

412887



F. 11-4-75

Int. Cl. C22B

P.- 53.681
"Wet Recovery"

412887

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de MOLYBDENUM CORPORATION OF AMERICA

entidad norteamericana

con domicilio en Highway Nº 85, Louviers, Colorado 80131,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CANTIDADES
VALIOSAS DE MOLIBDENO Y/O RENIO A PARTIR DE UNA SO-
LUCION ACUOSA ACIDA DE LOS MISMOS"

(Clase Internacional C22b)

12-3-73

- 1 -

412887



P.- 53.681

Esta invención se refiere a procedimientos para la extracción de cantidades valiosas de renio y/o molibdeno a partir de soluciones acuosas ácidas de los mismos.

Se han propuesto procedimientos para la recuperación de molibdeno a partir de molibdenita en los cuales un concentrado de molibdenita se tuesta en el aire, o se trata de cualquier otro modo a temperaturas altas, con el desprendimiento consiguiente de gases contaminantes, tales como óxidos de azufre, a la atmósfera. Por otra parte, el óxido molíbdico resultante requiere usualmente una purificación externa. Habida cuenta de la creciente preocupación sobre la descarga de gases contaminantes, tales como dióxido de azufre, a la atmósfera, se han buscado procedimientos para la recuperación de metales a partir de molibdenita sin desprender gases que contengan azufre, a la atmósfera, particularmente en asociación con la producción de un óxido molíbdico de mayor pureza.

El renio, una fuente importante del cual es la molibdenita, es un metal valioso, por ejemplo como catalizador y para otros fines. Sin embargo, hasta ahora, los procedimientos propuestos para la recuperación de

412887



molibdeno a partir de la molibdenita no se han proyecta-
do en general para la recuperación simultánea de renio y
molibdeno. La recuperación sustancial de renio y molibde
no acrecentaría la factibilidad comercial de cualquier
5 procedimiento de recuperación de molibdeno.

Se ha propuesto una oxidación con ácido ní
trico de la molibdenita en la cual las cantidades valio-
sas de molibdeno y renio contenidas en la molibdenita se
solubilizan en un líquido de lixiviación oxidante. Una
10 porción importante del molibdeno se recupera en forma de
un óxido molíbdico hidratado insoluble, pero el resto del
molibdeno y del renio se disuelven en la solución de li-
xivación.

Una ventaja del procedimiento de lixivía-
15 ción con ácido nítrico consiste en que es un procedimien
to húmedo y se puede evitar la liberación de gases con-
taminantes a la atmósfera. Por lo demás, dado que se pue
de conseguir una recuperación sustancialmente cuantita-
tiva tanto de renio como de molibdeno, puede ser un pro-
20 cedimiento comercialmente económico.

No obstante, se genera ácido sulfúrico en
la lixiviación oxidante de la molibdenita con ácido ní-
trico, y la solución de lixiviación resultante es usual-
mente fuertemente ácida. Se pueden obtener concentracio-
25 nes de ácido sulfúrico de hasta 600 g/l. Debido a ello,

6-3-73

412887

21



5 si se utiliza la extracción con disolventes para recuperar las cantidades valiosas de molibdeno y renio de la solución de lixiviación, el agente de extracción utilizado tiene que ser eficaz en condiciones fuertemente ácidas.

10 Hasta ahora, se requería la neutralización del ácido sulfúrico antes de la recuperación del molibdeno y del renio. Esta neutralización requiere bastante tiempo y el agente de neutralización hace aumentar los
15 costes del procedimiento. La neutralización del ácido sulfúrico anula también la posibilidad de reducción de los costes por la venta del ácido. La presencia de metales o metaloides contaminantes complica adicionalmente el procedimiento de recuperación y hace más difícil la
20 obtención de un producto de alta pureza.

Aunque se ha recuperado renio de los gases de combustión resultantes de la tostación de la molibdenita para formar óxido molíbdico calcinado, que se sepa, no ha sido propuesto ningún procedimiento húmedo
25 satisfactorio para la recuperación simultánea de molibdeno y renio a partir de la molibdenita en cantidades sustanciales.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la recuperación de
25 cantidades valiosas de molibdeno y/o renio a partir de

412887

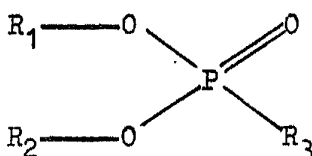
21



73

soluciones acuosas ácidas de los mismos, procedimiento que comprende extraer la solución con un disolvente orgánico inmiscible con el agua que contiene un fosfonato orgánico de fórmula:

5

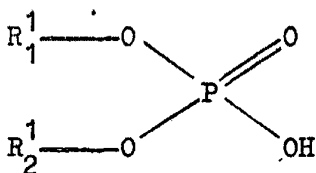


I

10

(en la cual cada uno de R_1 , R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alcoholo, arilo o aralcoholo sustituido o no sustituido) y un ácido organofosfórico de fórmula:

15



II

20

(en la cual cada uno de R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alcoholo, arilo o aralcoholo sustituido o no sustituido), y recuperar las can-

25

6-3-73

412887

21



tidades valiosas de molibdeno y renio a partir de la fase orgánica resultante.

Utilizando un procedimiento de acuerdo con la presente invención, se pueden recuperar ambas cantidades valiosas de molibdeno y renio de soluciones fuertemente ácidas de los mismos por extracción. Por lo demás, el procedimiento puede aplicarse, en general, a soluciones ácidas que contengan cantidades valiosas de molibdeno y renio producidas por lixiviación oxidante de molibdenita con ácido nítrico, y tales soluciones pueden contener otros contaminantes metálicos y metaloideos.

Las soluciones acuosas que contienen cantidades valiosas de molibdeno y renio se extraen preferiblemente de acuerdo con la invención con un disolvente orgánico inmiscible con el agua que contiene un fosfonato de alcohol, tal como O,O-(di-butil)-butil-fosfonato (DBBP), y un ácido organofosfórico, tal como el ácido di(2-etilhexil)-fosfórico (DEHPA), para extraer las cantidades valiosas de molibdeno y renio en una fase orgánica resultante, seguido por recuperación por métodos conocidos de separación que utilizan hidróxido amónico, separación selectiva de renio a partir del producto de la elución, y recuperación final de renio y molibdeno. Si se desea, se puede utilizar también un agente de extracción aniónico de tipo amina y/o un fosfato de alco-

412887

21



hilo. Por otra parte, el renio se puede extraer en primer lugar selectivamente utilizando un fosfonato de alcoholo seguido por extracción del molibdeno con el ácido organofosfórico, con o sin la adición al mismo de un agente
5 de extracción de tipo amina y/o de un fosfato de alcoholo.

Las cantidades valiosas de molibdeno y renio se pueden extraer de acuerdo con la presente invención de manera sustancialmente cuantitativa, por ejemplo,
10 a partir de soluciones que contengan hasta 600 gramos de ácido sulfúrico por litro.

En los compuestos de las fórmulas I y II, los grupos alcoholo contienen preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, para favorecer la solubilidad en disolventes orgánicos y la insolubilidad en agua. Los grupos
15 alcoholo, arilo y aralcoholo en los compuestos de las fórmulas I y II pueden estar sustituidos por sustituyentes inertes tales como, por ejemplo, sustituyentes halógeno.

20 Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I incluyen O,O-(di-butil)butil-fosfonato, O,O-(di-octil)butil-fosfonato, O,O-(di-butil)octil-fosfonato, O,O--(di-octadecil)heptadecil-fosfonato, O,O-(di-heptadecil)-hexadecil-fosfonato, O,O- $\overline{\text{di}}$ -(1-metilheptil)octil-fosfonato,
25 O,O-(di-octilfenil)octil-fosfonato, O,O-(di-oc-

6-3-73

412887

21 MAR 1954



til)fenil-fosfonato y O,O-(di-fenilheptil)heptil-fosfonato.

Los fosfonatos de alcohol de fórmula I son agentes de solvatación usualmente eficaces para el renio, y han demostrado ser particularmente eficaces en solución ácida. Un compuesto particularmente efectivo de fórmula I es O,O-(di-butil)butil-fosfonato (DBBP). Se cree que las concentraciones altas de ion hidrógeno ayudan por regla general al DBBP en la extracción de renio, y que la eficacia del DBBP para extraer el renio no está limitada a soluciones ácidas que contengan ácido sulfúrico, dado que en general es la concentración de ion hidrógeno el factor importante. Dicho ion se ha encontrado efectivo en soluciones ácidas que contienen otros ácidos minerales, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y similares. Por lo general, parece que el anión del ácido no es importante.

Ejemplos de ácidos organofosfóricos adecuados de fórmula II incluyen ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, ácido di-heptadecil-fosfórico, ácido di-decilo-fosfórico, ácido di-(1-metilheptil)fosfórico, ácido diisooctil-fosfórico, ácido di-(2-etil-4-metilpentil)-fosfórico, ácido di-octilfenil-fosfórico, derivados iso-octílicos o estearílicos de fosfatos ácidos de alcohol, y similares.

412887

21



5 Se puede utilizar una gran diversidad de disolventes orgánicos. Los requisitos mínimos para el disolvente son, no obstante, que sea sustancialmente inmiscible con el agua, que sea capaz de disolver los
10 compuestos utilizados para efectuar la extracción, y que no afecte desfavorablemente a la extracción de las cantidades valiosas de metales a partir de las soluciones acuosas. El disolvente puede, por ejemplo, ser un hidrocarburo alifático o aromático, un hidrocarburo halogenado, un derivado de petróleo, un éter, etc. Ejemplos específicos de disolventes adecuados incluyen tolueno, tetracloruro de carbono, benceno, cloroformo, 2-etilhexanol, y particularmente keroseno.

15 La relación en volumen de compuestos de fórmula I a compuestos de fórmula II en el disolvente orgánico es preferiblemente de 1,5 : 1 a 2,5 : 1, estando presente el compuesto de fórmula II preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 10 por ciento en volumen basado en el disolvente orgánico.

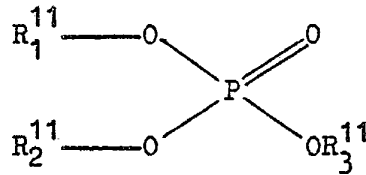
20 Si se desea, la solución utilizada para efectuar la etapa de extracción puede contener un compuesto de fórmula

25

6-3-73

412887

21 MAR 1973



III

5

(en la cual cada uno de R_1^{11} , R_2^{11} y R_3^{11} , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alcohol, aralcoholo o arilo sustituido o no sustituido). Los grupos alcoholo en los compuestos de fórmula III contienen preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes en los grupos R_1^{11} , R_2^{11} y R_3^{11} incluyen sustituyentes inertes tales como sustituyentes halógeno.

15

Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula III incluyen fosfato de tributilo, fosfato de tri-octadecilo, fosfato de O-metilfenil-O,O-(di-fenilo), fosfato de tri-(metilfenilo), fosfato de trifenilo, fosfato de tri-octilo, fosfato de tri-propilo, fosfato de tri-(4-t-butilfenilo), fosfato de tri-heptadecilo, fosfato de tri-(1-metilbutilo) y fosfato de tri-(1-fenilbutilo).

20

Para llevar a cabo la etapa de extracción se pueden incluir también agentes de extracción de tipo amina. Agentes de extracción preferidos de tipo amina

25

6-3-73

- 10 -

412887

21



para uso de acuerdo con la invención incluyen aquéllos que tienen grupos alcoholo que contienen seis átomos de carbono o más por grupo alcoholo, con inclusión de grupos alcoholo de cadena ramificada. Ejemplos de agentes de extracción preferidos son la tri-laurilamina (una amina terciaria de cadena recta C_{12}), la tri-caprilamina (una amina terciaria), la di-laurilamina (una amina secundaria de cadena recta), las N-dodecenil-N--(tri-alcoholmetil)aminas (mezclas homólogas de compuestos que contienen aminas secundarias de 24 a 27 átomos de carbono), y las tri-alcoholmetil-aminas (mezclas homólogas que contienen aminas primarias de 18 a 24 átomos de carbono). Aminas adecuadas se describen, por ejemplo, en las Patentes de los EE.UU. Núms. 3.052.516 y 3.156.524.

Puede utilizarse el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) para extraer el molibdeno, ya que dicho compuesto es un cambiador de catión, y el molibdeno está presente usualmente como catión en las soluciones que contienen molibdeno a una acidez entre moderada y alta. A acidez más baja, el molibdeno está presente usualmente como anión y se pueden emplear aminas para extraer el anión. No obstante, el DEHPA no es eficaz generalmente con soluciones de alimentación adecuadas para la extracción de renio, y es sólo escasamente

412887

21



eficaz con el molibdeno. Cuando se utiliza DBBP con DEHPA, se puede lograr la recuperación de renio con un pronunciado efecto sinérgico, extrayéndose rápidamente el molibdeno hasta un punto próximo a la capacidad máxima del DEHPA. El fosfato de tri-butilo (TBP) exhibe también un efecto sinérgico sobre la extracción del molibdeno por DEHPA, aun cuando éste no es generalmente tan acusado como el del DBBP.

El DBBP sirve también por lo general para impedir las pérdidas debidas a la solubilidad de DEHPA como sal soluble durante la separación con hidróxido amónico. Puede mejorar también la separación de fases durante la etapa de extracción. Las soluciones que se pueden someter a un procedimiento de acuerdo con la invención producidas, por ejemplo, por lixiviación de molibdenita con ácido nítrico contienen a menudo ácidos orgánicos solubles, tales como, por ejemplo, oleico y otros, que se han añadido durante el beneficio, por ejemplo, de menas de molibdenita. La oxidación de la mena con ácido nítrico produce nitratos y ácidos carboxílicos que pueden envenenar las aminas con el resultado de que la materia orgánica extraída es en muchos casos difícil de separar por lavado alcalino. La presencia de cantidades aun pequeñas de estos ácidos orgánicos puede reducir de manera importante los rendimientos durante la extracción

412887



con aminas. En la práctica es usualmente imposible separar estos ácidos orgánicos incluso por tostación de la mena. En consecuencia, la presencia de estos ácidos debería considerarse cuando se utilicen agentes de extracción de tipo amina. Las aminas son generalmente útiles en combinación con DEHPA para enmascarar el hierro férri-
5 co a fin de que éste no sea extraído con el molibdeno por el DEHPA. Sorprendentemente, el DBBP puede solubilizar los ácidos orgánicos, por lo que se pueden utilizar
10 aminas con DEHPA después que la solución acuosa de alimentación ha sido tratada primeramente con DBBP.

Si se desea, las soluciones acuosas ácidas que contienen cantidades valiosas de renio y molibdeno se pueden extraer primeramente con una solución de
15 un compuesto de fórmula I (tal como se ha definido anteriormente) en un disolvente orgánico sustancialmente inmiscible con el agua tal como el que se puede utilizar para efectuar un procedimiento de acuerdo con la invención. Tales soluciones contienen preferiblemente
20 aproximadamente una parte en volumen del compuesto de fórmula I y aproximadamente 10 partes en volumen de disolvente orgánico. La extracción de la solución ácida con tal solución de un compuesto de fórmula I puede dar
25 como resultado una recuperación inicial preferencial del renio.

412887

21



El dibujo que se adjunta es un gráfico de curvas de equilibrio de extracción obtenidas para la extracción de molibdeno con soluciones de mezclas DEHPA-DBBP y DEHPA-TBP. La solución acuosa utilizada para obtener estas gráficas contenía 26,64 g/l de molibdeno, 89,97 partes por millón de renio, y 385 g/l de ácido sulfúrico. Las curvas de equilibrio de extracción ilustran el efecto sinérgico de DBBP y TBP sobre la extracción de molibdeno por el DEHPA. Las curvas muestran que el DBBP y el TBP, cuando se utilizan solos, generalmente extraen sólo pequeñas cantidades de molibdeno. En cambio, las mezclas de DEHPA y TBP pueden dar como resultado un aumento acusado en la extracción de molibdeno comparado con el DEHPA aislado, y las mezclas de DEHPA y DBBP pueden dar por resultado una recuperación sustancialmente cuantitativa de molibdeno.

La curva de equilibrio de extracción para una solución que contenga DBBP y DEHPA muestra que la misma es sumamente efectiva como agente de extracción tanto para molibdeno como para renio a partir de la solución acuosa utilizada. El gráfico muestra también que el iso-decanol, cuando se utiliza con DEHPA, puede deprimir la extracción del molibdeno.

Los procedimientos de acuerdo con la invención se han encontrado útiles en la extracción de re-

412887



5 nio y molibdeno a partir de soluciones de lixiviación
obtenidas por la lixiviación oxidante con ácido nítrico
de la molibdenita. En la lixiviación oxidante, la molib-
denita se oxida generalmente en un autoclave con ácido
10 nítrico y oxígeno a una temperatura comprendida entre
125° y 200°C a presiones de hasta aproximadamente 22
kg/cm². En el procedimiento se genera ácido sulfúrico,
el cual puede estar presente en la solución de lixivia-
ción resultante en cantidades de hasta 600 gramos por
15 litro. Sustancialmente la totalidad del renio y una par-
te del molibdeno se solubilizan en la lixiviación oxi-
dante.

 Los Ejemplos que siguen se dan únicamente
a título de ilustración. La solución o fase acuosa de
15 alimentación en cada ejemplo es una solución de lixi-
viación resultante de una lixiviación oxidante con áci-
do nítrico como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 1

20 Este Ejemplo muestra el efecto del DBBP en
la extracción de renio en soluciones fuertemente ácidas.
Los datos obtenidos son datos típicos de equilibrio de
extracción. La solución orgánica contenía 25 por ciento
en volumen de DBBP en Cyclosol 53 (tri-etilbenceno).

25

6-3-73

412887



Tabla 1

Datos de Extracción de Equilibrio para una solución de DBBP

5	Análisis de la Solución					
	Relación orgánica a acuosa	Mo (g/l)		Re (ppm)		Acido libre como H ₂ SO ₄ en la fase acuosa (g/l)
		Fase Acuosa	Fase Orgánica	Fase Acuosa	Fase Orgánica	
10	10	15,14	0,67	1,79	14,07	205,9
	5	17,89	0,80	3,57	27,78	205,9
	1	21,01	0,88	16,67	125,83	208,8
	0,5	21,38	1,02	35,71	213,58	208,8
15	0,2	21,65	1,20	77,38	325,60	208,8
	0,1	21,74	1,50	101,19	413,10	208,8
20	Alimentación acuosa	21,89	----	142,50	---	210,8

Este Ejemplo muestra que el renio se puede extraer en cantidades que se aproximan a valores cuantitativos utilizando DBBP con soluciones ácidas de diver-

412887



1973

5 sas concentraciones. Se puede ver que el DBBP se puede utilizar para la extracción de renio a partir de otros metales presentes en solución con el mismo. Una ventaja del empleo de DBBP para la solvatación del renio es que el renio se puede separar de aquél utilizando agua, permitiendo así una reducción importante en el coste del agente de separación.

Ejemplo 2

10 Este Ejemplo muestra que el LBBP cargado con renio se puede someter a separación utilizando agua. Los datos presentados son datos típicos de equilibrio de extracción. El disolvente orgánico cargado con renio contenía 25 por ciento en volumen de DBBP en Cyclosol
15 53 (tri-etilbenceno), y el agente de separación era agua.

20

25

6-3-73

412887



Tabla 2

Separación con agua de Re a partir de

DBBP

5	Análisis de la solución					
	Relación orgánica a acuosa	no (g/l)		Re (ppm)		pH de la fase acuosa
		Fase Acuosa	Fase Orgáni- ca	Fase Acuosa	Fase Orgáni- ca	
10	20	5,05	1,34	625	267,7	0,80
	10	3,19	1,27	575	241,5	0,90
	5	1,80	1,23	525	194,0	1,00
	1	0,48	1,11	250	49,0	1,30
	0,5	0,28	1,03	150	nada	1,68
15	Orgánica cargada	---	1,59	---	299,0	---

20 El agua pura puede ser, por tanto, un agente de separación sumamente efectivo para el DBBP cargado con renio.

Ejemplo 3

25 Este Ejemplo ilustra la extracción conjun-

412887



ta de cantidades valiosas de molibdeno y renio utilizando mezclas DEHPA-DBBP. Se utilizaron seis etapas de extracción seguidas por dos etapas de lavado con agua. Se utilizaron tres etapas de separación con hidróxido amónico para separar el molibdeno y el renio del agente de extracción. El agente de extracción estaba constituido por 25 por ciento en volumen de DBBP y 10 por ciento en volumen de DEHPA en keroseno.

10

Tabla 3Extracción de Mo y Re con Agente de Extracción Mixto de DBBP y DEHPA

Muestra	Mo (g/l)	Re (ppm)	H ₂ SO ₄ (g/l)	SO ₄ (g/l)
Solución de <u>al</u> imentación	22,4	130,0	210,0	---
Refinado final de la etapa de extracción	0,03	1,0	138,0	---
Solución de <u>la</u> vado final	1,41	150,0	13,2	---
Concentrado <u>acu</u> oso de la <u>separa</u> ción con NH ₄ OH	44,72	257,6	----	0,59

6-3-73

412887

21



Recuperación de Mo = 99,8%; Recuperación de Re = 99,1%.

Por tanto, se pueden utilizar mezclas de DBBP y DEHPA para extraer renio en cantidades sustancialmente cuantitativas por una solvatación con DBBP. Las mezclas pueden utilizarse para la extracción de molibdeno como catión utilizando DEHPA ayudado por los efectos sinérgicos de DBBP. Cada uno de los metales se recuperó con un rendimiento mayor del 99 por ciento.

Ejemplo 4

El Ejemplo que sigue ilustra el empleo de un sistema de agente de extracción de tres componentes que contiene DEHPA, DBBP y un agente de extracción de tipo amina. El DBBP se añadió para reforzar la amina como agente de extracción de renio en la eventualidad del envenenamiento de la amina por ácidos orgánicos mientras que persiste todavía una parte del efecto de enmascaramiento del hierro de la amina. El agente de extracción de tres componentes contenía 10 por ciento en volumen de DEHPA, 5 por ciento en volumen de DBBP, y 6 por ciento en volumen de Alamine 304 en keroseno. Alamine 304 es el nombre comercial de la trilaureilamina vendida por Dow Chemical Company of Midland, Michigan, EE.UU.

Se emplearon cinco etapas de extracción,

412887



tres etapas de lavado con agua (que se introdujeron en la primera etapa de extracción) y tres etapas de separación utilizando una solución de hidróxido amónico para separar el agente de extracción cargado de molibdeno y renio.

5

Tabla 4

Extracción de Mo y Re con Agente de Extracción Mixto DBBP-DEHPA-Amina

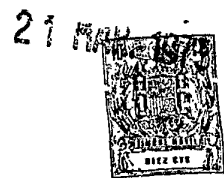
10

Muestra	Composición de la muestra			
	Mo (g/l)	Re (ppm)	H ₂ SO ₄ (g/l)	SO ₄ (g/l)
15 Solución de alimentación Refinado final	18,64	85,46	269,7	---
Solución de lavado final	0,17	0,10	183,3	---
20 Concentrado acuoso de NH ₄ OH	9,86	6,90	146,8	---
	92,70	395,8	---	0,15

25

6-3-73

412887



Recuperación de Mo, 98,92%; recuperación de Re, 99,74%.

5 Se obtuvieron recuperaciones sustancialmente cuantitativas de molibdeno y renio. El DEBP contenido en la mezcla de agentes de extracción se utilizó fundamentalmente como modificador para la extracción del renio y por sus efectos sinérgicos.

10 La Alamine 304 se utilizó para reducir la cantidad de hierro extraída por el DEHPA, y para proporcionar beneficios iniciales en las capacidades de carga de molibdeno y renio.

Ejemplo 5

15 El Ejemplo que sigue ilustra un sistema o procedimiento en dos etapas en el que el renio se recupera en primer lugar selectivamente con DEBP y el molibdeno se recupera del refinado utilizando un agente de extracción orgánico constituido por DEHPA, Alamine 304, y fosfato de tri-butilo. El fosfato de tri-butilo exhibía un cierto efecto sinérgico sobre la extracción del molibdeno con DEHPA.

20 Se utilizaron dos mezclas orgánicas separadas en circuitos de extracción independientes utilizando una solución de alimentación acuosa simple. La solución de alimentación se trató primeramente con un agen

412887

21



te de extracción orgánico constituido por 25 por ciento de DBBP en Cyclosol 53, para la separación de la mayor parte de los ácidos orgánicos y para la extracción del renio por solvatación. Este primer circuito de extracción estaba constituido por cinco etapas de extracción, ninguna etapa de lavado, y dos etapas de separación utilizando hidróxido amónico para separar el renio del agente de extracción.

La solución acuosa saliente de este circuito contenía todavía la mayor parte del molibdeno y una pequeña cantidad del renio. Se hizo pasar a la sección de extracción de un segundo circuito de extracción en el que el agente de extracción estaba constituido por 5 por ciento en volumen de DEHPA, 2 por ciento en volumen de Alamine 304, y 5 por ciento en volumen de fosfato de tri-butilo con keroseno como disolvente. El aparato tenía cuatro etapas de extracción, dos etapas de lavado con agua (que se introducía en las extracciones), y una etapa de separación utilizando hidróxido amónico para separar molibdeno del agente de extracción.

25

6-3-73

412887



Tabla 5

Recuperación Selectiva de Re con DBBP y
Recuperación Final de Mo con Agente de Extracción Mixto
DEHPA-Amina-TBP

5

Operación del Circuito de Renio

Muestra	Mo (g/l)	Re (ppm)	H ₂ SO ₄ (g/l)	SO ₄ (g/l)
10 Solución de alimentación	21,86	148,4	210,8	---
Refinado fi- nal	20,78	4,55	205,8	---
Concentrado acuoso de				
15 agua	16,60	2.200	---	---

Mo extraído, 4,94%; Re recuperado, 96,93%.

Operación del Circuito de Molibdeno

20 Solución de alimentación	20,78	4,55	205,8	---
Refinado final	0,57	nada	107,9	---
Solución de lavado final	1,11	nada	11,0	---
25 Concentrado acuoso de NH ₄ OH	149,02	33,3	---	1,97

6-3-73

412887

21



Mo extraído en el circuito de Mo = 91,08%
Acumulado de ambos circuitos = 96,02%
Re extraído en el circuito de Mo = 3,07%
Acumulado de ambos circuitos = 100,00%

5 La Alamine 304 permanecía completamente ac-
tiva debido a la extracción previa de las materias orgá-
nicas con DBBP. El renio y el molibdeno se pueden recupe-
rar así de soluciones de alimentación por extracción se-
lectiva con DBBP en una primera extracción para separar
10 el renio y los ácidos orgánicos que pueden envenenar a
las aminas, seguido por extracción con DEHPA y un agente
de extracción de tipo amina en una segunda etapa para
recuperar el molibdeno. Los agentes de extracción mix-
tos utilizados de acuerdo con la presente invención in-
15 cluyen mezclas DBBP-DEHPA-amina-TBP.

El hidróxido amónico es por lo general un
agente de separación efectivo para separar tanto el mo-
libdeno como el renio de los agentes de extracción. El
renio se puede extraer luego selectivamente a partir de
20 la solución de separación alcalina resultante utilizan-
do un agente de extracción de tipo amonio cuaternario y
el molibdeno puede recuperarse del producto de la elución
por procedimientos de evaporación. El renio se puede de-
sorber después del agente de extracción por elución, por
25 ejemplo, con ácido perclórico o con una sal de perclora-

412887

21 MAR 1973



Tabla 6
Recuperación Final de Mo y Re a partir
del Agente de Extracción

5	Muestra	Composición de la Muestra	
		Acuosa	
		Mo (g/l)	Re (ppm)
	Solución de alimentación	66,81	352,0
10	Refinado final	67,80	4,13
	Solución de lavado final	0,004	0,0007
	Concentrado de separación de HClO ₄	0,0006	11.940,0
15			

Mo perdido al Concentrado de Separación =
0,00001%

20 Re recuperado = 98,78%

25

6-3-73

412887

21 1973



Tabla 7

Pérdidas de Mo y Re en el Procedimiento de Separación y Recuperación, y en la Purificación Final de Re

	Mo perdido (%)	Re perdido (%)
Separación y Recuperación	1,08	0,26
Purificación de Re	0,00001	1,22
Pérdidas totales	1,08001	1,48

15 Recuperación Global, 98,92% de Mo; 98,52% de Re.

Un alto porcentaje de recuperación de las cantidades valiosas de renio y molibdeno se obtuvo en la solución de separación con hidróxido amónico. Un procedimiento de separación alternativo al descrito anteriormente consiste en separar selectivamente el renio del agente de extracción utilizando agua, seguido por una separación final del molibdeno con hidróxido amónico.

25 Las cantidades preferidas de los diversos

6-3-73

- 28 -

412887

21



agentes para los agentes de extracción mixtos son como sigue:

5 Si se utiliza exclusivamente DBBP como modificador, la composición preferida contiene aproximadamente una dilución de 1:10 en un disolvente.

Si se utiliza exclusivamente DBBP para la extracción selectiva de renio, puede utilizarse en solución en cantidades tan altas como 25% en volumen referido al disolvente.

10 Cuando se emplean combinaciones de DEHPA y DBBP, el porcentaje en volumen de DBBP en la solución puede, por ejemplo, estar comprendido entre 15 y 25 por ciento en volumen por cada 10 por ciento en volumen de DEHPA en el disolvente. Los volúmenes en exceso sobre la cifra anterior no parecen tener un efecto aditivo.

20 Si bien la invención se ha ilustrado por su aplicación a una solución de alimentación resultante de una lixiviación oxidante con ácido nítrico de la molibdenita, no está limitada a dicha aplicación y se puede utilizar en general para la extracción de molibdeno y renio de soluciones acuosas ácidas. Puede emplearse en procedimientos continuos en contracorriente, y en otros sistemas de extracción.

25

6-3-73

412887

21



5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Marzo de 1.972, bajo el Nº 236.838, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de cantidades valiosas de molibdeno y/o renio a partir de una solución acuosa ácida de los mismos, caracterizado porque la solución se extrae con un disolvente orgánico inmiscible con el agua que contiene un fosfonato orgánico de fórmula:

25

12-3-73

- 30 -

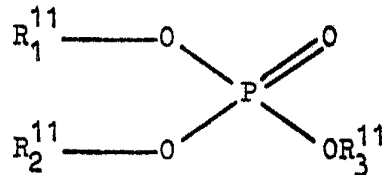
412887



tipo amina.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, caracterizado porque el disolvente orgánico contiene un fosfato orgánico de fórmula:

5



III

10

(en la cual cada uno de R_1^{11} , R_2^{11} y R_3^{11} , que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alcoholo, ari-
lo o aralcoholo sustituido o no sustituido).

15

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el disolvente orgánico contiene desde aproximadamente 15 a 25 por ciento en volumen de un compuesto de fórmula I por cada 10 por ciento en volumen de un compuesto de fórmula II.

20

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el compuesto de fórmula I es O,O-(di-butil)butilfosfonato.

25

12-3-73

- 32 -

412887

21 MAR 1973



6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el compuesto de fórmula II es el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico.

5 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque el compuesto de fórmula III es fosfato de tri-butilo.

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se recupera el renio de la fase orgánica por separación con agua.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el molibdeno y/o el renio se separan de la fase orgánica con hidróxido amónico y el renio se recupera selectivamente del producto de elución con un agente de extracción de tipo amonio cuaternario.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la solución se pone en contacto con un compuesto de fórmula I selectivamente para recuperar cantidades valiosas de renio antes de la extracción con el disolvente que contiene los compuestos de fórmulas I y II.

25 11ª.- Un procedimiento para la recuperación

12-3-73

412887

21



de cantidades valiosas de molibdeno y/o renio a partir de una solución acuosa ácida de los mismos.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 21 MAR. 1973
P.A.

15

20

25

ERM
12-3-73

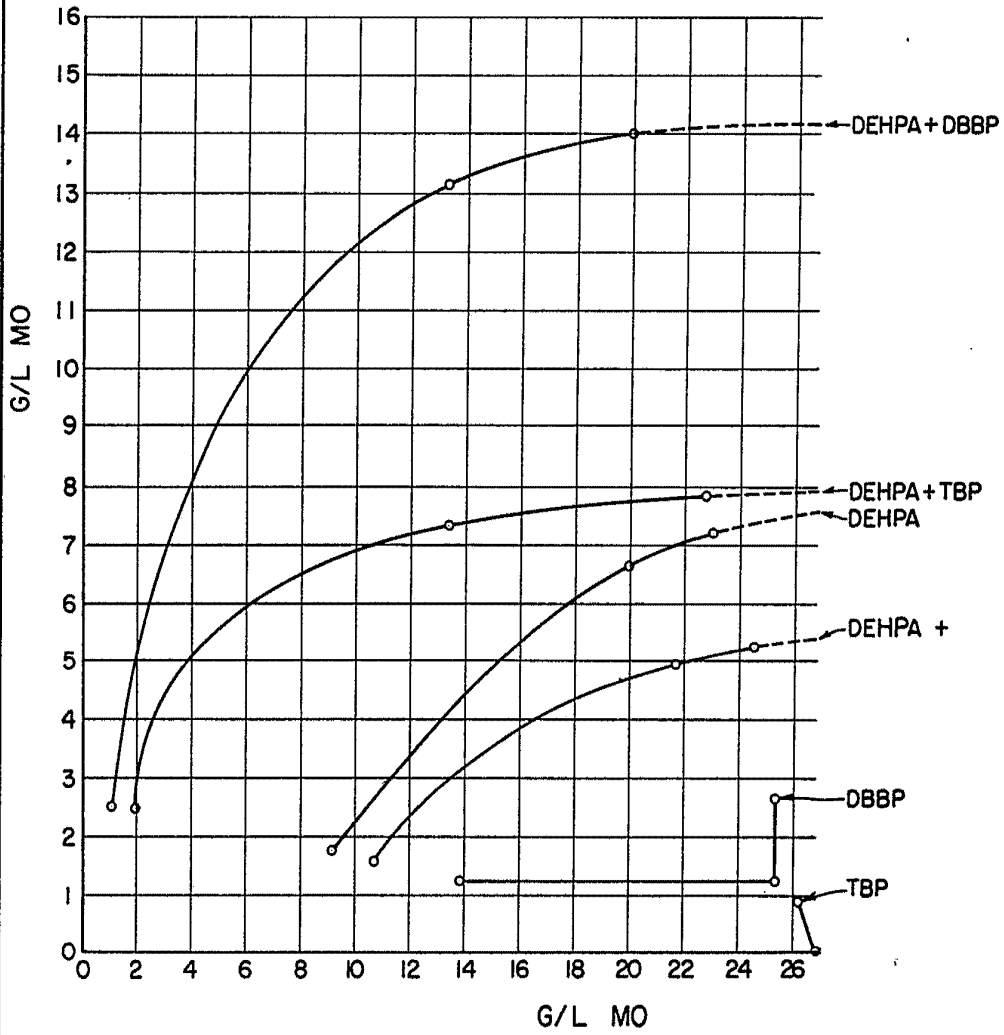
412887

21 MAR 1957



DEHPA-DBBP

DEHPA-TBP



Alberto de Elizaburu
Per T-204