



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 786**

51 Int. Cl.:
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06748572 .2**
96 Fecha de presentación : **23.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863944**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Modificación de la selectividad del cobre/hierro en oximas basadas en un sistema de extracción de solventes de cobre.**

30 Prioridad: **29.03.2005 US 666030 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.12.2009

73 Titular/es: **CYTEC TECHNOLOGY Corp.**
300 Delaware Avenue
Wilmington, Delaware 19801, US

72 Inventor/es: **Tinkler, Owen, Stewart;**
Cramer, Keith, Alan;
Tetlow, Peter, Eric;
Campbell, John y
Maes, Charles, J.

74 Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

ES 2 330 786 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

Modificación de la selectividad del cobre/hierro en oximas basadas en un sistema de extracción de solventes de cobre.

La presente invención se refiere a una composición de extracción con solventes, un procedimiento de extracción con solventes y especialmente un procedimiento para la extracción de metales, particularmente cobre y hierro, de soluciones acuosas, especialmente las obtenidas por lixiviación de minerales.

Es conocido para la extracción de metales, especialmente de cobre y en un grado mucho mayor, de hierro, de soluciones acuosas que contienen los metales en forma de, por ejemplo, sales, poniendo la solución acuosa en contacto con una solución de extractor solvente en un solvente orgánico inmiscible en agua y separando entonces la fase solvente cargada con los metales, p.e. que contiene al menos una parte de los metales en forma de un compuesto. Los metales pueden entonces ser recuperados por retroextracción mediante una solución de pH bajo (el electrólito) seguido por, por ejemplo, la extracción por vía electrolítica. En la mayoría de los casos las soluciones acuosas que contienen metales para la extracción son el resultado de una lixiviación de minerales.

Las referencias en este ámbito de la técnica incluyen JP-A-06 264 156; JP-A-08 092665; JP-A-2004 307983; WO-A-2004/028964; WO-A-20041094676; US-A-5 470 552; y WO-A-2006/032097.

Extractores solventes que han sido favorecidos en los últimos años, especialmente para la recuperación de cobre de soluciones acuosas incluyen reactivos de oxima especialmente o-hidroxiarilaldoximas y o-hidroxiarilcetoimas. El reactivo oxima presenta un alto grado de selectividad de cobre por encima del hierro que se llama comúnmente el grado de transferencia. El grado de transferencia es el grado de concentración orgánica de cobre menos la concentración orgánica de cobre retirada dividida por la concentración orgánica de hierro cargada menos la concentración orgánica de hierro retirada. Aunque normalmente se desea un grado alto de transferencia, la presencia de algo de hierro en el electrólito también puede ser beneficiosa como se describe en, por ejemplo, la solicitud de patente US 2005/0023151. En algunos casos el hierro es deseado como contra-ión para mantener un cierto valor EMF en el electrólito. La selectividad de cobre respecto al hierro es una función del extractor de metal, las concentraciones de metal y de ácido en la solución de lixiviación y electrólito, y las condiciones de operación en la planta de extracción con solventes. En numerosos casos utilizando los presentes extractores de cobre con solventes, la selectividad de cobre respecto al hierro es tal que una cantidad suficiente de hierro es transferida al electrólito a través de la fase orgánica para mantener el grado de concentración requerido. En esos casos se añade sulfato de hierro al electrólito para conseguir la concentración deseada.

Utilizando el procedimiento de extracción con solvente es habitual que otras impurezas sean transferidas al electrólito por un medio físico. Las impurezas transferidas a la solución de eliminación aumentarán eventualmente en el circuito y tendrán un impacto negativo sobre la etapa de extracción por vía electrolítica. Por esa razón, frecuentemente las operaciones purgan una porción del electrólito para controlar la formación de impurezas. En esos casos, el electrólito debe ser sustituido con agua fresca, ácido y hierro (habitualmente como sulfato ferroso). En algunos casos la cantidad de hierro que debe ser añadido para sustituir el que se ha perdido en la purga puede ser excesiva. La adición de hierro puede afectar negativamente a los aspectos económicos de una operación. Por esas razones sería muy deseable tener una fórmula de extractor con solvente que permitiese a una operación de conseguir una grado de transferencia deseado, sin pérdida de los bien conocidos beneficios de las fórmulas de hidroxil oxima comúnmente utilizadas hoy en día.

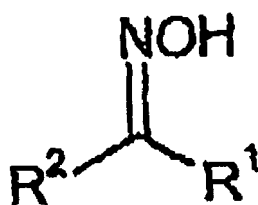
A pesar de que existan numerosos reactivos quelantes que tienen una mayor afinidad por el hierro que las hidroxioximas, se ha descubierto de modo sorprendente que la adición de pequeñas cantidades de unos pocos reactivos quelantes (a los que a continuación se hace referencia como modificadores de selectividad) a reactivos oxima tiene un efecto profundo en el cobre referente a las características de selectividad de hierro de la composición extractora resultante. Este efecto sobre el grado de transferencia cobre:hierro es significativamente mayor que el efecto de la suma de los dos productos cuando se utilizan independientemente.

Conforme a un primer aspecto de la presente invención, se provee una composición de extracción con solvente que contiene una o varias orto-hidroxiarilaldoximas y/o una o varias orto-hidroxiarilcetoimas, y uno o varios modificadores de selectividad consistentes en ácidos fosfínicos y/o ácidos fosfónicos, y sales y ésteres de estos y uno o varios modificadores de equilibrio seleccionado(s) de alquifenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitriles, amidas, carbamatos, sulfoxidos, o sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario, en los que el modificador de selectividad está presente en un grado molecular del o-hidroxioxima de 0.001 a 0.05.

Conforme a un Segundo aspecto de la presente invención, se provee un proceso para la extracción de un metal de una solución en la que una solución ácida que contiene un metal disuelto está en contacto con una solución de extracción con solvente, por lo cual al menos una fracción del metal es extraído en la solución orgánica, caracterizada porque la composición de extracción con solvente contiene un solvente orgánico inmiscible en agua, uno o varios orto-hidroxiarilaldoximas y/o uno o varios orto-hidroxiarilcetoimas, y uno o varios modificadores de selectividad seleccionados de ácidos fosfínicos y/o fosfónicos, y sales y ésteres de estos y uno o varios modificadores de equilibrio seleccionados de alquifenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitriles, amidas, carbamatos, sulfoxidos, o sales o aminas y composiciones de amonio cuaternario, en el que el modificador de selectividad está presente en un grado molecular de la o-hidroxioxima de 0.0001 a 0.05.

Composiciones conforme a la presente invención pueden facilitar una mayor transferencia de hierro en circuitos de extracción con solvente. Una mayor transferencia de hierro puede ser convertida en una reducción del uso de una adición de sulfato ferroso al electrolito para mantener un objetivo de concentración de hierro electrolito. Las composiciones según a la presente invención pueden encontrar una utilización particular con procesos que requieren concentración de hierro electrolito significativamente por encima del rango convencional.

Los compuestos de orto-hidroxiarilcetoxima utilizados en la presente invención son sustancialmente agua insoluble y tienen preferentemente la fórmula:



Formula (1)

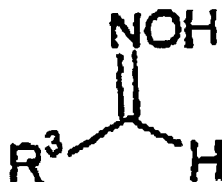
en la que

R1 Es un grupo de hidrocarbilo opcionalmente sustituido

R2 es un grupo de orto-hidroxiarilo opcionalmente sustituido,

y sales de este.

Los compuestos de orto-hidroxiarilaldoxima utilizados en la presente invención son sustancialmente agua insoluble y tienen preferentemente la fórmula:



Formula (2)

en la que

R3 es un grupo de orto-hidroxiarilo opcionalmente sustituido, y sales de este.

Mientras la invención está descrita aquí con referencia a compuestos de la fórmula (1) y (2), se entiende que tiene que ver con dicho compuesto en todas las posibles formas tautoméricas, y también los complejos formados entre orto-hidroxiarilaldoximas y orto-hidroxiarilcetoquinas y metales, particularmente cobre.

Opcionalmente los grupos de hidrocarbilo sustituidos que pueden ser representados por R1 comprenden preferiblemente grupos de alquilo y arilo opcionalmente sustituidos que incluyen unas combinaciones de estos, como opcionalmente grupos de aralquilo y alcarilo sustituidos.

Los ejemplos de grupos de alquilo opcionalmente sustituidos que pueden ser representados por R1 incluyen grupos en los que las fracciones de alquilo pueden contener de 1 a 20, especialmente de 1 a 4, átomos de carbono. Una orto-hidroxiarilcetoxima preferida es una en la que R1 es alquilo, preferentemente que contenga hasta 20, y especialmente hasta 10, y aún mejor hasta 3 átomos de carbono alifático saturados, y en el mejor de los casos R1 es un grupo de metilo.

ES 2 330 786 T3

Los ejemplos de grupos de aril opcionalmente sustituido que pueden ser representados por R1 incluyen grupos de fenilo opcionalmente sustituido. Cuando R1 es un grupo de aril, es preferentemente un grupo de fenilo no sustituido.

Las orto-hidroxiarilalldoximas y orto-hidroxiarilcetoimas están frecuentemente presentes en una cantidad total de hasta 70% por peso de la composición, comúnmente no más de 60%, y usualmente no más de 50% w/w. A menudo, la cantidad total de orto-hidroxiarilalldoxima y ortohidroxiarilcetoima utilizado comprende al menos 1% por peso, comúnmente al menos 2.5% por peso y usualmente al menos 5% por peso de composición, y comprende preferentemente de 7,5 a 20%, como aproximadamente 10%, por peso de la composición.

El criterio para la selección del modificador de selectividad es estricto debido a que el producto químico utilizado no debe tener ningún efecto perjudicial sobre el proceso de extracción de cobre con solvente. Más específicamente, el modificador de selectividad no debe interferir en la transferencia del cobre; debe ser selectivo referente a otros metales que puedan estar presentes en concentración significativa en la solución de lixiviación; no debe tener un efecto perjudicial sobre el rendimiento cinético; no debe tener un efecto perjudicial sobre la estabilidad del extractor, y no debe ser perjudicial para el rendimiento físico de la fase orgánica. Los modificadores de selectividad utilizados en la presente invención son sustancialmente ácidos fosfínicos y fosfónicos, insolubles en agua, o en consecuencia sales o ésteres. Los preferidos modificadores de selectividad son seleccionados del grupo de ácidos fosfínicos, o sales o ésteres de estos de la fórmula R4R5P(0)OR6 en la que R4 es H, C1 - el grupo C20 alquil, aril o arilalquil Rs es H, C1 - el grupo C20 alquil, aril o arilalquil, y R6 es H, una catión de metal o NR74 en la que R7 es H, un C1 - C20 el grupo alquil, aril o arilalquil, o ácidos fosfónicos o sales o ésteres de estos de la fórmula RER9OP(0)OR10 en la que R8 es H, C1 - el grupo C20 alquil, aril o arilalquil, R9 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil, y Rio es H, una catión de metal, o NR74 en el que R7 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril, o arilalquil. Unos ejemplos de ácidos fosfínicos adecuados incluyen ácido bis(2,4,4-trimetrido)fosfínico y ácido bis(2-etilhexil)fosfínico o sus sales. Unos ejemplos de ácidos fosfínicos adecuados incluyen ácido bis(2-etilhexil)fosfínico y ácido fenilfosfínico o sus sales. Unos ejemplos de ácidos fosfónicos adecuados incluyen 2-ácido etilhexilfosfónico, éster mono-2-etilhexil. Preferentemente el modificador de selectividad está en un grado molecular de la o-hidroxioxima: modificador de selectividad de aproximadamente 0.001 a 0.05.

Los modificadores de equilibrio utilizados en la presente invención son sustancialmente insolubles en agua. Los modificadores de equilibrio son seleccionados de uno o varios alquilfenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitritos, amidas, carbamatos, sulfóxidos y sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario.

Los solventes orgánicos que pueden estar presentes en la composición incluyen cualquier solvente orgánico móvil, o mezcla de solventes, que es inmiscible en agua y es inerte en las condiciones de extracción para los demás materiales presentes, preferentemente el solvente orgánico tiene un contenido bajo de hidrocarbano aromático.

Los solventes orgánicos preferidos son solventes de hidrocarbano que incluyen hidrocarbano alifáticos, alicíclicos y aromáticos y mezclas de estos así como hidrocarbano clorados como tricloroetileno, percloroetileno, tricloroetano y cloroformo.

Los solventes orgánicos muy preferidos que tienen un contenido bajo de aromáticos incluyen solventes y mezclas de solventes en las que la cantidad de hidrocarbano aromáticos presente en el solvente orgánico es inferior a 30%, habitualmente aproximativamente 23% o menos, a menudo menos de 5%, y frecuentemente menos de 1%.

Unos ejemplos de solventes de hidrocarbano adecuados incluyen ESCAID 110, ESCAID 115, ESCAID 120, ESCAID 200, y ESCAID 300 y pueden ser obtenidos en el comercio de Exxon (ESCAID es una marca comercial), SHELLSOL ID70 Y D80 300 pueden ser obtenidos en el comercio de Shell (SHELLSOL es una marca comercial), y CONOCO 170 que puede ser obtenido en el comercio de Conoco (CONOCO es una marca comercial). Los solventes adecuados son solventes de hidrocarbano, incluyen solventes con alto punto de inflamación y solventes con un alto componente aromático como SOLVESSO 150, que puede ser obtenido en el comercio de Exxon (SOLVESSO es una marca comercial).

Unos solventes mayormente preferidos son solventes con un bajo contenido aromático. Algunos solventes adecuados con un bajo contenido aromático tienen contenidos aromáticos de el 1% w/w, por ejemplo, solventes de hidrocarbano como ESCAID 110 que puede ser obtenido en el comercio de Exxon (ESCAID es una marca comercial), y ORFOM SX 10 y ORFOM SX11 que puede ser obtenido en el comercio de Philips Petroleum (ORFOM es una marca comercial). Especialmente preferidos, sin embargo, debido a la bajo toxicidad y a la gran disponibilidad, son los solventes de hidrocarbano de contenido aromático relativamente bajo como el keroseno, por ejemplo ESCAID 100 que es un destilado de petróleo con un contenido aromático total de 23% que puede ser obtenido en el comercio de Exxon (ESCAID es una marca comercial), o ORFOM SX7, que puede ser obtenido en el comercio de Philips Petroleum (ORFOM es una marca comercial).

En numerosas realizaciones, la composición comprende al menos 30%, a menudo al menos 45% por peso, preferentemente de 50 a 95% w/w de solvente de hidrocarbano inmiscible en agua.

Provechosamente, se puede preferir realizar y suministrar la composición en forma de concentrado. El concentrado puede entonces ser diluido, añadiendo solventes orgánicos, como está descrito anteriormente, para producir composiciones en los rangos como se describe más arriba. En los casos en los que el concentrado contiene un solvente,

ES 2 330 786 T3

es preferible que el mismo solvente sea utilizado para diluir el concentrado a un rango de concentración "en uso". En numerosas realizaciones, la composición de concentrado comprende hasta 30%, a menudo hasta 20% por peso, preferiblemente hasta 10% w/w de solvente de hidrocarburos inmiscible en agua. Frecuentemente la composición del concentrado comprende más de 5% w/w de solvente de hidrocarburos inmiscible en agua. En algunos concentrados muy fuertes puede ser necesario emplear un contenido más alto de lo normal de hidrocarburos aromáticos. En esos casos, en los que se utiliza un solvente que contiene hidrocarburos altamente aromáticos en el concentrado, es posible utilizar un solvente con un contenido de hidrocarburos aromático muy bajo para diluir el concentrado al rango de concentración "en uso".

Unos ejemplos de composiciones adecuadas de extracción con solvente son las que comprenden una de las siguientes:

1) Mezclas de 5-(C8 a C14 alquil)-2-hidroxibenzaldoxima y 5-(C8 a C14 alquil)-2-hidroxiacetofenona oxima en una relación de peso de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50 aldoxima a cetoxima, y/o opcionalmente uno o varios modificadores seleccionados de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol mono-isobutirato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol mono-benzoato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-benzoato, butil adipato, adipato de pentilo, adipato de hexilo, isobutil heptil cetona, nonanona, diundecil cetona, 5,8-diethyldodecano-6,7-dionas, tridecanol, tetraetilenglicol di-2-etilhexanoato, y nonil fenol, y un modificador de selectividad seleccionado de bis(2,4,4-trimetilpentano)ácido fosfínico o ácido 2-etilhexilfosfínico, mono-2-éster etilhexil, presentes como grado molecular de la o-hidroxioxima : modificador de selectividad de aproximadamente 0.001 a 0.05.

2) Mezclas de 5-(C6 a C14 alquil)-2-hidroxibenzaldoxima o 5-(C8 a C14 alquil)-2-hidroxiacetofenona oxima, opcionalmente uno o varios modificadores seleccionados de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol mono-isobutirato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol mono-benzoato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-benzoato, adipato de butilo, adipato de pentilo, adipato de hexilo, isobutil heptil cetona, nonanona, diundecil cetona, 5,8-diethyldodecano-6,7-dione, tridecanol, y nonil fenol, y un modificador de selectividad seleccionado de bis(2,4,4-trimetilpentano)ácido fosfínico o 2-ácido etilhexilfosfínico, mono-éster 2-etilhexil, presente como grado molecular de o-hidroxioxima : modificador de selectividad de aproximadamente 0.001 a 0.05.

Conforme a un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la extracción de un metal de una solución, en la que una solución ácida que contiene un metal disuelto es puesta en contacto con una composición de extracción con solvente, siendo extraído al menos una fracción del metal hacia la solución orgánica, caracterizada porque el solvente, composición comprende un solvente orgánico inmiscible en agua, uno o varios orto-hidroxiarilaldoximas y uno o varios orto-hidroxiarilcetoximas, y un modificador de selectividad presente en un grado molecular de o-hidroxioxima de aproximadamente 0.001 a 0.05.

Los metales que pueden ser extraídos en el proceso según el segundo aspecto de la presente invención incluyen cobre, hierro, cobalto, níquel, manganeso y zinc, muy preferiblemente cobre.

Los orto-hidroxiarilaldoximas, orto-hidroxiarilcetoximas, los modificadores de equilibrio, los modificadores de selectividad y el solvente orgánico inmiscible en agua son como se describe más arriba.

La solución acuosa ácida de la que son extraídos los metales por el proceso del Segundo aspecto de la presente invención tiene frecuentemente un pH entre -1 y 7, preferiblemente entre 0 y 5, y de manera ideal de 0.25 a 3.5. La solución puede ser derivada de la lixiviación de minerales o puede ser obtenida de otras fuentes, por ejemplo de flujos de desperdicios que contienen metal.

La concentración de metal, particularmente de cobre, en la solución acuosa ácida variará según, por ejemplo, la fuente de la solución. En el caso de que la solución sea derivada de la lixiviación de minerales, la concentración de metal es frecuentemente de hasta 75 g/l y más frecuentemente de 1 a 40 g/l.

El proceso del segundo aspecto de la presente invención puede ser realizado poniendo la composición extractora con solvente en contacto con la solución acuosa ácida. Temperaturas ambientes o elevadas, como las de hasta 75°C pueden ser utilizadas si se desea. A menudo se emplea una temperatura en el intervalo de 5 a 60°C, y preferiblemente de 15 a 40°C. La solución acuosa y el extractor con solvente son habitualmente agitados juntos para maximizar las áreas interfaciales entre las dos soluciones. La relación de volumen de extractor con solvente respecto a la solución acuosa está habitualmente en el intervalo de 20:1 a 1:20, y preferiblemente en la relación de 5:1 a 1:5. En numerosas realizaciones, para reducir el tamaño de la planta y maximizar la utilización de extractor con solvente, se mantiene la relación del volumen orgánico respecto al del acuoso próxima a 1:1, reciclando uno de los flujos.

Después del contacto con la solución acuosa ácida, el metal puede ser recuperado del extractor con solvente por contacto con una solución acuosa ácida separadora.

La solución acuosa separadora utilizada en el proceso según el segundo aspecto de la presente invención es habitualmente ácida, teniendo comúnmente un pH de 2 o inferior, y preferiblemente un pH de 1 o inferior, por ejemplo un pH entre -1 y 0.5. La solución separadora comprende comúnmente un ácido mineral, particularmente ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido hidroclórico. En muchas realizaciones, son empleadas unas concentraciones de ácido, particu-

ES 2 330 786 T3

larmente de ácido sulfúrico, de entre 130 y 200 g/l y preferiblemente de 150 a 180 g/l. Cuando el metal extraído es cobre, las soluciones separadoras preferidas comprenden un electrólito separado o gasta electrólito de una célula de extracción por vía electrolítica de cobre, que comprende típicamente hasta 80 g/l de cobre, a menudo más de 20 g/l de cobre y preferiblemente de 30 a 70 g/l de cobre, y hasta 220 g/l de ácido sulfúrico, a menudo más de 120 g/l de ácido sulfúrico, y preferentemente entre 150 y 180 g/l de ácido sulfúrico.

El volumen medio de solución orgánica respecto a la solución separadora acuosa en el proceso del segundo aspecto de la presente invención es comúnmente seleccionado para que sea de tal manera que se consiga la transferencia, por litro de solución separadora, de hasta 50 g/l de metal, especialmente cobre, en la solución separadora de la solución orgánica. En numerosos procesos industriales de extracción por vía electrolítica de cobre, la transferencia es a menudo de 10 g/l a 35 g/l y preferiblemente de 15 a 20 g/l de cobre por litro de solución separadora es transferida por la solución orgánica. Las relaciones de volumen de solución orgánica respecto a solución acuosa de 1:2 a 15:1 y preferiblemente de 1:1 a 10:1, especialmente inferior a 6:1 son utilizadas comúnmente.

Tanto el proceso de separación como el de eliminación puede ser realizado mediante una técnica de extracción por lote convencional o mediante contactores de columna o una técnica continua de mezclador decantador. La última técnica es generalmente preferida debido a que recicla la fase orgánica separada de manera continua, permitiendo así que el mismo volumen de reactivo orgánico sea utilizado de forma repetida para la recuperación de metal.

Una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención comprende un proceso para la extracción de un metal de una solución acuosa ácida en la que:

en la etapa 1, la composición de extracción con solvente comprende un solvente orgánico inmiscible en agua, una o varias orto-hidroxiarilaloximas y/o una o varias orto-hidroxiarilcetoimas, y uno o varios modificadores de equilibrio y un modificador de selectividad es primeramente puesto en contacto con la solución acuosa ácida que contiene metal,

en la etapa 2, separando la composición de extracción con solvente que contiene un complejo extractor de metal-solvente de la solución acuosa ácida;

en la etapa 3, poniendo en contacto la composición de extracción con solvente que contiene un complejo extractor metal-solvente con una solución separadora ácida para realizar la separación del metal de la fase de agua inmiscible;

en la etapa 4, separando la composición de extracción con solvente en la que se ha reducido el contenido de metal de la solución acuosa separadora cargada.

La invención, además, es ilustrada, pero no limitada por los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las composiciones extractoras han sido preparadas como se describe en la tabla siguiente. 150ml de cada una de las composiciones de extractor ha sido entonces revuelto con 150 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 1.8 g/l Cu, 1.0 g/l Fe (de los que 0.042 g/l era Fe(III)) & pH 2.1. Se revolvió la acuosa y la orgánica durante 3 min. para simular la extracción. Después de 3 min. las composiciones extractoras fueron separadas y se hizo un muestreo de la orgánica. Entonces, se mezcló el extractor cargado de metal con 30 ml de una solución acuosa de "separación" que contiene 35,3 g/l Cu y 179 g/l de ácido sulfúrico durante 3 minutos. Después de la separación se hizo un muestreo de las composiciones extractoras. Los ejemplos de la fase orgánica fueron entonces analizados en cuanto a contenido de cobre y hierro. La tabla a continuación presenta los resultados para cada composición de extractor en términos de grado de transferencia.

	Composición Extractora	Ciclo	O r (g/l)	Org. Fe (g/l)	% Cu Separaci	CuiFe Transferencia Tasa
A	0.179M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima +0.1M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato en en keroseno	Carga	4.7 7	0.00063	55.14	4696
		Separación	2.1	0.00007		
B	0.00179M Bis(2,4,4-trimetil)ácido fosfínico en keroseno	Carga	0.0 01	0.0051	0.00	0
		Separación	0.0	0.00116		
C	0.179M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima +0.1M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato + 0.00179M Bis(2,4,4-trimetil)ácido fosfínico en keroseno	Carga	4.7 1	0.069	55.84	132
		Separación	2.0	0.049		
D	0.179M 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima en keroseno	Carga	4.2 8	0.0014	46.96	2051
		Separación	2.2	0.00042		
E	0.179M 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima +0.00179M Bis(2,4,4-trimetil)ácido fosfínico en keroseno	Carga	3.8 2	0.0628	66.23	173
		Separación	1.2	0.0482		

Como se mostró, ni las aldoximas (A) modificadas, ni las cetoximas (D) fueron capaces de transferir unas cantidades significativas de hierro en presencia de cobre. El ácido fosfínico (B) transfirió algo de hierro sin cobre, sin embargo la mezcla de oxima con ácido fosfínico (Ejemplos C y E) transfirió significativamente más hierro que se esperaría en relación a los componentes individuales. Los grados de transferencia cayeron de más de 2000:1 a menos de 200:1 sin afectar a la transferencia de cobre.

La mayor transferencia de hierro y el correspondiente menor grado de transferencia Cu:Fe se consiguió sin afectar a la estabilidad de la oxima, u otros efectos físicos o metalúrgicos negativos.

Ejemplo 2

Las composiciones de extractor fueron preparadas mezclando alícuotas de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima (una aldoxima) & 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (un modificador) y cambiando las masas de Tributyl fosfito (TBP). En cada caso 11.76 g (0.179 M) de aldoxima, 7.23 g (0.1 M) de modificador y Og (vacío); 0.118 g (0.00179 M) & 1.18 g (0.0179 M) de TBP (95% de pureza) fue transformado en 0,25 litros con Orform SX7 (un diluyente). 200 ml de la composición de extractor ha sido entonces revuelto con 200 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 3,5 g/l Cu, 3,8 g/l Fe (de los que 1,0 g/l era Fe(III)) & pH 2,1 durante 30 min. para simular la extracción. Después de 30min la composición de extracción fue separada de la acuosa y muestreada. Entonces la formulación de extracción fue removida durante otros 30 minutos con 40 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 35,3 g/l Cu y 179 g/l de ácido sulfúrico.

Después de la separación se hizo un muestreo de la composición extractora. Los ejemplos de la fase orgánica fueron entonces analizados en cuanto a contenido de cobre y hierro. La tabla a continuación muestra los resultados para proporciones moleculares de 100:1 y 10:1 de aldoximas respecto a un potencial modificador de selectividad.

		Org.	Org. Fe	Transferencia
	Ciclo	(g/l)	(g/l)	Tasa
0.179M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima + 0.1M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (VACÍO)	Carga	5.22	0.0022	1275
	Separación	2.44	0.00002	
+VACÍO + 0.0179M TBP	Carga	4.99	0.0029	961
	Separación	2.55	0.00036	
+VACÍO + 0.00179M TBP	Carga	5.31	0.00153	1986
	Separación	2.51	0.00012	

Como se muestra TBP sorprendentemente no es adecuado para un modificador de selectividad y no favoreció la transferencia de hierro relativa a la composición de extractora "VACÍA".

Ejemplo 3

Las composiciones de extracción fueron preparadas mezclando alicuotas de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima (una aldoxima) & 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (un modificador) y cambiando las masas de Di(2-etilhexil)ácido fosfórico (DEHPA). En cada caso 11.76 g (0.179M) de aldoxima, 7.23g (0.1M) de modificador y 0 g (vacío); 0,149 g (0.00179M) & 1,49 g (0,0179M) de DEHPA (97% de pureza) fue transformado en 0,25 litros con Orform SX7 (un diluyente).

200 ml de la composición de extractor ha sido entonces revuelto con 200 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 3,5 g/l Cu, 3,8 g/l Fe (de los que 0.042 g/l era Fe(III)) & pH 2,1 durante 30 min. para simular la extracción. Después de 30 min. Se separó la composición extractora y se hizo un muestreo de esta. La composición extractora fue entonces revuelta durante otros 30 minutos con 40 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 35,3 g/l Cu y 179 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación se hizo un muestreo de la composición extractora. Los ejemplos de la fase orgánica fueron entonces analizados en cuanto a contenido de cobre y hierro. La tabla a continuación muestra los resultados para proporciones moleculares de 100:1 y 10:1 de aldoxima respecto a un potencial modificador de selectividad.

	Ciclo	Org. Cu	Org. Fe	Tasa de
	3	(g/l)	(g/l)	transferencia
0.179M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima + 0.1M 2,2,4-trimetil- 1,3-pentanodiol d- isobutirato (BLANK)	Carga	5.22	0.0022	1275
	Separación	2.44	0.00002	
+VACÍO + 0.0179M DEHPA	Carga	4.42	0.549	14
	Separación	2.1	0.386	
+VACÍO + 0.00179M DEHPA	Carga	5.22	0.075	151
	Separación	2.8	0.059	

A pesar de que la adición de DEHPA consiguió reducir el grado de transferencia Cu:Fe, la cantidad de hierro restante en la fase orgánica que sigue al círculo de separación fue mayor que 70%. Repitiendo el experimento se determinó que DEHPA ya carga pero no separa fácilmente - utilizando un electrólito de potencia estándar. DEHPA es por lo tanto efectivamente contaminado por hierro y por lo tanto inadecuado como modificador de selectividad.

ES 2 330 786 T3

Ejemplo 4

Las composiciones de extractor fueron preparadas mezclando alícuotas de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima (una aldoxima) & 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (un modificador) y cambiando las masas de Acorga SBX-50. SBX-50 es una mezcla de una mezcla de ácidos isooctadecil-fosfónico y di-isooctadecil-fosfónico. En cada caso 11,76 g (0.179 M) de aldoxima, 7.23 g (0.1 M) de modificador y 0 g (vacío); 0.199 g (0.00179 M) & 1.99 g (0.0179 M) de SBX-50 (90% de pureza) ha sido transformado en 0.25 litros con Orfom SX7 (un diluyente). 200 ml de la composición de extractor ha sido entonces revuelto con 200 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 3,5 g/l Cu, 3,8 g/l Fe (de los que 1,0 g/l era Fe(III)) & pH 2,1 durante 30 min. para simular la extracción. Después de 30min. se separó la composición extractora y se hizo un muestreo de esta. La composición extractora fue entonces revuelta durante otros 30 minutos con 40 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 35,3 g/l Cu y 179 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación se hizo un muestreo de la composición extractora. Los ejemplos de la fase orgánica fueron entonces analizados en cuanto a contenido de cobre y hierro. La tabla a continuación muestra los resultados para proporciones moleculares de 100:1 y 10:1 de aldoxima respecto a un potencial modificador de selectividad.

		Org.	Org. Fe	Tasa de
	Ciclo	(g/l)	(g/l)	transferencia
0.179M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima + 0.1M 2,2,3-trimetil-1-pentanodiol di-isobutirato (VACÍO)	Carga	5.22	0.0022	1275
	Separación	2.44	0.00002	
+VACÍO + 0.0179M SBX-50	Carga	4.9	0.607	39
	Separación	2.18	0.538	
+VACÍO + 0.00179M SBX-50	Carga	5.21	0.076	130
	Separación	2.47	0.0549	

De Nuevo el ejemplo muestra que las formulaciones de extractores que contienen SBX-50 son contaminadas por hierro. El hierro ya carga pero no separa fácilmente por lo tanto, SBX-50 no es adecuado como modificador de selectividad.

Ejemplo 5

Las composiciones de extracción fueron preparadas mezclando alícuotas de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima (una aldoxima) & 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol diisobutirato (un modificador) con variables masas de tris (2-etilhexil) amina (TEHA). En cada caso 11.76 g (0.179 M) de aldoxima, 7.23 g (0.1 M) de modificador y 0 g (Vacío); 0.16 g (0.00179 M) de TEHA fue transformado en 0,25 litros con Orform SX7 (un diluyente).

200 ml de la composición extractora fue entonces revuelta con 200 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 3.5 g/l Cu, 3.8 g/l Fe (del que 1.0 g/l era Fe(III)) & pH 2.1 durante 30 min. para simular la extracción. Después de 30 min. se separó la composición extractora y se hizo un muestreo de esta. La composición extractora fue entonces revuelta durante otros 30 minutos con 40 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 35,3 g/l Cu y 179 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación se hizo un muestreo de la composición extractora. Los ejemplos de la fase orgánica fueron entonces analizados en cuanto a contenido de cobre y hierro. La tabla a continuación muestra los resultados para proporciones moleculares de 100:1 y 10:1 de aldoxima respecto a un potencial modificador de selectividad.

		Org.	Org. Fe	Transferencia
	Ciclo 3	(WI)	(P1/ ^L)	Tasa
Vacío	Carga	5.22	0.0022	1275
+0.00179 M TEHA	Carga	5.12	0.00254	1073
	Separación	2.48	0.00008	

Como se mostró TEHA (un conocido extractor de hierro) aún no agrupa hierro en las condiciones de la prueba y por lo tanto no es adecuado como modificador de selectividad.

Ejemplo 6

Las composiciones de extractor fueron preparadas mezclando alicuotas de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima (una aldoxima) & 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (un modificador) y cambiando las masas de ácido dinonil-naftaleno sul fónico (DNNSA) - un conocido agente de transferencia de hierro. En cada caso 11.76 g (0.179 M) de aldoxima, 7.23 g (0.1 M) de modificador y 0 g (Vacío) & 0.16 g (0.00179 M) de DNNSA fue transformado en 0.25 litros con Orform SX7 (un diluyente).

Se realizaron pruebas de degradación acelerada en las composiciones extractoras. 250 ml de cada composición extractora fue mezclada con una solución acuosa que contiene 30,0 g/l de cobre y 179 g/l de ácido sulfúrico durante 284 horas a 60°C. Se tomaron muestras periódicamente 15 y se calcularon las constantes de relación.

	K =(hr-1)
0.179M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima + 0.1M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (VACÍO)	0.000651
+VACÍO + 0.00179M DNNSA	0.012352

A pesar de que DNNSA es conocido por extraer hierro en las condiciones de la prueba - en formulación con un extractor oxima no es adecuado como "modificador de selectividad". El ejemplo demuestra que la magnitud del grado de degradación de la formulación de extractor que contiene DNNSA era varias veces mayor que el vacío. DNNSA sería por ello inadecuado como modificador de selectividad.

Ejemplo 7

Las composiciones de extractor fueron preparadas mezclando alicuotas de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima (una aldoxima) & 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato (un modificador de equilibrio) y cambiando las masas de modificadores de selectividad de fosfínicos y fosfónicos. En cada caso 47,1 g de aldoxima, 28,64 de modificador y 0,00179 de cada 30 Potencial modificador de selectividad fue transformado en 1.0 litro con Orform SX7 (un diluyente).

100 ml de la composición de extractor ha sido entonces revuelto con 300 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 1,43 g/l Cu, 7,91 g/l Fe & pH 2,0 durante 30 min. Para simular la extracción. Después de 30min. se separó la composición extractora y se hizo un muestreo. La composición extractora fue entonces removida durante otros 30 minutos con 20 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 35.6 g/l Cu, 3.1 g/l Fe y 179 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación se hizo un muestreo de la composición extractora. Los ejemplos de la fase orgánica fueron entonces analizados en cuanto a O 0/20N contenido de cobre y de hierro. La tabla a continuación muestra los resultados para una proporción molecular de 100:1 y 10:1 de aldoxima respecto al modificador de selectividad.

		O rg	Org. Fe	Transfer Ratio
	Ciclo	(gil)	(q/I)	
Aldoxima + modificador de equilibrio	Carga	5.19	0.0034	726
	Separación	3.23	0.0007	
+Aldoxima + Modificador de equilibrio + Bis(2,4,4- trimetil)ácido fosfínico,	Carga	5.04	0.096	43
	Separación	3.18	0.053	
Aldoxima+Modificador de equilibrio+ Ácido 2-ethylhexilfosfónico, mono-2-ethylhexil éster,	Carga	5.04	0.093	53
	Separación	3.18	0.058	

El ejemplo demuestra que tanto Bis(2,4,4-trimetil)ácido fosfínico como ácido 2-etilhexilfosfónico , mono-2-etilhexil éster serían modificadores de selectividad adecuados.

Ejemplo 8

Gran proporción de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima respecto a modificador de selectividad

Las composiciones extractoras A, B & C han sido preparadas como se describe en la tabla siguiente. 50 ml de cada una de las composiciones de extractor ha sido entonces revuelto con 150 ml de una solución acuosa de "extracción" que contiene 5.0 g/l Cu, 0.2 g/l Fe (III), pH 1.74 durante 3 min. para simular la extracción. Después de la extracción, las composiciones extractoras fueron separadas y entonces mezcladas durante otros 3 minutos con 25 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 32.5 g/l Cu y 176 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación, la fase acuosa fue descartada y los procesos de extracción y de separación fueron repetidas otras dos veces. La proporción de composición extractora respecto a la solución acuosa de "extracción" era 1:2 para los segundos y terceros contactos. La proporción de composición extractora respecto a la solución "separadora" era de 2:1 para los segundos y terceros contactos. Después, se tomó las tres muestras de las fases orgánicas y acuosas y se midió la concentración de cobre y de hierro en cada una de ellas. La tabla a continuación muestra los resultados después del tercer ciclo.

	Composición Extractora	Ciclo	Crg. Cu (g/l)	Org. Fe (g/l)	Cu Sep (%)	Cu/Fe tasa Rechazo	Cu/Fe Tasa Transferencia	Cu Transferencia (g/l)
45	A 0.365M 2-hiroxi5-nonisalicilaldoxima +0.268M 2,2,4-trimetil-pentanediol-1,3 di- isobutirato	Carga	7.72	0.00029	—	26621	17040	4.3
		Separación	3.46	0.00004	55.2			
50	B 0.365M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima +0.268M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di- isobutirato +0.000073M Bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico	Carga	8.15	0.00074	57.1	11014	6940	4.7
		Separación	3.5	0.00007				
55	C 0.365M 2-hydroxi-5-nonilsalicilaldoxima +0.268M 2,2A-trimetil-1,3-pentanodiol di- isobutirato +0.000073M ácido 2- etilhexilfosfónico, mono-2-etilhexil éster	Carga	8.78	0.00106	56.2	8283	5135	4.9
60		Separación	3.85	0.0001				

La formulación de la composición A no contenía modificador de selectividad y en las condiciones de la prueba se obtuvo una transferencia de Cu/Fe de grado 17040. La formulación de la composición B incluída la adición del modificador de selectividad bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfínico para conseguir un grado molecular de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima a bis(2,4,4-trimethylpentyl)ácido fosfínico de 5000:1. En las mismas condiciones de prueba que para A, la tasa de transferencia de Cu/Fe de B disminuyó a 6940 de 17040.

ES 2 330 786 T3

La formulación de la composición C incluída la adición de ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2-etilhexil éster para conseguir una relación de 2 hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima a ácido 2-Etilhexilfosfónico, mono-2-etilhexil éster de 5000:1. En las condiciones de prueba como las de A, la tasa de transferencia de Cu/Fe de C disminuyó a 5135 de 17040.

Ejemplo 9

Gran proporción de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima respecto al modificador de selectividad

Las composiciones extractoras A, B & C han sido preparadas como se describe en la tabla siguiente. 50 ml de cada una de las composiciones extractoras fueron removidos con 150 ml de una solución de "extracción" acuosa que contiene 7,0 g/l Cu, 0,2 g/l Fe (III), pH 1,74 durante 3 min. Para simular la extracción. Después de la extracción, las composiciones extractoras fueron separadas y entonces mezcladas durante otros 3 minutos con 25 ml de una solución acuosa "separadora" que contiene 32.5 g/l Cu y 176 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación, la fase acuosa fue descartada y los procesos de extracción y de separación fueron repetidas otras dos veces. La proporción de composición extractora respecto a solución de "extracción" acuosa fue 1:2 para los segundos y terceros contactos. La proporción de composición extractora respecto a la solución de "separación" era 2:1 para los segundos y terceros contactos. Después, se tomó las tres muestras de las fases orgánicas y acuosas y se midió la concentración de cobre y de hierro en cada una de ellas. La tabla a continuación muestra los resultados después del tercer ciclo.

	Composición del extractor	Ciclo	Crg. Cu (WI)	Org. Fe (g/l)	Cu Separación (%)	Cu/Fe Tasa Rechazo	Cu/Fe Tasa Transferencia	Cu Transferencia (g/l)
A	0.18M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	8.65	0.00053	55.6	16698	22364	4.9
	+0.17M 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima	Separación	3.93	0.00031				
B	0.16M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	8.92	0.0039	56.6	2287	1573	5.1
	+0.17M 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima	Separación	3.87	0.00069				
	+0.00035M Bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico							
C	0.18M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	8.87	0.0044	57.3	2016	1261	5.1
	+0.17M 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima	Separación	3.79	0.00037				
	+0.00035M ácido 2-etilhexilfosfónico mono-2-etilhexil éster							

La formulación de la composición A no contenía modificador de selectividad y en las condiciones de la prueba se obtuvo una tasa de transferencia de Cu/Fe de 22364. La formulación de la composición B incluída la adición del modificador de selectividad bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfínico para conseguir un grado molecular de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima /2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima a 35bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfínico de 1000:1. En las mismas condiciones de prueba que para A la tasa de transferencia de Cu/Fe de B disminuyó a 1573 de 22364.

La formulación de la composición C incluída la adición de ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2-etilhexil éster para conseguir una relación molecular de 2 hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima/ 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima a ácido 2-etilhexilfosfónico, mono-2-etilhexil éster de 1000:1. En las mismas condiciones de prueba que para A, la tasa de transferencia de Cu/Fe de B disminuyó de 22364 a 1261.

ES 2 330 786 T3

Ejemplo 10

Baja proporción de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima respecto a modificador de selectividad

- 5 Las composiciones extractoras D, E, F, G & H han sido preparadas como se describe en la tabla siguiente. 50ml de cada una de las composiciones de extractor ha sido entonces revuelto con 150 ml de una solución acuosa de “extracción” que contiene 4.6 g/l Cu, 0.8 g/l Fe (III), pH 2.0 durante 3 min. para simular la extracción. Después de la extracción, las composiciones extractoras fueron separadas y entonces mezcladas durante otros 3 minutos con 25 ml de una solución acuosa “separadora” que contiene 35.0 g/l Cu y 181 g/l de ácido sulfúrico. Después de la separación, la fase acuosa fue descartada y los procesos de extracción y de separación fueron repetidos otras dos veces. La proporción de composición extractora respecto a la solución acuosa de “extracción” era 1:2 para los segundos y terceros contactos. La proporción de composición extractora respecto a la solución de “separación” era 2:1 para los segundos y terceros contactos. Después del tercer ciclo se tomó las tres muestras de las fases orgánicas y acuosas y se midió la concentración de cobre y de hierro en cada una de ellas. La tabla a continuación muestra los resultados después del tercer ciclo.

	Composición del extractor	Ciclo	Org. Cu (g/l)	Org. Fe (g/l)	Cu Separación (%)	Cu/Fe rechazo Tasa	Cu/Fe Transferencia Tasa	Cu Transferencia (g/l)
20	D 0.456M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	11.05	0.0005		22100	16400	6.6
	+0.334M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato	Separación	4.49	0.0001	59.4			
25	E 0.456M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	7.9	0.71	74.7	11	32	5.9
	+0.334M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato	Separación	2	0.52				
30	+0.228M Bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfínico							
35	F 0.456M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	9.3	0.37	64.7	25	34	6.0
	+0.334M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato	Separación	3.28	0.19				
	+0.091 M Bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico							
40	G 0.456M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	8.3	2.85	71.1	3	19	5.9
	+0.334M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato	Separación	2.4	2.54				
	+0.228M ácido 2-etilhexilfosfónico, mono-2-etilhexil éster							
45	H 0.456M 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima	Carga	9.88	1.37	63.7	7	20	6.3
	+0.334M 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato	Separación	3.59	1.05				
50	+0.091 M ácido 2-etilhexilfosfónico, mono-2-etilhexil éster							

- 55 La formulación de la composición D no contenía modificador de selectividad y en las condiciones de la prueba se obtuvo una tasa de transferencia de Cu/Fe de 16400. La formulación E incluída la adición del modificador de selectividad bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfónico para conseguir una relación molecular de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima a bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfónico de 2:1. En las mismas condiciones de prueba que para D, la tasa de transferencia de Cu/Fe de E disminuyó de 16400 a 32.

- 60 La formulación F incluída la adición del modificador de selectividad bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfónico para conseguir una relación molecular de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima a bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfónico de 5:1. En las mismas condiciones de prueba que para D, la tasa de transferencia de Cu/Fe de F disminuyó de 16400 a 34.

- 65 La formulación G incluída la adición del modificador de selectividad ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2 etilhexil éster para conseguir una relación molecular de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima a ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2-etilhexil éster de 2:1. En las mismas condiciones de prueba que para D, la tasa de transferencia de Cu/Fe de G disminuyó de 16400 a 19.

ES 2 330 786 T3

La formulación H incluída la adición del modificador de selectividad ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2 etilhexil éster para conseguir una relación molecular de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima a ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2-etilhexil éster de 5:1. En las mismas condiciones de prueba que para D, la tasa de transferencia de Cu/Fe de H disminuyó de 16400 a 20.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de extracción con solvente que contiene una o varias orto-hidroxiarilaldoximas y/o una o varias orto-hidroxiarilcetoximas, y uno o varios modificadores de selectividad consistentes en ácidos fosfónicos y/o ácidos fosfónicos, y sales y ésteres de estos y uno o varios modificadores de equilibrio seleccionado(s) de alquilfenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitritos, amidas, carbamatos, sulfóxidos, o sales de aminas y compuestos de amonio cuaternario, en los que el modificador de selectividad está presente en un grado molecular del o-hidroxioxima de 0.001 a 0.05.

2. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el modificador de selectividad es seleccionado del grupo de ácidos fosfónicos, o sales o ésteres de estos de la fórmula $R_4R_5P(0)OR_8$ en la que R_4 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil R_5 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil, y R_8 es H, una catión de metal o NR_7 en el que R_7 es H, un C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil, o ácidos fosfónicos o sales o ésteres de estos de la fórmula $ReR_9OP(0)OR_{10}$ en la que R_8 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil, R_9 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil, y R_{10} es H, una catión de metal, o NR_7 en el que R_7 es H, C1 - C20 grupo alquil, aril o arilalquil.

3. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el modificador de selectividad es seleccionado del grupo bis(2,4,4-trimetil)ácido fosfónico, bis(2-etilhexil)ácido fosfónico, bis(2-etilhexil)ácido fosfónico, ácido fenilfosfónico o sus sales y ácido 2-etilhexilfosfónico, mono 2-etilhexil éster.

4. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 3, **caracterizada** porque el modificador de selectividad es bis(2,4,4-trimetilpentil)ácido fosfónico o ácido 2-etilhexilfosfónico, mono-2-etilhexil éster.

5. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el modificador de selectividad está presente en un grado molecular de la o-hidroxioxima de 0,001 a 0,01.

6. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 1 **caracterizada** porque la ortohidroxiarilcetoxima es una 5-(C8 a C14 alquil)-2-hidroxibenzaldoxima.

7. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 1 **caracterizada** porque uno o varios modificadores de equilibrio es (son) seleccionados del grupo que consiste en 2,2,4- trimetil-1,3-pentanodiol mono-isobutirato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monobenzoato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato, 2,2,4-trimetil 1,3-pentanodiol di-benzoato, adipato de dibutilo, adipato de di-pentilo, adipato de hexilo, isobutil heptil cetona, nonanona, 2,6,8-trimetil-4-nonanona, diundecil cetona, 5,8-dietildodecano-6,7-diona, tridecanol, tetraetilenoglicol di-2-etilhexanoato y nonil fenol.

8. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 7 **caracterizada** porque la ortohidroxiarilcetoxima es 2-hidroxi-5-nonilbenzofenona oxima, y la ortohidroxiarilaldoxima es 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima y el modificador de equilibrio es 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol di-isobutirato.

9. Una composición de extracción con solvente según la reivindicación 1 **caracterizada** porque la proporción de orto-hidroxiarilaldoximas y/o una o varias orto-hidroxiarilcetoximas respecto al modificador de equilibrio es de 5000:1 a 2:1.

10. Un proceso para la extracción de un metal de una solución, en la que una solución ácida que contiene un metal disuelto es puesta en contacto con una composición de extracción con solvente, siendo extraído al menos una fracción del metal hacia la solución orgánica, **caracterizada** porque la composición de extracción con solvente comprende un solvente orgánico inmiscible en agua, una o varias orto-hidroxiarilaldoximas y/o una o varias orto-hidroxiarilcetoximas, y uno o varios modificadores de selectividad seleccionados de ácidos fosfónicos y/o ácidos fosfónicos, y sales y ésteres de estos y uno o varios modificadores de equilibrio seleccionado(s) de alquilfenoles, alcoholes, ésteres, éteres y poliéteres, carbonatos, cetonas, nitritos, amidas, carbamatos, sulfoxidos, o sales o aminas y compuestos de amonio cuaternario, en los que el modificador de selectividad está presente en un grado molecular del o-hidroxioxima de 0.001 a 0.05.

11. Un proceso según la reivindicación 10 en el que el metal es cobre, hierro, cobalto, níquel, manganesio o zinc.

12. Un roceso según la reivindicación 10 o 11 en el que la composición de extracción con solvente comprende una composición según las reivindicaciones 1 a 9.

13. Un proceso según la reivindicación 10 en el que el modificador de selectividad está presente en un grado molecular de la o-hidroxioxima de 0,001 a 0,01.