



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 325 292**

② Número de solicitud: 200800570

⑤ Int. Cl.:

C22B 41/00 (2006.01)

C01G 17/00 (2006.01)

C22B 3/42 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **28.02.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2009**

Fecha de la concesión: **31.05.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **24.06.2010**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
24.06.2010

⑰ Titular/es: **Universidad de Sevilla
OTRI-Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla, ES**

⑱ Inventor/es: **Arroyo Torralvo, Fátima y
Fernández Pereira, Constantino**

⑳ Agente: **No consta**

㉔ Título: **Procedimiento para la recuperación de germanio en disolución mediante complejación y utilización de resinas de intercambio iónico.**

㉖ Resumen:

Procedimiento para la recuperación de germanio en disolución mediante complejación y utilización de resinas de intercambio iónico.

La presente invención describe un procedimiento para la recuperación de germanio en disolución acuosa, mediante resinas de intercambio aniónico basado en la formación de un complejo aniónico de germanio con un agente complejante y la posterior extracción de dicho complejo por una resina aniónica. La selección de las condiciones operativas más adecuadas en el proceso de extracción, tales como la cantidad de agente complejante, el pH o la masa de resina, entre otras, permite alcanzar una selectiva y elevada retención del germanio. El procedimiento contempla además la descarga del germanio de la resina, mediante la destrucción de la unión entre el complejo de germanio y la resina. Del mismo modo que en la etapa anterior, la selección adecuada de las variables que afectan a la etapa de descarga, hace posible la obtención de elevados porcentajes de recuperación de germanio. Asimismo, este procedimiento ofrece la posibilidad de concentrar el germanio en la solución final de una forma rápida y sencilla, con una fácil implementación en un proceso industrial de funcionamiento en continuo.

ES 2 325 292 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de germanio en disolución mediante complejación y utilización de resinas de intercambio iónico.

Objeto de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación del germanio presente en soluciones acuosas, que se separa de otros metales también presentes en dicha solución mediante la utilización de resinas de intercambio iónico. La extracción selectiva se consigue mediante la formación de un complejo orgánico de germanio, que se adsorbe en una resina aniónica convencional. Finalmente, el germanio se desorbe de la resina mediante el contacto de la misma con una solución acuosa, que puede tener carácter ácido, básico o neutro. La posibilidad de seleccionar una solución de desorción facilita las posibles operaciones posteriores para obtener el germanio de mayor pureza. Tras la desorción, la resina puede regenerarse para una nueva utilización.

Además de la separación de impurezas, este procedimiento consigue alcanzar un grado de concentración en la solución final de germanio de unas 20 veces, con respecto a la solución original.

Estado de la técnica

La concentración estimada de germanio (Ge) en la corteza terrestre se encuentra comprendida en el rango 1-7 ppm, pero su extracción no es sencilla, ya que se encuentra bastante disperso y sólo se encuentra concentrado en algunos minerales como la germanita o la renierita. Aunque actualmente casi todo el germanio primario se recupera como un subproducto del refinado del Zn, los carbones ricos en germanio han recobrado importancia, debido al agotamiento de algunas menas de germanio (*Van Lier, R.J.M.; Dreisinger, D.B. (1995) Sep. Processes Proc. Symp. 203-24*). El Ge generalmente se recupera de las cenizas, que pueden contener una concentración de Ge unas diez veces mayor que la del carbón original, tras una primera etapa de lixiviación de la misma, obteniéndose una disolución acuosa que contiene Ge en bajas concentraciones junto a otros metales, tales como Zn, Cu o Fe. Por tanto, la separación y concentración de Ge procedente de extractos acuosos de cenizas de carbón supone un gran reto tecnológico.

Son numerosos los métodos descritos en la bibliografía para la separación o recuperación del Ge presente en disoluciones acuosas, entre los que se pueden citar los siguientes:

1. Precipitación, como se puede ver en los trabajos de Jandová (*Jandová, J.; Stefanova, T.; Vu, H. (2001). Proceedings of EMC 2001, 69-75*), Font (*Font, O. (2007). Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) o Schoeller (Schoeller. Analyst. 1932, 57:551)*).
2. Extracción con Cl_4C a partir de disoluciones fuertemente ácidas en medio clorhídrico (*Schoeller. Analyst. 1932, 57:551*).
3. Destilación del $GeCl_4$ (*Jandova, J.; Vu, H.; Fecko, P. (2002). Proceedings-Annual International Pittsburgh Coal Conference 19, 1075-1080*).
4. Flotación iónica (*Hernández-Expósito, A.; Chimenos, J.M.; Fernández, A.I.; Font, O.; Querol, X.; Coca, P.; García-Peña, F. (2006). Chem. Eng. J. 118, 69-75; Matis, K. A.; Mavros, P. (1991). Sep. & Purif. Reviews 20(1), pp 1-48; Matis, K. A.; Stalidis, G. A.; Zouboulis, A. I. (1988). Sep. Sci. Technol. 23 (4-5), pp. 347-362*).
5. Adsorción sobre carbón activo (*Marco, J.; Cazorla, D.; Linares, A. (2006). Patente ES2257181*).
6. Extracción con solventes, normalmente previa complejación con diversos reactivos orgánicos, entre los que destacan las hidroxioximas y los derivados de la 8-hidroxiquinoleína, que se han utilizado industrialmente, empleando para ello productos comerciales como LIX 63 (una oxima de Henkel Corporation), LIX 26 (una 8-hidroxiquinoleína de Henkel Corporation) y Kelex 100 (una 8-hidroxiquinoleína de (Sherex Chemical Company) (*Deschepper, A.; Van Peteghem, A., US 3883634; Rouillard, D.; Cote, G.; Fossi, P.; Marchon, B., US 4389379; De Schepper A.; Coussement, M.; Van Peteghem, A., US 4432951*). Menéndez et al. detallan en su patente (*Menendez, F.J.S.; Menendez, F.M.S.; De La Cuadra Herrera, A.; Tamargo, F.A.; Lorenzo, L.P.; Valcarcel, M.R.; Fernandez, V.A., US 4886648*) un proceso de recuperación de germanio, en particular de disoluciones diluidas, mediante la adición de ácido tartárico y la extracción con una fase orgánica que contiene una amina terciaria.
7. Utilización de resinas de intercambio iónico. Más recientemente, y debido a los residuos generados en la mayoría de los procesos anteriores, se han realizado estudios de recuperación de Ge a partir de soluciones acuosas mediante la extracción con resinas. Las resinas convencionales fuertemente básicas pueden separar el germanio (IV), pero no de forma selectiva (*Everest, D. A.; Salmon, J. E. (1954) J. Chem. Soc. 2438; Everest, D.A. Popiel, W.J. (1956) J. Chem. Soc. 3183; Everest, D.A. Popiel, W.J. (1957) J. Chem. Soc. 2433; Everest D.A.; Popiel, W.J. (1958) J. Inorg. Nucl. Chem. 6 p. 153*). A pesar de esto, en el trabajo de (*Boateng,*

ES 2 325 292 B1

D. A. D; Ball; D. L.; Swinkels; G. M. (19), US 4525332) se asegura que tanto las resinas débilmente básicas como las fuertemente básicas son adecuadas para extraer Ge en presencia de antimonio y de zinc.

En los trabajos de Inukai *et al.* (Inukai Y.; Chinen T.; Matsuda T.; Kaida Y.; Yasuda S. (1998). *Analytica Chimica Acta* 371(2) 187-193(7)) y Harada *et al.* (Harada, A. Tarutani T.; Yoshimura. K. (1988) *Anal. Chim. Acta* 209, p. 333), se afirma que el Ge (IV) no se retiene sobre las resinas quelatantes convencionales para cationes metálicos, ya que en solución acuosa, el Ge no se encuentra en forma catiónica, sino en forma de oxoácido (Ge(OH)₄), o de oxoaniones (GeO(OH)₃⁻ y GeO₂(OH)₂⁻²) dependiendo del pH de la solución. Los mismos autores aseguran que una resina aniónica, fuertemente básica sí extraería el germanio en solución, pero no de forma selectiva (D.A. Everest, W.J. Popiel. (1956) *J. Chem. Soc.* 3183, D.A. Everest, W.J. Popie. (1957) *J. Chem. Soc.* 2433, D.A. Everest and W.J. Popiel. (1958) *J. Inorg. Nuc. Chem.* 6, p. 153).

Debido a que el germanio forma complejos con compuestos difenólicos y polisacáridos (Antikainen. P.J. (1959) *Acta Chem. Scand.* 13, p. 312; Antikainen P.J.; Huttunen E. (1973). *Suomen Kemistilehti B* 46, p. 184), existen algunos trabajos que han estudiado la extracción selectiva del Ge utilizando resinas que contienen en su superficie los grupos funcionales apropiados. Hay dos formas de obtener una resina de intercambio iónico con grupos funcionales: 1. Incorporar el grupo funcional durante la polimerización, por ejemplo empleando monómeros ya funcionalizados, o 2. Introducir los grupos funcionales sobre la matriz tras la polimerización, mediante las reacciones químicas oportunas. Así, se tienen resinas comerciales específicas para la extracción de Ge, como Sephadex (Harada, A.; Tarutani T.; Yoshimura. K. (1988). *Anal. Chim. Acta* 209, p. 333) y N-metilglucamina (Yasuda S.; Kawazu K. (1988). *Bunseki Kagaku* 37, p. T67; Schilde, U.; Uhlemann E. (1993). *React. Polym.* 20, p. 181; Schilde, U.; Kraudeit H.; Uhlemann, E. (1994). *React. Polym.* 22, p. 101; Yoshimura, K.; Kariya, R.; Tarutani, T. (1979) *Anal. Chim. Acta* 109, p. 115; Yasuda, S.; Yamauchi, H.; (1987) *Nippon Kagaku Kaishi* 752; Schilde, U.; Uhlemann, E. (1992). *React. Polym.* 18, p. 155), que presentan algunos problemas de selectividad, o resinas como las fabricadas por Inukai *et al.* (Inukai Y.; Chinen T.; Matsuda T.; Kaida Y.; Yasuda S. (1998). *Anal. Chim. Acta*, vol. 371, 2 (5), 187-193(7)), que sintetizan resinas quelatantes de poliestireno con grupos 1, 2 diol ó 1, 3 diol, o de tipo quitosana, con muy buenos rendimientos tanto de carga como de descarga. Este mismo tipo de resinas se describe en el trabajo de Hayashi *et al.* (Hayashi, H.; Ueno, H.; Kogyo, G (1985). *Patente US 4525332*). Kunio *et al.* (Kunio, S.; Akira, T.; Hiroyuk, Ti; Masahide, H; Shiyouzou, T; Kouzou, K (1985) *Method of recovery of germanium Patente JP 60166225*) han patentado un proceso en el que se recupera Ge de forma selectiva a partir de soluciones diluidas, utilizando una resina que se carga con una sustancia complejante de Ge, como el tanino. Otro trabajo similar es el de Ziegenbalg (Ziegenbalg, S.; Scheffer, E. (1963). *Patente GB 933563*) en el que se introducen en la resina distintos agentes complejantes que contienen grupos hidroxilos. La elución del Ge se realiza en todos los casos con una solución concentrada de HCl (molaridad por encima de 7 M). El principal problema de la mayoría de estas resinas quelatantes es su elevado precio, una cinética de absorción más lenta.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Estructura del catecol (CAT).

Figura 2.- estructura del complejo germanio-catecol.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación del germanio a partir de soluciones acuosas y proporciona un proceso simple y efectivo para la concentración y la separación selectiva del germanio de soluciones acuosas que contengan otros metales, como cinc, antimonio, arsénico, cobalto, vanadio, molibdeno o níquel. El procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

Etapa I

Formación del complejo de Ge mediante la adición a la solución acuosa de algún reactivo que forme complejos aniónicos con este elemento, como el catecol, algunos ácidos dicarboxílicos y otros difenoles. Se ha seleccionado el catecol debido a su selectividad hacia el Ge, y a su bajo coste si se compara con otros agentes complejantes. Esta etapa puede realizarse empleando diferentes proporciones molares CAT/Ge, aunque la cantidad mínima debe ser la proporción estequiométrica, que es 3. Una vez disuelto el catecol en la solución, la formación del complejo es prácticamente instantánea, en condiciones de agitación que permitan un buen contacto entre el Ge y el catecol. Como se ha dicho, la estabilidad del complejo de Ge-catecol y los valores de las constantes sucesivas de acidez del catecol determinan un intervalo de máxima estabilidad del complejo entre pH = 4-9, aunque para otros agentes complejantes este intervalo puede variar.

Etapa II

Extracción con resinas de intercambio iónico, lo que se realiza poniendo en contacto la solución fértil (F) que contiene el complejo Ge-CAT con cierta cantidad de resina. Este contacto puede realizarse en discontinuo, añadiendo la resina a la solución y agitando, o en continuo mediante el empleo de columnas.

ES 2 325 292 B1

La elección de la resina se lleva a cabo entre las resinas aniónicas, fuertemente básicas y macroporosas, que poseen tamaños de poro lo suficientemente grandes como para retener en ellos el complejo de germanio. La cantidad de resina que es necesario añadir, expresada en forma de equivalentes, ha de ser al menos 2 veces el nº de equivalentes de Ge, aunque un exceso mayor puede desplazar el equilibrio de forma favorable a la extracción.

5 El tiempo de contacto puede ajustarse desde unos minutos hasta tiempos mayores, según el tipo de contacto y el rendimiento de extracción requerido. En los ejemplos incluidos en la presente patente, se ha mantenido el contacto durante 7 h aunque se ha comprobado que tiempos menores de contacto permiten también la extracción del complejo. El contacto puede ser continuo, empleando columnas rellenas de resina; o discontinuo, empleando recipientes con
10 agitación. Tras la extracción, la solución acuosa resultante o refinado (R) queda exenta prácticamente de germanio, mientras que el resto de los metales permanece en el refinado, y la resina queda cargada con el complejo Ge-CAT.

Etapa III

15 Separación de la resina y del refinado mediante filtración o por otros métodos.

Etapa IV

20 Descarga del Ge contenido en la resina, para lo que se pone en contacto la resina cargada de Ge con una solución acuosa eluyente (E) que contiene el agente responsable de que se rompa la unión entre el complejo y los grupos funcionales de la resina. Una de las ventajas del método de extracción con resinas propuesto reside en la posibilidad de elegir el proceso de descarga en medio ácido, básico, o neutro. Aunque la descarga del germanio es posible utilizando soluciones de NaOH, NaCl y HCl, con molaridades superiores a 0,5 M, los mejores rendimientos se han obtenido con
25 soluciones de molaridad superior a 1 M en los tres casos.

En la etapa de elución puede concentrarse el germanio, utilizando un volumen de solución E menor que el de la solución F original, lo que permite un ahorro de reactivos. No se recomienda que la relación entre volúmenes F/E sea mayor de 20, debido a una disminución en el rendimiento de descarga.

30 Al igual que en la etapa II, este contacto puede realizarse en discontinuo, o en continuo. El tiempo de contacto también puede ajustarse desde unos minutos hasta tiempos mayores. En los ejemplos incluidos en la presente patente, se ha mantenido el contacto durante 7 h aunque se ha comprobado que tiempos menores de contacto permiten también la descarga del germanio.

35 Etapa V

Separación de la resina de la solución concentrada mediante filtración o por otros métodos, para obtener una fase acuosa concentrada en Ge y prácticamente libre de otros elementos, que se denominará solución concentrada (C).

40 Etapa VI

Opcionalmente, la solución concentrada (C) puede ser reutilizada de nuevo como solución eluyente en un nuevo proceso de descarga de Ge, produciéndose un aumento en la concentración final de Ge con cada reutilización.

45 Etapa VII

Regeneración de la resina mediante uno o varios ciclos con distintas soluciones acuosas antes de una nueva utilización, para reinstaurar los grupos activos, y acondicionarla para su nueva utilización en el proceso. Se puede utilizar HCl o NaCl, si la resina se quiere seguir utilizando en forma cloruro, o NaOH, si la resina se desea tener en forma
50 hidróxido. La concentración de estas soluciones ha de ser mucho más elevada que la de las soluciones eluyentes (según las especificaciones del fabricante), y se ha de usar un exceso superior al 100% de la capacidad teórica de la resina.

Modo de realización de la invención

55 Para ilustrar el procedimiento descrito en la presente invención se describen los siguientes ejemplos, pero en ningún caso deben considerarse como limitantes del mismo.

Ejemplo 1

60 *Extracción de Ge con una resina del tipo IRA-958 (Rohm-Haas)*

Se parte de 75 mL de un patrón con 100 mg/L de Ge. A dicha solución se le añaden 35 mg de catecol (CAT), y se agita bien. El pH original de la solución (2,1) se aumenta hasta 7,8 mediante la adición de 6 mL de una solución 0,1 M de NaOH.

65 La solución anterior se pone en contacto con 340 mg de una resina IRA-958 (en forma cloruro), y se mantiene el contacto entre las fases durante 7 h, a temperatura ambiente.

ES 2 325 292 B1

A continuación, se separan las fases: la resina, que queda cargada del complejo de Ge, y la solución prácticamente libre de ese elemento (refinado). El refinado se analiza, y su contenido de Ge resulta ser menor de 5 mg/L, por lo que el rendimiento de extracción es superior al 95%.

5 Ejemplo 2

Extracción de Ge con una resina del tipo IRA-900 (Rohm-Haas) a partir de una solución obtenida mediante lixiviación de una ceniza procedente de una central térmica

10 Se parte de 1000 mL de una solución líquida (solución L) cuya composición se muestra en la Tabla 1. La solución L ha sido obtenida extrayendo con agua una ceniza volante procedente de una central térmica a temperatura ambiente durante 24 h, en un reactor con agitación a presión atmosférica.

15 A la solución L se le añaden 296 mg de catecol (CAT), y se agita bien. El pH original de la solución (4,2) se aumenta hasta 7,1 mediante la adición de 15 mL de una solución 0,1 M de NaOH.

TABLA 1

Composición de la solución L

Solución líquida (L) (mg/L)															
Hg	Se	Sn	Pb	Ba	Cd	Sb	Co	Cr	V	As	Mo	Ni	Zn	Cu	Ge
≤0,03	≤0,04	≤0,02	≤0,03	≤0,001	≤0,003	19,13	0,251	≤0,002	0,327	15,219	0,432	37,71	2,042	≤0,003	35,59

La solución anterior se pone en contacto con 1524 mg de una resina IRA-900 (en forma cloruro), y se mantiene el contacto mediante volteo durante 7 h a temperatura ambiente.

30 Posteriormente se separan las fases, y el refinado se guarda para análisis. Su composición se muestra en la Tabla 2. Dicha composición muestra como el germanio extraído supone un 92,6% del inicialmente presente en la solución L, mientras que el resto de elementos permanece en la solución líquida, es decir, apenas son extraídos por la resina, resultando la operación selectiva para el Ge. Como se puede observar, tan sólo son algo retenidos por la resina: Sb, V, Mo y Ni, y mucho menos As ó Zn, pero en todos los casos en mucha menor medida que el germanio. Hay que señalar además, que las cantidades iniciales de elementos como V, Mo o Zn (< 2,5 mg/L) en el lixiviado de ceniza (solución L) son mucho menores que los de Ge (35,6 mg/L).

TABLA 2

Composición del refinado (R)

Refinado (R) (mg/L)															
Hg	Se	Sn	Pb	Ba	Cd	Sb	Co	Cr	V	As	Mo	Ni	Zn	Cu	Ge
≤0,03	≤0,04	≤0,02	≤0,03	0,021	≤0,003	14,503	0,215	≤0,002	0,067	14,679	≤0,02	29,91	1,592	≤0,003	2,629

Ejemplo 3

50 *Descarga del Ge adsorbido sobre una resina IRA-958 provocada por una solución de NaCl*

55 Se parte de 1889 mg de una resina cargada de Ge por haber sido puesto en contacto con la solución L anterior. Como se ha indicado anteriormente, en esta resina se han retenido, además del germanio, pequeñas cantidades de otros elementos. La cantidad máxima de cada uno de estos elementos que se puede encontrar en la resina se ha calculado por diferencia entre la concentración de cada elemento en la solución líquida (L) y el refinado (R), y dichas cantidades se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Cantidades máximas adsorbidas en la resina

Resina (mg)															
Hg	Se	Sn	Pb	Ba	Cd	Sb	Co	Cr	V	As	Mo	Ni	Zn	Cu	Ge
-	-	-	-	-	-	1,5	0,02	-	0,1	0,6	0,1	5,8	0,3	0	24,2

ES 2 325 292 B1

A continuación, la resina cargada de germanio se pone en contacto con 150 mL de una solución de cloruro sódico 3 M y ambas fases se mantienen agitadas mediante volteo durante 7 h a temperatura ambiente. Se separan las fases, y la solución de cloruro sódico presenta ahora la composición que se indica en la Tabla 4. En este caso, el germanio reextraído supone un 89,2% del contenido en la resina.

TABLA 4

Composición de la solución concentrada (solución C) obtenida tras la descarga del germanio y rendimientos de descarga

Solución concentrada (C) (mg/L)						
Sb	V	As	Mo	Ni	Zn	Ge
0,436	0,348	1,908	0,57	0,843	≤ 0,002	143,94
Rendimientos de descarga (%)						
4,4	52,2	47,7	85,5	2,2	≤ 0,1	89,2

Al comparar las concentraciones de metales en la solución original L (Tabla 1) con las observadas en la tabla anterior (solución concentrada), se pone de manifiesto la bondad de un método que permite concentrar el Ge unas cuatro veces, al mismo tiempo que reduce la presencia de las principales interferencias.

Ejemplo 4

Extracción de Ge con una resina IRA-958 y descarga producida por una solución de NaCl

Se parte de 1000 mL de una solución líquida (solución L). A dicha solución se le añaden 294 mg de catecol (CAT), y se agita bien. El pH original de la solución (4,3) se aumenta hasta 7 mediante la adición de 15 mL de una solución 0,1 M de NaOH. La solución anterior se pone en contacto con 1893 mg de una resina IRA-958 (en forma cloruro), y se mantiene el contacto mediante volteo durante 7 h a temperatura ambiente.

TABLA 5

Rendimientos de extracción por elemento

Rendimientos de extracción (%)															
Hg	Se	Sn	Pb	Ba	Cd	Sb	Co	Cr	V	As	Mo	Ni	Zn	Cu	Ge
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,8	15,5	0,0	68,7	0,0	78,6	21,6	21,1	0,0	93,1

Se separan las fases, y el refinado se guarda para análisis. Los rendimientos de extracción se muestran en la Tabla 5. En este ejemplo el germanio extraído supone un 93,1% del inicialmente presente en la solución L, mientras que el resto de elementos apenas cambia su concentración. Tan sólo se adsorben parcialmente en la resina: Sb, Co, V, Mo, Ni ó Zn, pero en todos los casos en mucha menor medida que el germanio, y en casi todos los casos, partiendo de unas concentraciones mucho más bajas (< 2,5 mg/L) que la de Ge en la solución original.

A continuación, la resina cargada de germanio se pone en contacto con 250 mL de una solución de cloruro sódico 3 M y ambas fases se mantienen agitadas mediante volteo durante 7 h a temperatura ambiente. Luego se separan las fases, y la solución de cloruro sódico se analiza. Los rendimientos de descarga se muestran en la Tabla 6. En esta tabla se muestran además las concentraciones de estos elementos presentes en la solución concentrada (C).

De nuevo, pueden hacerse aquí las consideraciones realizadas en el ejemplo 3 relativas a la selectividad del método y a la concentración del Ge.

ES 2 325 292 B1

TABLA 6

Composición de la solución concentrada (solución C) obtenida tras la descarga del germanio y rendimientos de elución por elementos

5

Solución concentrada (C) (mg/L)						
Sb	Co	V	Mo	Ni	Zn	Ge
0,4	≤ 0,04	0,6	0,5	≤ 0,02	≤ 0,002	114,1
Rendimientos de elución (%)						
2,4	≤ 25,7	71,9	33,7	≤ 0,05	0,4	86,1

10

15 En la tabla 7 se recogen los rendimientos globales de carga y descarga (%) de cada elemento en la operación explicada en el ejemplo 4.

TABLA 7

Rendimientos globales de carga-descarga del Ge y principales elementos interferentes

20

Rendimientos globales carga-descarga (%)															
Hg	Se	Sn	Pb	Ba	Cd	Sb	Co	Cr	V	As	Mo	Ni	Zn	Cu	Ge
-	-	-	-	-	-	0,6	≤ 4,0	-	49,4	-	26,5	≤ 0,1	≤ 0,1	-	80,2

25

30 Si se compara el rendimiento de extracción global del germanio con el del resto de elementos, se puede ver que los únicos elementos cuyos rendimientos de extracción son elevados, son el V y el Mo, probablemente por encontrarse ambos en formas aniónicas en solución. Sin embargo, estos elementos presentan unos contenidos en la solución líquida original (L) menores de 0,5 mg/L y en la solución concentrada (C) menores de 1 mg/L. En el caso del Sb, principal impureza en la etapa de extracción, se puede ver que el rendimiento global es del 0,6%.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 325 292 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la recuperación del Ge presente en una fase líquida acuosa (L) en la que se encuentran otros metales, tras adición de un agente complejante, mediante la utilización de resinas de intercambio aniónico, **caracterizado** porque comprende:

a) la complejación del Ge contenido en la solución líquida (L) mediante la adición de un reactivo complejante, realizando posteriormente un ajuste del pH para alcanzar la máxima estabilidad del complejo.

10 b) la puesta en contacto de la solución fértil con la resina de intercambio. La cantidad de resina, expresada en forma de equivalentes, ha de ser al menos 2 veces el n° de equivalentes de germanio.

c) la separación de la resina de la solución resultante (refinado, R).

15 d) la descarga del germanio de la resina, poniéndola en contacto con una solución acuosa ácida (HCl), básica (NaOH) o neutra (NaCl), denominada solución eluyente (E).

20 e) la separación de la resina de la solución concentrada en Ge (solución concentrada, C) y la regeneración de la resina mediante uno o varios ciclos con soluciones ácidas, básicas o neutras de concentración elevada, para reinstaurar los grupos activos, y acondicionarla para su nueva utilización en el proceso.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la complejación del Ge contenido en la solución L se realiza mediante la adición de un agente complejante seleccionado entre compuestos orgánicos oxigenados, ácidos dicarboxílicos o compuestos poli-alcohólicos, ó polifenólicos, capaces de formar complejos estables con el germanio, como por ejemplo el catecol, empleando una proporción molar catecol:Ge de al menos 3.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el pH seleccionado para la formación del complejo debe encontrarse en el intervalo de estabilidad del complejo, siendo el pH para el catecol superior a 4 e inferior a 9.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el proceso de extracción del complejo se lleva a cabo mediante una resina de intercambio aniónica, fuertemente básica y macroporosa.

35 5. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el contacto entre la resina y la solución fértil se realiza empleando tiempos de contacto que oscilan desde unos minutos hasta varias horas, siendo el proceso continuo con columnas rellenas de resina ó discontinuo con recipientes del tipo tanque agitado.

40 6. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la separación entre la resina y el refinado puede realizarse mediante filtración o por otros métodos, como decantación.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el proceso de elución se lleva a cabo con una disolución acuosa de HCl, NaCl o NaOH, cuya concentración deberá ser mayor de 0,5 M.

45 8. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la descarga del Ge se realiza poniendo en contacto la resina con diferentes volúmenes de solución E, en un rango de razón de volúmenes solución fértil (F)/solución eluyente (E) cuyo valor sea como máximo 20/1, con lo que la solución final de Ge puede concentrarse hasta 20 veces.

50 9. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la separación entre la resina y la solución concentrada puede realizarse mediante filtración o por otros métodos, como decantación.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1-9 **caracterizado** porque la solución concentrada (C) puede ser reutilizada en varios procesos de descarga de Ge, produciéndose un aumento en la concentración final de Ge con cada utilización.

55 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1-9 **caracterizado** porque las resinas pueden reutilizarse en varios ciclos de carga y descarga de germanio, tras someterlas a regeneración para lo cual se puede utilizar soluciones acuosas de HCl o NaCl, si la resina se quiere seguir utilizando en forma cloruro, o NaOH, si la resina se desea tener en forma hidróxido, siendo la concentración de estas soluciones más elevada que la de las soluciones eluyentes y en un exceso superior al 100% de la capacidad teórica de la resina.
60

Figuras

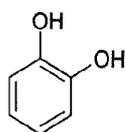


Figura 1

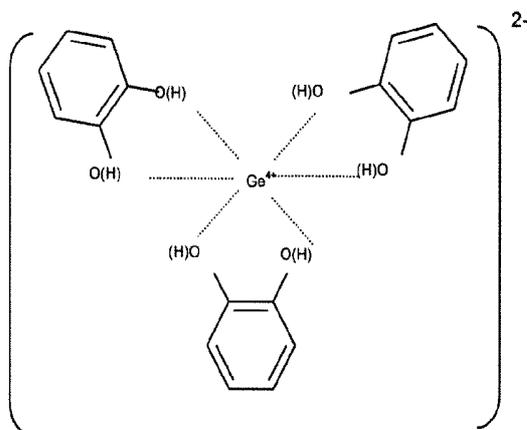


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 325 292

② Nº de solicitud: 200800570

③ Fecha de presentación de la solicitud: **28.02.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2007103277 A2 (LOS ALAMOS NAT SECURITY LLC) 13.09.2007, página 4, líneas 6-22; ejemplo.	1,2,4-11
Y		3
Y	ES 2257181 A1 (UNIVERSIDAD ALICANTE) 16.07.2006, página 4, líneas 1-27.	3
A	GB 933563 A (FORSCHUNGSINSTITUT FUR NE METALLE) 08.08.1963, reivindicaciones 1-3.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.07.2009

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C22B 41/00 (2006.01)

C01G 17/00 (2006.01)

C22B 3/42 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B, C01G, B01D, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.07.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3	SÍ
	Reivindicaciones	1,2,4-11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2007/103277 A2	13.09.2007
D02	ES 2257181 B2	16.07.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la recuperación de germanio presente en soluciones acuosas mediante la formación de un complejo de germanio y posterior extracción con la ayuda de una resina de intercambio aniónico de la que posteriormente es descargado mediante una solución acuosa ácida, básica o neutra.

NOVEDAD (Art. 6 LP)

El documento D01 divulga un método para separar germanio-68 mediante un agente complejante del tipo ácido policarboxílico y una resina de intercambio aniónico. La disolución de germanio a la que se añade el agente complejante proviene de un blanco irradiado que contiene galio y germanio. El agente formador de complejos se selecciona de una pluralidad de ácidos carboxílicos con al menos tres átomos de carbono entre los que se incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido málico o ácido succínico. Este agente también puede incluir grupos donadores de electrones como los grupos hidroxilos. Tras la adición del agente complejante, se ajusta el pH de la solución mediante la adición de un ácido mineral para posteriormente adicionarse a la resina de intercambio aniónica donde se retiene el complejo de germanio. Por último, la resina se descarga del germanio retenido mediante lavado consecutivo con una solución acuosa de ácido cítrico y ácido sulfúrico 0,1M, agua y ácido nítrico (página 4, líneas 6-22 y ejemplo).

Por lo tanto, las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 11 carecen de novedad a la luz de lo divulgado en D01.

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8 LP)

La diferencia entre lo divulgado en D01 y el objeto de la reivindicación 3 de la solicitud radica en la formación del complejo de germanio con catecol, a un pH superior a 4 e inferior a 9 donde es máxima la estabilidad del complejo catecol-germanio. Esta diferencia, y su correspondiente efecto técnico, se encuentra divulgada en el documento D02 en el que se recoge un procedimiento de recuperación de germanio que consiste en tres etapas: (1) complejación del germanio con catecol a un pH superior a 4 y en una relación estequiométrica catecol/germanio 3/1; (2) adsorción del complejo en carbón activo; (3) desorción del germanio con HCl (página 4, líneas 1 - 26). Sería, por lo tanto, obvio para un experto en la materia a la luz de lo divulgado en D02, utilizar catecol como complejante para el germanio en el procedimiento recogido en D01 dando como resultado el procedimiento recogido en la reivindicación 3 de la solicitud.

Por lo tanto, la reivindicación 3 carece de actividad inventiva.