

- 3 JUN. 1963



2 8 8 6 8 6

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BERYLOY LIMITED (NO PERSONAL LIABILITY), entidad canadiense, establecida en 1180 Pembina Highway,

Winnipeg, Canadá, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE BERILIO DE UNA SOLUCION ACUOSA CONTENIENDO BERILIO"

---

El presente invento se refiere a mejoras en el arte de recobrar berilio y más particularmente a un procedimiento para la extracción solvente de berilio (en forma de un compuesto utilizable), de una solución acuosa.

5

Aun cuando grandes esfuerzos concernientes a la metalurgia química de berilio se han dirigido hacia el procedimiento de berilio, para producir óxido de berilio que pueda ser usado por ejemplo como óxido cerámico, o para la producción de una aleación de berilio y cobre;

10

nuevos tipos de mineralización suficientemente rica en



berilio, pero aún más atractivos que el berilio tradicionalmente quebrado a mano siempre que el berilio pueda ser extraído, han ocasionado extensos esfuerzos para mejorar los métodos de extracción conocidos. Además los requisitos en el campo de energía nuclear han exigido una pureza en el berilio extraído no demandada con anterioridad.

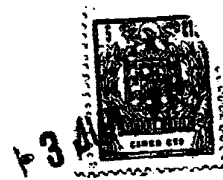
La mineralización que ocurre en la naturaleza con teniendo berilio puede siempre ser tratada de alguna manera para substraer el berilio con mayores o menores cantidades de otros metales en una solución acuosa. La solución puede ser producida por cualquier método conocido como por ejemplo el uso convencional de lixiviar, fusión con fluidificantes o sus similares.

Es por lo tanto el objeto de este invento proporcionar un procedimiento económico y efectivo que pueda ser usado fácilmente en la extracción y recuperación de berilio de una solución acuosa conteniendo berilio y otros metales en mayor o menor grado.

Otro objeto importante es el de proporcionar un procedimiento como el mencionado que permita la obtención de berilio con un alto grado de pureza.

Aún otro objeto importante es el de proveer un procedimiento como el antedicho en que una recuperación considerable de los reactivos y solventes pueda ser efectuada económicamente.

Conforme al invento, se ha descubierto que si ion de tiocianato es agregado a una solución acuosa conteniendo berilio, como por ejemplo añadiendo amonio de tiocianuro y el pH de la solución es fijado al nivel selecto, extracción selectiva efectiva de berilio puede ser llevada



a cabo por medio del uso de solventes orgánicos, por ejemplo de solventes conteniendo oxígeno, ya sea como hidroxil o de doble afinidad como carbonilo, y generalmente conteniendo no menos de cuatro o más de ocho o diez átomos de carbono.

5

Además se ha encontrado que en este procedimiento el berilio extraído puede ser despojado del solvente, como por ejemplo por medio de una solución diluida de amoníaco; tal despojamiento efectúa la supresión completa de berilio de tal manera que el solvente orgánico puede ser usado de nuevo sin tener que ser tratado.

10

Además el invento proporciona economía en el hecho de que el exceso de tiocianato no usado en el compuesto con el berilio (y otros metales presentes), puede ser recuperado por medio de una extracción solvente idéntica a la extracción solvente del berilio, excepto que el procedimiento de extracción es llevado a cabo a un pH más bajo.

15

La extracción de berilio ha dado lugar a muchos problemas presentes desde hace tiempo, uno de ellos es proporcionar selectividad, particularmente entre berilio y el muy similar aluminio que casi siempre está presente junto con berilio y la mena que ocurre en la naturaleza o mineralización. Una característica del berilio es su alta carga iónica en relación con el radio de ion de berilio que permite la formación de una gran variedad de compuestos coordinados. He encontrado que esos compuestos que incluyen un total neto de cargas negativas de dos unidades entre dichas ligaciones o que son capaces de formar "pares de iones" en concentraciones significantes, son potencialmente útiles como base de los sistemas de

20

25

30



extracción solvente para la extracción de ion de berilio de una solución acuosa. De dichas ligaciones esas que proporcionan selectividad en la separación del berilio de otros iones de metal de configuración de gas inerte por medio de extracción de líquido a líquido, siendo el requisito esencial para un proceso útil que las ligaciones sean polarizables y monofuncionales. Una ligación específica que ha sido encontrada de particular utilidad en la extracción selectiva de berilio es el ion de tiocianato.

En este respecto el ion de tiocianato puede ser conveniente y económicamente introducido en una solución acuosa conteniendo berilio por medio de la adición de una cantidad apropiada de amonio de tiocianato, preferentemente alrededor de 1,5 a 2,0 moles por litro, como se describe posteriormente.

Además he encontrado que ciertos solventes orgánicos juegan una parte activa en la extracción selectiva del compuesto coordinado de berilio tiocianato el cual es formado por medio de la adición de amonio de tiocianato.

Los solventes orgánicos que han sido encontrados de particular eficacia con poca pérdida de solvente son los grupos de quetona u oxhidrilo en cadenas conteniendo aproximadamente de seis a ocho carbonos.

He encontrado que el pH de la solución acuosa conteniendo berilio es un factor gobernante importante al efectuar el procedimiento de extracción para obtener selectividad efectiva; el pH de la solución preferiblemente siendo ajustado como por medio de la adición de ácido sulfúrico a un valor de cerca de 2,0 a 3,0, como se describe posteriormente.

238686



7

5

10

15

20

25

30

Para ilustrar el hecho de que los solventes entran dentro de la química de la extracción además de proporcionar el medio para la solución física, se hace referencia a la Tabla I que muestra la proporción de distribución entre las fases orgánicas y acuosas de iones de berilio y de aluminio en la presencia de ion de tiocianato en varias fases orgánicas. Como se hace notar, debido a la gran similitud existente entre compuestos de berilio y aluminio y su común ocurrencia juntos, separación de este par de metales es usada de criterio en la selectividad de la extracción de berilio por medio de un solvente determinado.

En los ejemplos dados en la Tabla 1, la concentración inicial de metal en la fase acuosa era de 0,100 M, de ion tiocianato 3.0 M como tiocianato de amonio, y el pH era de 3.00 ± 0.01. La selección del nivel de la concentración de ion de tiocianato y pH para los ejemplos de la Tabla 1, fue determinada por medio de los ejemplos en las Tablas 2 y 3 que se describen posteriormente.

Tabla I

<u>Solvente Orgánico</u>	Proporción de Distribución	
	<u>Aluminio</u>	<u>Berilio</u>
<u>ALCOHOLES</u>		
cyclohexanol	3.0	6.70
alcohol n-amílico	0.701	3.27
alcohol isoamílico	0.673	4.55
alcohol metílico amílico	0.145	2.03
1-hexanol	0.770	2.59
2-ethylhexanol	0.30	0.49

288686



Tabla I (Cont.)

	<u>Solvente Orgánico</u>	<u>Proporción de Distribución</u>	
		<u>Aluminio</u>	<u>Berilio</u>
5	1-octanol	0.513	1.66
	2-octanol	0.089	1.28
	ALCOHOLES		
	mercaptán laurilo		0.004
	mercaptán octyl		0.000
10	mercaptán hexyl		0.030
	ESTERES		
	acetato etílico	0.256	1.27
	acetato amílico	0.012	0.115
	acetato isoamílico	0.183	1.22
15	acetato octyl (2-ethyloxy acetate)	0.000	0.77
	2-acetato etílico butílico	0.008	0.89
	QUETONAS		
	quetona metílica isobutílica	0.122	2.38
	acetophenone	0.103	2.37
20	quetona metílica isopropyl		4.87
	quetona metílica n-amílica	0.110	1.63
	2,4 pentanone dímitílico	0.005	0.138
	ALDEHIDOS		
	paraldehído		0.235
25	paraldehído (2M solución de kerosina)		0.11
	butyraldehyde	0.161	2.5
	butyraldehyde (2M en kerosina)	0.075	0.64
	butyraldehyde (4M en kerosina)		0.51
	ESTERES		
30	éter butílico	0.000	0.000
	éter isopropyl		0.000

288686



Por la tabla que antecede puede observarse que los solventes que proveen una alta proporción de distribución de berilio comparada con aluminio, esto es, que proporcionan extracción selectiva de berilio, son los solventes más altamente polares por naturaleza, notablemente los alcoholes y las quetonas.

Esto es, la Tabla I establece que los solventes sumamente polares obran entre sí químicamente con el complejo de tiocianato de tal manera que proporcionan selectividad en la extracción de berilio. Aún cuando tal selectividad no es tan efectiva con respecto a cationes de "configuraciones de gas no-inerte", específicamente en los elementos cercanos y que casi sobrepasan el fin de las series transicionales de la tabla periódica, aún cuando esta posibilidad no tiene significado práctico puesto que elementos de este último tipo no se encuentran, ciertamente no en cantidad, asociados con berilio en la naturaleza. En el caso de que algunos indicios de estos elementos estén presentes, estos pueden ser separados rápidamente.

Los análogos y sumamente menos polares compuestos de sulfuro, han demostrado ser solventes pobres para extracción, indicando que la interacción química del solvente es por medio de su oxígeno.

En general por lo tanto respecto a solventes, los de doble afinidad y oxígenos de oxidrilo demuestran estar asociados con alta distribución de coeficientes al efectuar la extracción solvente. Estos grupos de solventes son más efectivos cuando se anexas a cadenas cortas de hidrocarbano, pero como las cadenas cortas también están asociadas con mayor solubilidad en agua, llega un punto en

2 8 8 6 8 6



que la pérdida de solvente perjudica la economía del procedimiento de extracción.

5 A la luz de estos factores, por lo tanto, los solventes más prácticos comprenden solventes con grupos de cetona asociados con cuatro o cinco átomos de carbono, o grupos de oxidrilo asociados con de seis a ocho átomos de carbono. Tomando en consideración el costo de solventes, los siguientes son particularmente provechosos: cetona metilica isobutílica, 1-hexanol, 2-octanol y acetato isomilico.

10 Para ilustrar el efecto del variante pH en la extracción selectiva de berilio, se hace referencia a la Tabla 2. Al establecerse los resultados en la Tabla 2 la concentración de tiocianato fue mantenida a 2.0 moles en todas las extracciones excepto en la extracción de aluminio en 1-hexanol, en cuyo caso la concentración de amoníaco de tiocianato fue de 2.5 moles por litro. La concentración inicial de metal fue uniformemente de 0.10 moles por litro.

000035

T a b l a 2

EXTRACCION DE BERILIO Y ALUMINIO DE SOLUCIONES ACuosAS DE TIocIANATO, cOMO  
FUNcION DEL pH

pH	1-hexanol		S o l v e n t e		Acetato Isoamilico	
	Be	Al	Be	Al	Be	Al
0.5	20.4		11.6	3.7	6.8	
1.0	39.7	15.6	34.5	12.3	21.7	10.9
2.0	55.3	27.7	45.4	18.3	29.9	15.3
3.0	54.2	28.6	42.3	22.8	30.8	
4.0	26.3		30.7		11.3	
5.0	11.0		1.8		1.1	

■ quetona metilica isobutilica.

1 9 1

2 8 8 6 8 6





Por los resultados de la Tabla 2 puede observarse que la extracción es más eficiente o selectiva con un pH de 2 a 3.

5

Parece que los protones (aproximada "acidez") presentes en la fase acuosa, juegan una parte doble; una concentración muy alta de protones disminuye la concentración de ion de tiocianato por medio de la formación de ácido de tiocianato, y una concentración baja de protones disminuye la extracción de berilio, presumiblemente por medio de la formación de especies noextraíbles tal como  $BeCH^+$ .

10

15

La Tabla 3 ilustra el efecto de la variación de concentración de tiocianato en la extracción de berilio y aluminio usando soluciones acuosas conteniendo una concentración inicial de metal de 0.100 M y un pH de 3.00. Las capas acuosas fueron extraídas en un volumen igual al solvente orgánico indicado y la capa de agua fue analizada después de la extracción para encontrar la cantidad de metal que había sido removida. Se notó que la extracción fue muy rápida.

20

1938

T a b l a 3

EXTRACCION DE BERILIO Y ALUMINIO COMO UNA FUNCION DE LA CONCENTRACION DE AMONIO DE TIOCIANATO

Concentración de Tiocianato moles/litro	QMI <sup>m</sup>						Porcentaje de extracción usando:					
	Be		Al		Acetato Isoemilico		1-hexanol		2-octanol			
	Be	Al	Be	Al	Be	Al	Be	Al	Be	Al	Be	Al
0.5	2.9	9.2	7.1	0.0	0.0	8.0	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
1.0	14.4	1.1	6.9	0.3	0.1	23.6	0.1	10.9	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5	29.4	1.6	4.5	0.8	9.0	41.8	9.0	21.9	1.5	1.5	1.5	1.5
2.0	43.2	3.7	20.1	2.2	19.3	52.3	19.3	34.1	1.0	1.0	1.0	1.0
2.5	59.3	7.0	29.6	3.2	30.8	64.8	30.8	43.9	4.7	4.7	4.7	4.7
3.0	67.7	12.7	44.1	10.9	41.2	72.1	41.2	56.1	10.3	10.3	10.3	10.3
4.0	78.8					83.0						
5.0	83.1					88.7						
6.0	85.1					91.5						
7.0	86.6					94.5						

<sup>m</sup> quetona metilica isobutilica.



! H !

2 3 36 86



Por la Tabla 3 se notará que la selectividad del proceso de extracción usando los solventes determinados es óptima si la concentración de tiocianato es fijada alrededor de 1.5 M.

5 Para que el procedimiento sea de notoria economía, es necesario poder remover el berilio fácilmente del solvente. Se ha encontrado que esto puede ser efectuado fácilmente extirpándolo por medio de una solución alcalina, por ejemplo solución de amoníaco diluida, con la consi-  
10 guiente y completa remoción de berilio del solvente orgánico, el cual puede ser usado nuevamente sin tratarlo en manera alguna. El berilio está en forma de hidróxido de berilio precipitante en la fase acuosa a partir de la cual puede ser filtrado y secado.

15 Además, agua o ácido sulfúrico diluido pueden también ser usados en la extirpación en columna.

En repetidas extracciones se apreciará que el compuesto de berilio resultante puede obtenerse con un alto  
20 grado de pureza, la pureza dependiendo en el número de equilibraciones sucesivas. El hecho de que tal pureza puede ser obtenida usando el procedimiento de extracción arriba descrito es uno de los aspectos más importantes de este invento.

25 Un aspecto más de importancia aparte de lo económico del procedimiento de la extracción de acuerdo con el invento, es la facilidad y economía con que el exceso de tiocianato puede ser recuperado. Tal recuperación del exceso de tiocianato es efectuada por una técnica de extracción solvente idéntica a la extracción solvente de berilio  
30 excepto que toma lugar a un pH más bajo.



La Tabla 4 que sigue, demuestra el porcentaje de extracción de ion de tiocianato en varios solventes típicos sobre varios límites de pH. Se extrae en forma de ácido tiociánico, el cual se reconvierte a amonio de tiocianato extrayéndolo de la fase orgánica con agua de amoníaco.

En este caso, hemos encontrado que es perfectamente factible usar la solución de amonio de tiocianato varias veces con sólo cargarla nuevamente con una nueva solución de berilio impuro, siguiendo consiguientemente el ciclo de extracción.

Tabla 4

EXTRACCION DE TIOCIANATO CON EL VARIANTE DE pH

Porcentaje de Extracción en:

pH	1-hexanol	2-octanol	QMI <sup>M</sup>
0.3	51.0	51.4	
0.6	34.3	29.4	40.2
1.0	12.2	3.4	13.4
2.0	4.7	2.8	7.3
3.0	5.7	1.8	5.6
4.0	2.6	0.7	4.2
5.0	2.2	0.4	2.0

<sup>M</sup> quetona metílica isobutílica

Aún cuando los anteriores ejemplos fueron conducidos con una concentración de metal en la solución acuosa de 0.100 M, se ha encontrado que la distribución coeficiente en la etapa de la extracción solvente, es indepen-



diente de la concentración de dicho metal sobre un amplio  
divergente de concentración.

No obstante que los ejemplos especifican el uso  
de amonio de tiocianato, sodio, potasio, otro tiocianato  
puede ser usado para producir resultados comparables, aún  
y cuando al momento los costos relativos de otros tiocia-  
nato comparados con amonio de tiocianato hacen al último  
más práctico.

Por los ejemplos e ilustraciones anteriores, es  
aparente que la extracción efectiva de berilio puede lle-  
varse a cabo por medio de la introducción de ion de tio-  
cianato a una solución acuosa conteniendo berilio, por  
ejemplo agregando amonio de tiocianato en la cantidad de  
1.5 moles por litro con el pH de la solución ajustado por  
medio de la adición de ácido sulfúrico a un valor de alre-  
dedor de 2.0 a 3.0, y después extrayendo el berilio por  
medio de un solvente adecuado cuya característica es la de  
contener oxígeno, ya sea como oxidrilo o de doble afini-  
dad como en carbonilo, y generalmente conteniendo substan-  
cialmente no menos de cuatro o substancialmente más de  
ocho a diez átomos de carbono. Una vez más se entenderá  
que la pureza del complejo de berilio extraído puede ser  
seleccionada variando el número de equilibraciones.

El complejo de berilio extraído puede ser despoja-  
do de la fase orgánica rica en berilio, por ejemplo por  
medio de amoníaco diluido dejando la fase orgánica lista  
para nuevo uso inmediato. La fase acuosa también puede  
ser despojada fácilmente del exceso de tiocianato propor-  
cionando un procedimiento muy eficiente y económico.

En práctica, al hacer uso del invento, el procedi



5

miento puede convenientemente comprender una extracción contracorriente de dos solventes con el solvente de extracción siendo seleccionado por ejemplo de uno de los grupos de 1-hexanol, metilo, quetona isobutílica, acetato isoamílico y 2-octanol, y el solvente de lavado conteniendo una solución adecuada de amonio de tiocianato tal como en 2M ajustada a un pH de 3 por medio de ácido sulfúrico.

10

Es obvio sin embargo, que la invención será puesta en práctica de muchas maneras y los ejemplos incluidos se dan como ilustración solamente y no como limitación, y varios substitutos y cambios pueden ser hechos dentro del espíritu del invento y sin apartarse de la esfera de aplicación de las reivindicaciones anexas.

15

Por ejemplo, aún cuando el uso del procedimiento se ha descrito particularmente con referencia a la extracción de materiales que ocurren en la naturaleza, se entiende que también es aplicable para acrecentar la pureza de complejos de berilio ya procesados.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 4 de Junio de 1962, bajo el número 199.663, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatute sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

30

Los puntos de invención propia y nueva que se pre

288686



sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la extracción de berilio de una solución acuosa conteniendo berilio caracterizado por la introducción de tiocianuro en la solución, con el pH de la misma solución substancialmente de 2 a 3, extrayendo el berilio con un solvente orgánico selectivo de berilio el cual se caracteriza por el hecho de que el solvente contiene oxígeno y tiene substancialmente de cuatro 10 a substancialmente diez átomos de carbono por molécula, despojando dicho solvente orgánico del berilio extraído en tal manera.

15 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el tiocianuro es introducido en la solución conteniendo berilio por medio de la adición de amonio de tiocianuro.

20 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el amonio de tiocianuro es introducido en la solución conteniendo berilio en la cantidad de substancialmente 1.5 a 2.0 moles por litro.

25 4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el solvente orgánico comprende un solvente conteniendo oxígeno como en oxihidrido.

30 5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el solvente orgánico comprende un solvente conteniendo oxígeno como en oxihidrido.

2 8 86 86



5 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el solvente orgánico después de la extracción de berilio de la solución acuosa conteniendo berilio es extirpado por medio de una solución de amoníaco diluido.

10 7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la solución acuosa es extirpada del exceso de tiocianuro extrayendo el mismo con un solvente orgánico, fijando el pH de la solución acuosa durante dicha extracción más bajo que 2.0.

15 8.- Procedimiento para la extracción solvente de berilio de una solución acuosa conteniendo berilio comprendiendo la adición de tiocianuro a la solución y con el pH de la misma substancialmente de 2 a 3, extrayendo el berilio con un solvente orgánico seleccionado de los siguientes grupos de solventes orgánicos, a saber: quetonas, aldehidos, y alcoholes, teniendo substancialmente de cuatro a substancialmente diez átomos de carbono, y extirpando el solvente orgánico del berilio extraído de tal modo.

20

9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el pH de la solución acuosa conteniendo berilio es fijado substancialmente de 2 a 3 por medio de la adición de ácido sulfúrico.

25

10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que tiocianuro es agregado a la solución acuosa conteniendo berilio en tal cantidad que proporciona una concentración de ion de tiocianuro de substancialmente 1 a 2 moles por litro.

30 11.- Procedimiento para la extracción de berilio

288686



de una solución acuosa conteniendo berilio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 28 JUN. 1963

*Alberto de Santolo*  
Alberto de Santolo  
Director

288686