro de licor de lixiviación por hora.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de poner en contacto la masa de cobre con una composición ácida antes de poner en contacto la masa de cobre con el licor de lixiviación.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición ácida forma posteriormente un componente del licor de lixiviación.

12. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el licor de lixiviación acuoso disuelve entre 100 y 130 gramos de cobre disuelto por litro en aproximadamente 4 a aproximadamente 6 horas.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de añadir al licor de lixiviación una cantidad suficiente de disolución acuosa que contiene cobre, para proporcionar una concentración inicial de cobre disuelto en el licor de lixiviación acuoso entre 1 gramo por litro y 17 gramos por litro.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el licor de lixiviación comprende por lo menos aproximadamente 0,5% en peso de un primer ácido seleccionado de entre el grupo constituido por ácido cítrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, dióxido de carbono, y sus mezclas, y por lo menos 1% en peso de un segundo ácido, en el que el segundo ácido es diferente del primer ácido.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el primer ácido es ácido bórico, y el segundo ácido se selecciona de entre el grupo constituido por ácido carbónico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acéti-

ES 2 319 664 T3

co, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido ascórbico, ácido clorhídrico, ácido fluorobórico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, y sus mezclas, en el que el ácido bórico constituye por lo menos parte de los equivalentes de los ácidos totales añadidos al licor de lixiviación acuoso.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el licor de lixiviación proporcionado consiste esencialmente en el producto de reacción formado mezclando:

agua;

10 30% a 50% de monoetanolamina;

entre 0,05 y 0,7 equivalentes por mol de monoetanolamina de un ácido seleccionado de entre el grupo
constituido por ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico, ácido fluor-
hídrico, ácido clorhídrico, ácido fluorobórico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido gálico, ácido cítrico,
15 ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y sus mezclas, excepto que si el ácido es
ácido carbónico está presente adicionalmente por lo menos algún otro ácido; y

entre 0 y aproximadamente 17 gramos de cobre disuelto por litro de licor de lixiviación acuoso.

20

25

30

35

40

45

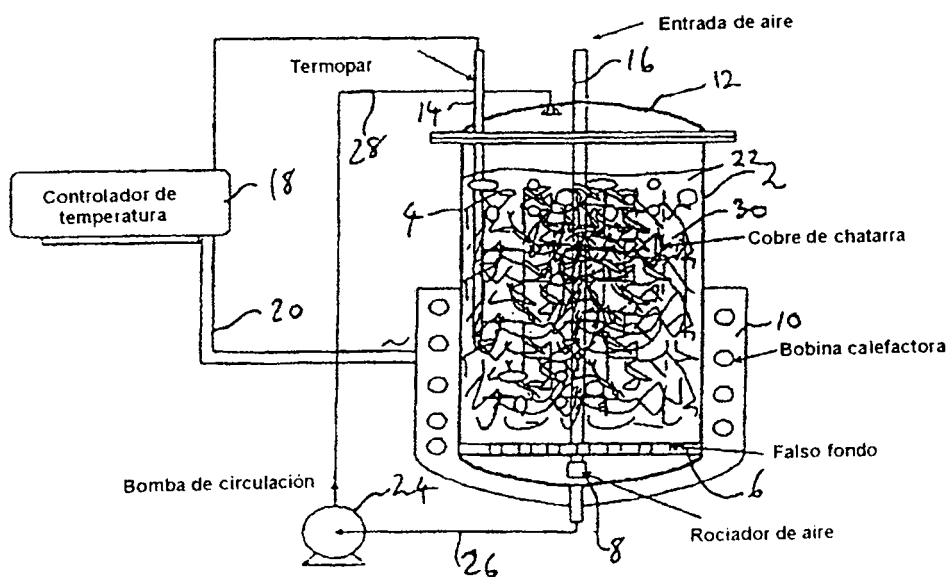
50

55

60

65

FIGURA 1



Disolvedor por lotes

FIGURA 2

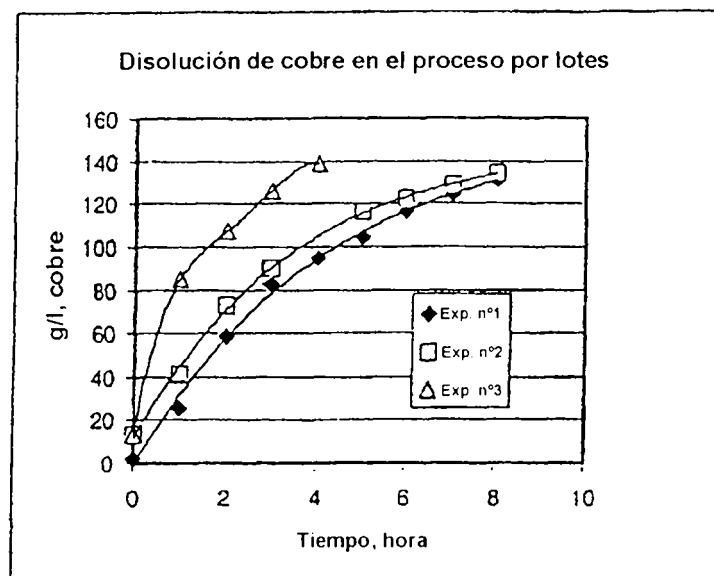


FIGURA 3

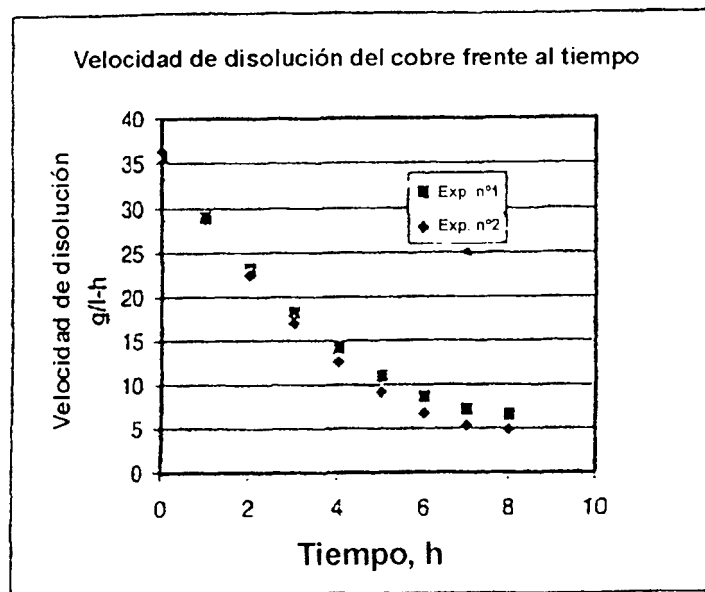
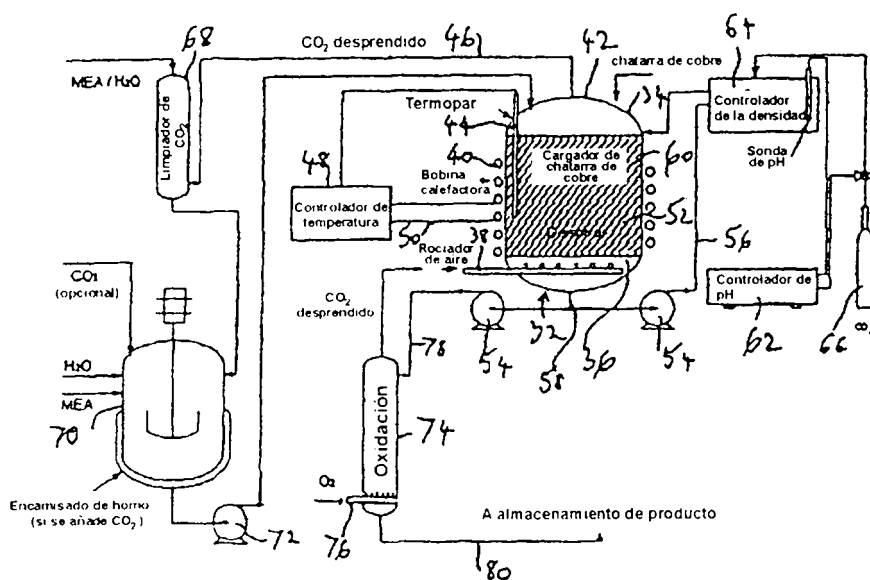


FIGURA 4



Un esquema para la producción continua del complejo de MEA de la disolución de cobre

FIGURA 5

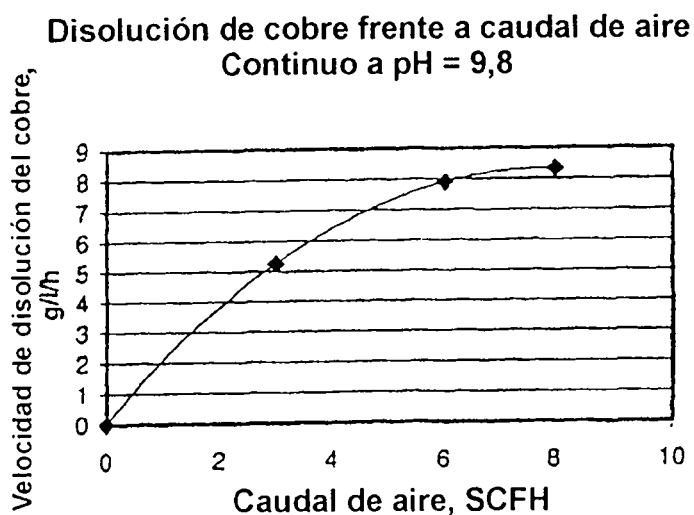


FIGURA 6

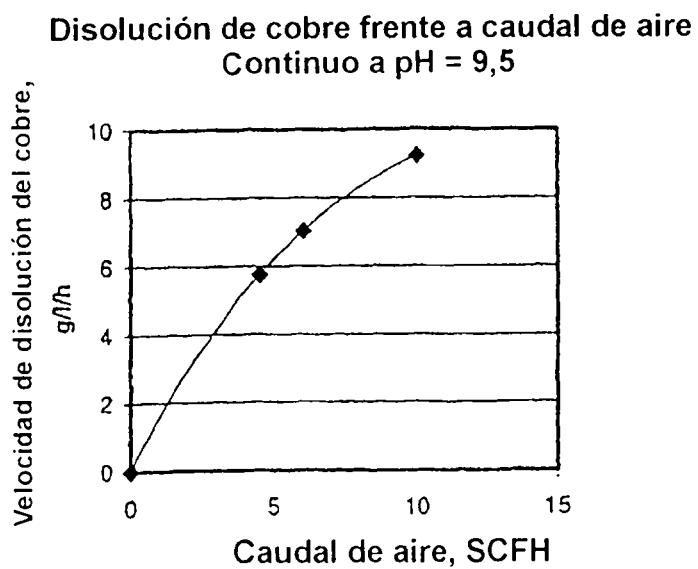


FIGURA 7

