

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/100505 A1

(43) Fecha de publicación internacional
9 de julio de 2015 (09.07.2015)

WIPO | PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01G 3/02 (2006.01) *C22B 15/00* (2006.01)
C01B 17/69 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/CL2013/000100
- (22) Fecha de presentación internacional:
30 de diciembre de 2013 (30.12.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (71) Solicitante: DIAZ ORTIZ, Aldo Antonio [CL/CL]; Bernardino Guerra 0336, Villa los Olivivos, Arica (CL).
- (72) Inventor; e
(71) Solicitante : LIMARI OCHOA, Dagoberto Antonio [CL/CL]; Juan Esteban Montero 2554, Villa Azola, Arica, 1022632 (CL).
- (74) Mandatarios: MOLINA JALIL, José Antonio et al.; Av. Isidora Goyenechea 3477, Piso 19, Las Condes, 7550106 Santiago (CL).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE,

AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

- sobre la identidad del inventor (Regla 4.17(i))
- sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii))

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR SIMULTANEOUSLY PRODUCING COPPER OXIDE AND SULPHURIC ACID

(54) Título : MÉTODO PARA OBTENER ÓXIDO CÚPRICO Y ÁCIDO SULFÚRICO AL MISMO TIEMPO

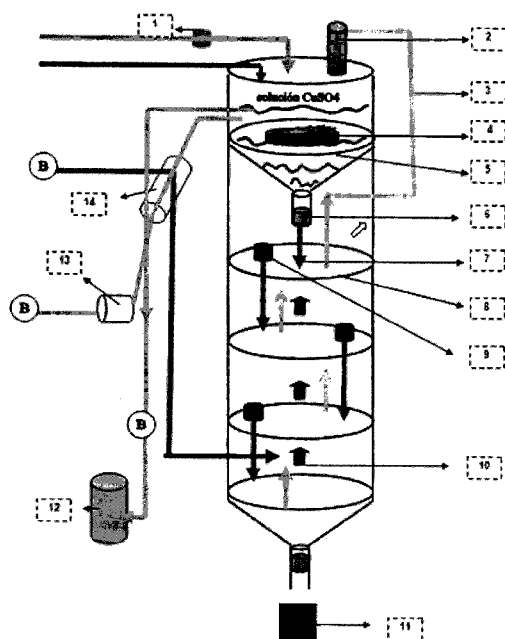


Figura 1

(57) Abstract: The invention relates to a simultaneous and innovative method that permits the production of sulphuric acid (H_2SO_4) and copper oxide (CuO). Sulphur, metallic iodine and a copper sulphate solution ($CuSO_4$) are used as raw materials, which copper sulphate solution can be obtained, for example, from copper oxide minerals such as, inter alia, malachite ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurite ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprite (Cu_2O), or mixed minerals containing copper sulphide, for example, inter alia, chalcopyrite ($CuFeS_2$), chalcocite (Cu_2S), covellite (CuS), bornite ($2Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$) and tetrahedrite ($Cu_3Sb_3S_3 + x(Fe,Zn)_6Sb_2S_9$). The method for simultaneously producing copper oxide and sulphuric acid comprises the following steps: (a) providing an aqueous copper sulphate solution with a known concentration of copper in an appropriate container; (b) adding metallic iodine (I_2) and injecting sulphur dioxide (SO_2) in the form of gas into the container containing the aqueous copper sulphate solution from step (a), in order to create sulphuric acid (H_2SO_4) and copper iodide (CuI); and (c) drying the copper iodide, evaporating the iodine, and forming copper oxide.

(57) Resumen: La presente invención permite la obtención de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) en un método simultáneo e innovador. Como materia prima se utilizan azufre, yodo metálico y una solución de sulfato de

[Continúa en la página siguiente]



WO 2015/100505 A1

— sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv))

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

cobre (CuSO_4) que se puede obtener por ejemplo, de minerales de óxido de cobre como malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), cuprita (Cu_2O), o minerales mixtos que contienen sulfuro de cobre (por ejemplo, pero no limitado a calcopirita (CuFeS_2), calcocina (Cu_2S), covelita (CuS), bornita ($2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$), tetraedrita ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + x(\text{Fe}, \text{Zn})_6\text{Sb}_2\text{S}_9$), entre otros. El método para obtener óxido cúprico y ácido sulfúrico simultáneamente, comprende las etapas de: (a) proveer una solución acuosa de sulfato de cobre con una concentración conocida de cobre en un contenedor adecuado; (b) agregar yodo metálico (I_2) e inyectar anhídrido sulfuroso (SO_2) como gas al contenedor con solución acuosa de sulfato de cobre de (a) para la generación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y yoduro de cobre (CuI); y (c) secado del yoduro de cobre, evaporación del yodo y formación de óxido cúprico.

MÉTODO PARA OBTENER ÓXIDO CÚPRICO Y ÁCIDO SULFÚRICO AL MISMO TIEMPO

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con la industria metalúrgica, en particular con la hidrometalurgia para la producción de ácido sulfúrico y óxido cúprico (CuO) con mayor rapidez y menores costos que los procedimientos tradicionales.

Antecedentes de la invención

El ácido sulfúrico es un insumo estratégico para el proceso hidrometalúrgico de producción de cátodos SXEW y otros productos en general de la minería del cobre. A su vez las fundiciones de cobre lo deben producir para abatir las emisiones sulfurosas y cumplir con las normas ambientales correspondientes y encuentran en la minería del cobre su mercado natural, lo que para Chile constituye un círculo virtuoso. (Vicente Pérez Vidal, “El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020” (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).

La producción mundial anual de ácido sulfúrico es de aproximadamente 150 millones de toneladas. Esta producción proviene principalmente de dos grandes fuentes: el tostado de azufre (80%) y el tratamiento de gases producidos en fundiciones (20%). Los principales consumidores de ácido sulfúrico están en la industria de fertilizantes, la industria química y en la producción de cobre a través del proceso de lixiviación (René Caldentey, Susana Mondschein, “Control de la Contaminación Atmosférica de las Fundiciones Estatales de Cobre Mediante un Sistema de Apoyo a las Decisiones”, Departamento de Ingeniería Industrial, Universidad de Chile Volumen XIV, N° 1, Junio 2000).

La producción chilena de ácido sulfúrico corresponde a aproximadamente 1,6% de la producción mundial total (2,5 millones de toneladas al año), y es utilizado principalmente en los procesos de lixiviación para producir cobre refinado; sólo un porcentaje pequeño se destina a otros procesos industriales. Como resultado de las nuevas regulaciones medioambientales sobre las emisiones de anhídrido sulfuroso al aire, la producción de ácido sulfúrico en las fundiciones de cobre está creciendo significativamente. Este crecimiento de oferta que surge de la producción de cobre se ha convertido en un importante problema para las fundiciones ya que deben vender este producto con sus altos costos de transporte y manejo, preferentemente en mercados regionales (René

Caldentey, Susana Mondschein, "Control de la Contaminación Atmosférica de las Fundiciones Estatales de Cobre Mediante un Sistema de Apoyo a las Decisiones", Departamento de Ingeniería Industrial, Universidad de Chile Volumen XIV, N° 1, Junio 2000).

Características del mercado chileno del ácido sulfúrico.

La siguiente es la evolución de las variables físicas más relevantes del mercado chileno del ácido sulfúrico en el período comprendido entre los años 2002 y 2011 (Vicente Pérez Vidal, "El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020" (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).

Tabla N°1: Evolución del mercado chileno del ácido sulfúrico (Periodo 2002 a 2011).

Miles de toneladas	Producción (Miles de toneladas)	Más Importaciones (Miles de toneladas)	Menos Importaciones (Miles de toneladas)	Consumo Aparente (Miles de toneladas)
2002	3.038	523	(74)	4.287
2003	4.480	488	(163)	4.805
2004	4.615	340	(150)	4.805
2005	5.009	552	(481)	5.080
2006	5.027	607	(131)	5.503
2007	4.775	1.285	(124)	5.936
2008	4.858	2.399	(83)	7.173
2009	5.077	1.872	(13)	6.936
2010	5.164	2.644	(13)	7.795
2011	5.277	3.164	(63)	8.378

Fuente: COCHILCO (Anuario estadístico del cobre y otros minerales 1992-2011)

• La base productiva de ácido sulfúrico en Chile la constituyen las fundiciones de cobre (93,7% de la producción 2011). A ello se agregan plantas integradas a la tostación de molibdeno y plantas quemadoras de azufre (Vicente Pérez Vidal, "El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020" (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).

- El cobre explica el 96,4% del consumo total de ácido sulfúrico del año 2011. El resto es consumido por la minería no metálica, la celulosa y otras industrias químicas (Vicente Pérez Vidal, “El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020” (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).
- El consumo de ácido sulfúrico en Chile se concentra en las regiones del Norte, particularmente Antofagasta, que explica el 73,5%, más Arica, Tarapacá y Atacama que participan con el 20,5%. El remanente se consume de Coquimbo al Sur (Vicente Pérez Vidal, “El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020” (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).
- El mercado chileno se encuentra en situación de déficit estructural a consecuencia de una producción insuficiente para satisfacer la demanda nacional. Por lo tanto, el país depende de las importaciones de ácido sulfúrico, siendo Mejillones el principal terminal de recepción (Vicente Pérez Vidal, “El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020” (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).
- El año 2011 se registró un record de importaciones (3,16 millones de toneladas). Perú explica el 30% de dicha cantidad. Japón y Corea son los otros principales orígenes, con el 22,5% y 20,5% de las importaciones respectivamente (Vicente Pérez Vidal, “El mercado chileno del ácido sulfúrico proyectado al año 2020” (Actualizado a Julio 2012), Comisión Chilena del Cobre – Dirección de Estudios y Políticas Públicas- Registro de Propiedad Intelectual N° 219.665).

El óxido cúprico u óxido de cobre tiene una variedad de usos comerciales, incluyendo como reactante en química analítica, en procesos de electrogalvanizado, purificación de hidrógeno, como un pigmento en esmaltes para vidrio, cerámica y porcelana, y como precursor para sales de cobre (II). Una de las aplicaciones comerciales de óxido de cobre es la producción de preservantes para madera, incluyendo arsenato de cobre cromado.

Estado del arte

No existe información en la literatura respecto de un método de producción a nivel industrial para la gran industria minera de óxido cúprico.

Se conoce un proceso para la producción de óxido cúprico a pequeña escala donde se produce una reacción de minerales oxidados de cobre con amoníaco libre. Según el procedimiento de la solicitud de patente CL24-1985, la cual indica un procedimiento industrial para la fabricación de óxido cúprico a partir de compuestos oxidados de cobre que se caracteriza por la reacción de minerales oxidados de cobre con amoníaco líquido con lo que se obtiene en forma instantánea una solución de hidróxido de cuproamonio. Ésta solución filtrada es tratada en caliente con soda cáustica y vapor de agua directo, lo que provoca la volatilización total del amoníaco el cual se recoge por disolución en agua quedando listo para un nuevo proceso. Se obtiene la precipitación total de cobre en forma de óxido, el que decantado, centrifugado y secado proporciona óxido de cobre puro exento de hierro: la soda cáustica permanece en solución inalterada por lo que se usa en una nueva operación.

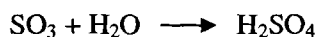
Tampoco se conoce en la literatura un método para la obtención simultánea de óxido cúprico y ácido sulfúrico. A continuación se describen los métodos de producción más comunes de ambos compuestos por separado.

1. Ácido sulfúrico.

Existen diferentes formas de obtención, de los cuales se detallan los siguientes (http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_sulf%C3%81rico, enlace de 21 de noviembre de 2013):

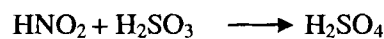
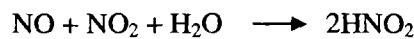
1.1 Proceso de cámaras de plomo.

En el proceso de cámaras de plomo el dióxido de azufre (SO₂) gaseoso caliente entra por la parte inferior de un reactor llamado torre de Glover donde es lavado con vitriolo nitroso (ácido sulfúrico con óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂) disueltos en él), y mezclado con óxido de nitrógeno (NO) y óxido de nitrógeno (IV) (NO₂) gaseosos. Parte del óxido de azufre (IV) es oxidado a óxido de azufre (VI) (SO₃) y disuelto en el baño ácido para formar el ácido de torre o ácido de Glover (aproximadamente 78% de H₂SO₄).



Una mezcla de gases (que incluye óxido de azufre (IV) y (VI), óxidos de nitrógeno, nitrógeno, oxígeno y vapor) es transferida de la torre de Glover a una cámara recubierta de plomo donde

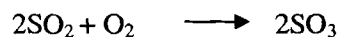
son tratados con más agua. La cámara puede ser un gran espacio en forma de caja o un recinto con forma de cono truncado. El ácido sulfúrico es formado por una serie compleja de reacciones; condensa en las paredes y es acumulado en el piso de la cámara. Pueden existir de tres a seis cámaras en serie, donde los gases pasan por cada una de las cámaras en sucesión. El ácido producido en las cámaras, generalmente llamado ácido de cámara o ácido de fertilizante, contiene de 62% a 68% de H₂SO₄.



Luego de que los gases pasan por las cámaras pasan a un reactor llamado torre de Gay-Lussac donde son lavados con ácido concentrado enfriado (proveniente de la torre de Glover). Los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre que no reaccionan se disuelven en el ácido formando el vitriolo nitroso utilizado en la torre de Glover. Los gases remanentes son usualmente liberados en la atmósfera.

1.2 Proceso de contacto.

El proceso se basa en el empleo de un catalizador para convertir el SO₂ en SO₃, del que se obtiene ácido sulfúrico por hidratación.



En este proceso, una mezcla de gases secos que contiene del 7 al 10% de SO₂, según la fuente de producción de SO₂ (el valor inferior corresponde a plantas que tuestan piritas y el superior a las que queman azufre), y de un 11 a 14% de O₂, se precalienta y una vez depurada al máximo, pasa a un convertidor de uno o más lechos catalíticos, por regla general de platino o pentóxido de vanadio (V₂O₅), donde se forma el SO₃. Se suelen emplear dos o más convertidores.

Los rendimientos de conversión del SO₂ a SO₃ en una planta en funcionamiento normal oscilan entre el 96 y 97 %, pues la eficacia inicial del 98 % se reduce con el paso del tiempo. Este efecto de reducciones se ve más acusado en las plantas donde se utilizan piritas de partida con un alto contenido de arsénico, que no se elimina totalmente y acompaña a los gases que se someten a

catálisis, provocando el envenenamiento del catalizador. Por consiguiente, en ocasiones, el rendimiento puede descender hasta alcanzar valores próximos al 95%.

En el segundo convertidor, la temperatura varía entre 500 y 600 °C. Ésta se selecciona para obtener una constante óptima de equilibrio con una conversión máxima a un coste mínimo. El tiempo de residencia de los gases en el convertidor es aproximadamente de 2-4 segundos.

Los gases procedentes de la catálisis se enfrían a unos 100 °C aproximadamente y atraviesan una torre de óleum, para lograr la absorción parcial de SO₃. Los gases residuales atraviesan una segunda torre, donde el SO₃ restante se lava con ácido sulfúrico a 98%. Por último, los gases no absorbidos se descargan a la atmósfera a través de una chimenea.

Existe una marcada diferencia entre la fabricación del SO₂ por combustión del azufre y por tostación de piritas, sobre todo si son arsenicales. El polvo producido en el proceso de tostación nunca puede eliminarse en su totalidad y, junto con las impurezas, principalmente arsénico y antimonio, influyen sensiblemente sobre el rendimiento general de la planta.

1.3. Proceso de la patente EP2099711.

La solicitud de patente EP2099711 divulga un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico a partir de gases de alimentación que contienen 0,1 a 30% de SO₂, que comprende las etapas de: (a) hacer pasar el gas de alimentación a una primera etapa de conversión catalítica, en la que el SO₂ se oxida en SO₃ sobre uno más lechos de catalizador, (b) enfriar el gas con contenido en SO₃ procedente de dicha primera etapa de contacto haciendo pasar dicho gas a una fase de condensación intermedia retirando un gas que contiene SO₂ no convertido y SO₃ no absorbido y retirando una corriente de producto de ácido sulfúrico concentrado, (c) recalentar dicho gas que contiene SO₂ no convertido y SO₃ no absorbido, (d) hacer pasar el gas procedente de la etapa (c) a una segunda etapa de conversión catalítica, en la que el SO₂ no convertido se oxida en SO₃ sobre uno o más lechos de catalizador, (e) enfriar el gas procedente de la etapa (d) hasta una temperatura de 0 a 100°C por encima del punto de rocío ácido de dicho gas, (f) hacer pasar el gas procedente de la etapa (e) con una relación molar de H₂O a SO₃ de al menos 1,05, calculada bajo el supuesto de que el SO₃ no se hidrate para formar H₂SO₄, y un punto de rocío ácido por debajo de aproximadamente 240°C a una fase de condensación en húmedo final, en la que el ácido sulfúrico remanente se condensa enfriando dicho gas mediante intercambio de calor indirecto o directo con un medio refrigerante, (g) proveer en el gas, antes de llevar a cabo la etapa (f), un contenido de 1010 a 1013 partículas sólidas por Nm³ por % en volumen de SO₃,

calculado bajo el supuesto de que SO_3 no se hidrate para formar H_2SO_4 , (h) retirar de la fase de condensación en húmedo final de la etapa (f) una corriente de ácido sulfúrico al 70-98% en peso.

2. Óxido cúprico.

El óxido cúprico ha sido producido comercialmente por ejemplo por galvanizado, calentamiento de polvo de cobre en aire, descomposición térmica de hidróxido de cobre, carbonato de cobre básico o sulfato de cobre, y rociando cobre fundido en un gas que contiene oxígeno.

El óxido cúprico también se produce lixiviando el cobre contenido en minerales con soluciones de amonio o carbonato de amonio seguido por ebullición de la solución de amina de cobre resultante. La producción de óxido cúprico de esta manera no se prefiere cuando el material contiene impurezas como zinc, plomo, antimonio, estaño o arsénico, porque las impurezas pueden lixiviar junto al cobre. Jayaweera et al. (Chemeca, 86, Adelaide 19-22 Agosto 1986) reportó un método para purificar el licor de amina de cobre para remover las impurezas no deseadas previo a la separación del óxido cúprico, pero el método incluye etapas adicionales al proceso. Además la tasa de producción de óxido cúprico a partir de cobre, carbonato de amonio y amonio es lenta para la manufactura comercial del material.

2.1. Ignición de carbonato de cobre o nitrato de cobre.

El óxido cúprico (II) puede ser preparado pirometalúrgicamente calentando el cobre metálico sobre 300°C en aire, preferentemente se emplean 800°C . El cobre fundido es oxidado a óxido cúprico (II) cuando es rociado dentro de un gas que contiene oxígeno. La ignición de nitrato de cobre (II) trihidrato a alrededor de $100\text{-}200^\circ\text{C}$ produce un óxido negro si se emplea un carbonato denso; cuando se utiliza carbonato liviano y blando se produce un material café. Se puede preparar un óxido libre de alcalí por ignición de carbonato de cobre (II) producido por carbonato de amonio y una solución de sal de cobre (II). Hidrometalúrgicamente es el método más común de producción de óxido cúprico (II). Una solución de amonio y carbonato de amonio en presencia de aire lixivia efectivamente el cobre metálico a solución, la solución es despojada del amonio y dióxido de cobre por inyección de vapor para producir óxido de cobre negro (II).

El óxido cúprico es preparado por la descomposición del carbonato o hidróxido a alrededor de 300°C o por la hidrólisis de soluciones de sales de cobre calientes con hidróxido de sodio. El producto comercial negro se prepara más frecuentemente por evaporación de soluciones de carbonato amonio de cobre (II) o precipitación de óxido cúprico (II) desde soluciones de amonio

calientes por la adición de hidróxido de sodio. Menos frecuentemente se prepara por medios pirometalúrgicos. El cobre metálico calentado en aire a 800°C produce el óxido cúprico (II) (Glemser, Sauer in Handbook of Preparative Inorganic Chemistry vol 2 G Bauer Ed (Academic Press NY 2nd ed 1965) p 1012).

2.2. Método para producir óxido cúprico de la patente US 5392681.

Un material cargado de cobre amonio acuoso, y una cantidad suficiente de sal de amonio para doblar la tasa de producción de óxido cúprico en la ausencia de la sal, son puestos en un recipiente. El recipiente es cerrado y se alimenta oxígeno. La mezcla es agitada y calentada a una temperatura entre aproximadamente 70 llevado el material cargado a ión amoníaco de cobre acuoso. El ión amoníaco de cobre acuoso es reaccionado con oxígeno en el recipiente para formar partículas de óxido cúprico, que son recuperadas luego.

2.3. Método de la patente US 2.536.096 de Rowe.

Divulga un método para la producción de hidróxido de cobre y óxido cúprico que incluye contactar una solución acuosa de amonía (saturada con óxido cúprico) con cuerpos de cobre en la presencia de oxígeno para formar películas de hidróxido de cobre u óxido cúprico sobre el cobre, mientras se agitan los cuerpos de cobre para separar porciones de las películas desde los cuerpos y para exponer superficies de cobre metálico frescas a reacciones posteriores. Cuando la temperatura de reacción se mantiene bajo 29,4°C, el producto es hidróxido de cobre, cuando la temperatura sube a 60°C el producto es óxido cúprico.

2.4. Método de la solicitud de patente japonesa 66-11518.

Divulga una preparación de óxido cúprico que incluye reaccionar cobre metálico con oxígeno en amonio acuoso en presencia o ausencia de hidróxido de sodio. La reacción es influenciada, entre otras cosas, por la temperatura de reacción, la presión parcial de oxígeno y la concentración de lodo.

2.5. Método de la patente US 3.647.423.

Divulga un método para la producción de óxido cúprico, óxido de níquel, y óxido de zinc que incluye lixiviar materiales que contienen cobre, níquel o zinc con una solución acuosa de amonio y carbonato de amonio a una temperatura elevada y bajo una presión parcial de oxígeno. El licor lixiviado es separado del residuo insoluble y contactado con gases calientes para causar una

rápida descomposición del carbonato de amonio metálico en mezcla de gas/sólidos. El polvo de carbonato metálico u óxido metálico resultante luego es separado y recuperado del gas.

2.6. Procedimiento de la solicitud de patente CL24-1985.

Divulga un procedimiento industrial para la fabricación de óxido cúprico a partir de compuestos oxidados de cobre que se caracteriza por la reacción de minerales oxidados de cobre con amoníaco líquido con lo que se obtiene en forma instantánea una solución de hidróxido de cuproamonio. Ésta solución filtrada es tratada en caliente con soda cáustica y vapor de agua directo, lo que provoca la volatilización total del amoníaco el cual se recoge por disolución en agua quedando listo para un nuevo proceso. Se obtiene la precipitación total de cobre en forma de óxido, el que decantado, centrifugado y secado proporciona óxido de cobre puro exento de hierro: la soda cáustica permanece en solución inalterada por lo que se usa en una nueva operación.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra un esquema del reactor para la producción de óxido cúprico y ácido sulfúrico de la invención, donde cada elemento está representado por: (1) Válvula de control; (2) Elemento no metálico sólido; (3) Elemento no metálico gaseoso; (4) Agitador mecánico; (5) Malla; (6) Válvula de control; (7) Precipitado del elemento metálico cuproso; (8) Plato perforado; (9) Tubo de descarga; (10) Aire caliente en contracorriente; (11) Precipitado óxido cúprico; (12) Estanque almacenamiento de Agua y Ácido Sulfúrico; (13) Horno; y (14) Intercambiador de calor.

Breve descripción de la invención

La invención se relaciona con un método para obtener óxido cúprico y ácido sulfúrico simultáneamente, que comprende las etapas de: (a) proveer una solución acuosa de sulfato de cobre con una concentración conocida de cobre en un contenedor adecuado; (b) agregar yodo metálico (I_2) e inyectar anhídrido sulfuroso (SO_2) como gas al contenedor con solución acuosa de sulfato de cobre de (a) para la generación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y yoduro de cobre (CuI); y (c) secado del yoduro de cobre, evaporación del yodo y formación de óxido cúprico.

Este método busca ampliar horizontes con respecto a la producción de cobre como óxido cúprico, tanto a nivel nacional como internacional y además la producción simultánea de ácido sulfúrico, se aporta como un antecedente relevante para la toma de decisiones de empresas

mineras que involucran en sus procesos este importante reactivo, reduciendo costos en su consumo y producción.

Descripción detallada de la invención

El método de la presente invención permite la obtención de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente. Como materia prima se utiliza azufre, yodo metálico y una solución de sulfato de cobre ($CuSO_4$) que se puede obtener por ejemplo, pero no limitado a, mediante lixiviación con ácido sulfúrico de óxido de cobre contenido en minerales de óxido de cobre (por ejemplo, pero no limitado a, malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), tenorita (CuO)), minerales mixtos que contienen sulfuro de cobre (por ejemplo, pero no limitado a calcopirita ($CuFeS_2$), calcocina (Cu_2S), covelita (CuS), bornita ($2Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$), tetraedrita ($Cu_3SbS_3 + x(Fe,Zn)_6Sb_2S_9$) y enargita (Cu_3AsS_4) y óxido de cobre (por ejemplo, pero no limitado a, malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), tenorita (CuO)), mineral de óxido de cobre en polvo o llampo (por ejemplo, pero no limitado a, malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), tenorita (CuO)), entre otros, o una combinación de ellos.

El método de obtención de ácido sulfúrico y óxido cúprico de la presente invención comprende tres etapas:

- (a) proveer una solución acuosa de sulfato de cobre con una concentración conocida de cobre en un contenedor adecuado;
- (b) agregar yodo metálico (I_2) e inyectar anhídrido sulfuroso (SO_2) como gas al contenedor con solución acuosa de sulfato de cobre de (a) para la generación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y yoduro de cobre (CuI); y
- (c) secado del yoduro de cobre, evaporación del yodo y formación de óxido cúprico.

En una realización preferida la etapa (a) se realiza mediante lixiviación, lo que permite obtener el cobre de los minerales oxidados que lo contienen, aplicando una disolución de ácido sulfúrico y agua.

En una realización preferida la solución acuosa de sulfato de cobre de la etapa (a) tiene un rango de concentración de cobre de entre 1 y 120 gr/L. Este rango depende de factores como el tiempo de reacción en que se produce la lixiviación.

El contenedor de la etapa (a) puede ser cualquier contenedor o vasija, abierto o cerrado, que permita mantener la solución con agitación mecánica o por la adición de flujos de aire y permita la adición e inyección del resto de las materias primas para el método. En una realización preferida el contenedor adecuado de la etapa (a) es un reactor que permite controlar la velocidad de agitación y tiene entradas y salidas para compuestos gaseosos, líquidos y sólidos. En otra realización preferida la velocidad de agitación aplicada a la solución es de entre 3800 y 4000 rpm, dependiendo del tamaño del reactor. El contenedor de la etapa (a) está fabricado en un material resistente a ácidos y altas temperaturas, por ejemplo, pero no limitado a, acero inoxidable.

La cantidad de yodo metálico agregado en la etapa (b) se calcula de acuerdo a relaciones estequiométricas para lograr que el óxido de cobre que se produzca en el método precipite a temperatura ambiente. Estas relaciones se caracterizan porque 1 mol de I_2 produce 2 moles de CuI y 1 mol de CuI produce 1 mol de CuO.

El anhídrido sulfuroso agregado como gas en la etapa (b) se genera a partir de la combustión de azufre metálico. El azufre metálico adicionado se calcula de acuerdo a las relaciones estequiométricas, según reacciones (i) y (xiv). Esto produce una corriente gaseosa caliente de anhídrido sulfuroso que es conducida al contenedor de la etapa (a) donde a su vez combustiona en la solución que comprende sulfato de cobre y yodo metálico, liberando calor. Lo anterior permite la disolución del yodo metálico generando ácido yodhídrico (HI). A su vez, el yodo metálico que se está disolviendo, reacciona oxidando el anhídrido sulfuroso (SO_2) a óxido de azufre (VI) (SO_3). El óxido de azufre (VI) es altamente reactivo, captura hidrógeno y se forma ácido sulfuroso (H_2SO_3). Las propiedades oxidantes observadas se deben a la presencia de SO_3 , por eso el poder oxidante disminuye con la concentración ya que desaparecen las moléculas de SO_3 para formar HSO_4^- y SO_4^{2-} . El poder oxidante de las especies presentes en las disoluciones de ácido sulfúrico disminuye en el orden: $SO_3 > H_2SO_4 > HSO_4^- > SO_4^{2-}$. El ácido sulfuroso, que también es altamente reactivo, rompe el ácido yodhídrico y se forma yoduro (I^-). Además, a partir del ácido sulfuroso se forma ácido sulfúrico (H_2SO_4). El yoduro, un compuesto con carga negativa, actúa sobre el sulfato de cobre y desaloja el sulfato (SO_4), formándose el yoduro de cobre, un compuesto que precipita en este sistema. El sulfato que se libera del sulfato de cobre

captura hidrógeno y se forma más ácido sulfúrico. Una vez que ha precipitado el yoduro de cobre (CuI) éste es secado con aire caliente para formar el óxido cúprico y además recuperar el yodo en estado gaseoso que mediante aire caliente ascendente es enviado hasta el plato de inicio del reactor (Figura 1).

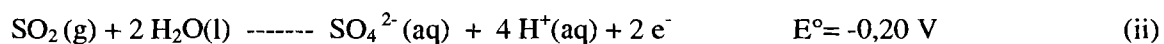
Reacciones producidas en el sistema.

- **Reacción de formación de anhídrido sulfuroso (SO₂).**

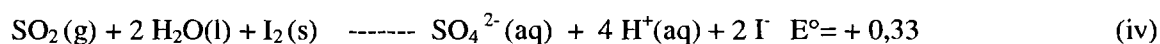
Esta reacción se ve favorecida hacia el producto gaseoso dada su entalpia de formación.



Luego se produce una reacción de óxido reducción entre el dióxido de azufre y el yodo en solución acuosa, formando así el ácido sulfúrico y el ácido yodhídrico:



Sumando las ecuaciones (ii) y (iii)



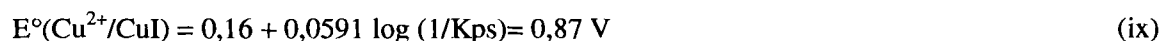
Además para la formación de ácido sulfúrico ocurren las siguientes reacciones:



- **Reacción redox de formación del yoduro cuproso (CuI).**



Sumando las ecuaciones (vii) y (viii) según ecuación de Nerst:

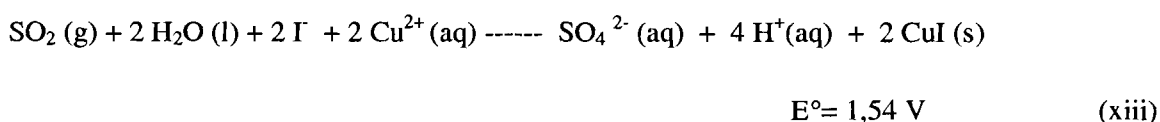




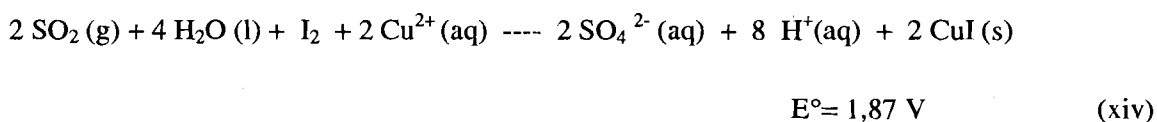
El ión cúprico oxida al ioduro a yodo, reduciéndose a yoduro cuproso.



Sumando las ecuaciones (xi) y (xii) se obtiene



Sumando las ecuaciones (iv) y (xiii) se obtiene la reacción final:



- **Reacción de combustión para obtención del óxido cúprico (CuO).**



Método de laboratorio.

En una realización particular del método de la presente invención, la producción de ácido yodhídrico y ácido sulfúrico (solución DAROS) que se desarrolla en la etapa (b) se realiza en un contenedor separado del contenedor de la etapa (a) y esta solución DAROS se agrega en forma continua o discontinua al contenedor de la etapa (a) que comprende la solución acuosa de sulfato de cobre. En ese caso, el recipiente separado contiene agua destilada y el yodo metálico (en proporción estequiométrica como fue descrito) y recibe la corriente de anhídrido sulfuroso generado a partir de la combustión de azufre metálico, de la misma forma ya descrita. El anhídrido sulfuroso combustiona en el agua destilada que comprende el yodo metálico, liberando calor. Lo anterior permite la disolución del yodo metálico generando ácido yodhídrico (HI). A su vez, el yodo metálico que se está disolviendo actúa como catalítico para oxidar el anhídrido sulfuroso (SO₂) a óxido de azufre (VI) (SO₃). El óxido de azufre (VI) es altamente reactivo, captura hidrógeno y se forma ácido sulfuroso (H₂SO₃). A partir del ácido sulfuroso se forma

ácido sulfúrico (H_2SO_4). Como resultado de este proceso se genera la solución DAROS que comprende ácido yodhídrico y ácido sulfúrico. Esta solución es agregada al contenedor de la etapa (a) que comprende la solución acuosa de sulfato de cobre donde el ácido sulfúrico, rompe el ácido yodhídrico y se forma yoduro (I^-). El yoduro actúa sobre el sulfato de cobre y desaloja el sulfato (SO_4^{2-}), formándose el yoduro de cobre, un compuesto que precipita en este sistema. El sulfato que se libera del sulfato de cobre captura hidrógeno y se forma más ácido sulfúrico.

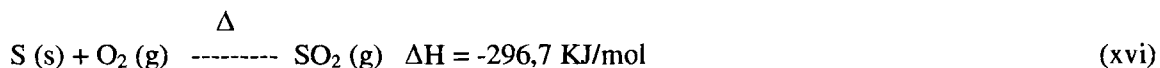
El recipiente separado complementariamente cuenta con un horno para la combustión de azufre, que se produce con la incorporación de un flujo de aire proveniente de una bomba que la impulsa produciendo con este sistema un flujo de anhídrido sulfuroso y aire caliente en tránsito al reactor, además, en un lugar intermedio entre este recipiente y el horno está instalado un intercambiador de calor de tubos concéntricos en el que por el tubo interior se desplaza el SO_2 con aire caliente que circula hacia el reactor y por el tubo externo circula el aire impulsado por otra bomba para ser calentado en el intercambiador antes señalado, este aire caliente es ingresado en la parte inferior del equipo y se desplaza en contra corriente del yoduro de cobre y sirve para evaporar el yodo y producir el óxido cúprico.

El precipitado de yoduro cuproso se somete a calcinación en mufla a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, lográndose la transformación completa del yoduro cuproso (CuI , precipitado color blanco) a óxido cúprico (CuO , precipitado color negro).

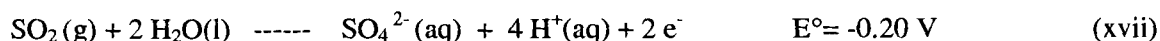
Reacciones producidas en el sistema.

- **Reacción de combustión del anhídrido sulfuroso (SO_2).**

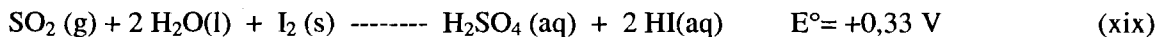
Esta reacción se ve favorecida hacia el producto gaseoso dada su entalpia de formación.



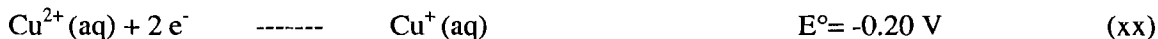
Luego se produce una reacción de óxido reducción entre el dióxido de azufre y el yodo en solución acuosa, formando así el DAROS:



Sumando las ecuaciones (xvii) y (xviii):



- **Reacción redox de formación del yoduro cuproso (CuI).**



Sumando las ecuaciones (xx) y (xxi) según ecuación de Nerst

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0,16 + 0,0591 \log (1/\text{Kps}) = 0,87 \text{ V} \quad (\text{ix})$$



El ión cúprico oxida al ioduro a yodo, reduciéndose a yoduro cuproso.

- **Reacción de combustión del óxido cúprico (CuO).**



En una realización particular, cuando hay exceso de yodo en la etapa (b), también se forma triyoduro, que se absorbe al yoduro de cobre y también precipita.

El ácido sulfúrico producido en el método es recuperado y puede ser diluido y utilizado por ejemplo para lixiviar los minerales de óxido de cobre, minerales mixtos que contienen sulfuro y óxido de cobre, minerales de óxido de cobre en polvo o llampo, entre otros, o una combinación de ellos, para obtener la solución acuosa de sulfato de cobre para el presente método.

En una realización preferida en la etapa (c) el yoduro de cobre (y también el triyoduro de cobre, si se ha formado) precipitado es conducido a una columna de secado formada por platos con perforaciones graduadas de modo de inyectar aire caliente en contracorriente para secar el yoduro de cobre y evaporar el yodo. Este proceso provoca la generación de óxido cúprico. Los platos además cuentan con tubos que permiten que el óxido cúprico baje al siguiente plato hasta llegar a la base de la columna donde es recolectado por cualquier medio adecuado, por ejemplo, pero no limitado a una compuerta automática accionada por la acumulación de material. El vapor de yodo es conducido a una placa fría donde cristaliza y se recupera como yodo metálico. Este yodo metálico puede ser reutilizado en la etapa (b) del método.

El método de la presente invención se desarrolla a temperatura ambiente, aprovechando el calor producido por la combustión del azufre. Por lo tanto, la energía que se utiliza se reduce a la necesaria para realizar la combustión del azufre, que a su vez actúa como combustible y la que se utiliza en el secado del yoduro de cobre y evaporación del yodo.

En una realización preferida el método de la presente invención se puede desarrollar por lotes, utilizando las materias primas en las dos formas distintas que se han descrito para que se desarrolle el proceso y recolectando al final los productos. En otra realización preferida el método de la presente invención se puede desarrollar en forma continua, reutilizando el yodo metálico recuperado en la etapa (c) para ser utilizado en la etapa (b) y proveyendo en forma constante la solución acuosa de sulfato de cobre y la inyección de anhídrido sulfuroso, ya sea al contenedor de la etapa (a) o para la producción de la solución DAROS. En el caso que se reutilice el yodo metálico de la etapa (c) puede ser necesario agregar nuevo yodo metálico debido a que su recuperación en el proceso puede ser incompleta.

A partir del óxido de cobre producido por el presente método es posible también obtener cobre en polvo.

La Figura 1 muestra un esquema del reactor para la producción de óxido cúprico y ácido sulfúrico de la invención, donde cada elemento está representado por: (1) Válvula de control; (2) Elemento no metálico sólido; (3) Elemento no metálico gaseoso; (4) Agitador mecánico; (5) Malla; (6) Válvula de control; (7) Precipitado del elemento metálico cuproso; (8) Plato perforado; (9) Tubo de descarga; (10) Aire caliente en contracorriente; (11) Precipitado óxido cúprico; (12) Estanque almacenamiento de Agua y Ácido Sulfúrico; (13) Horno; y (14) Intercambiador de calor.

El reactor de la presente invención es un equipo en el cual se desarrollan procesos físicos y químicos para producir óxido cúprico, ácido sulfúrico y recuperación de yodo. Su tamaño depende de la cantidad de producto a producir, y es de material anticorrosivo resistente a los ácidos. En una realización preferida el reactor es de acero inoxidable. Su forma es tubular y opera en forma vertical, cuenta con tres platos perforados. En la parte superior del reactor se coloca el yodo metálico sobre una malla sumergida en una solución de sulfato de cobre, a esta solución se le introduce gas de anhídrido sulfuroso en caliente, produciéndose una reacción físico-química precipitando así el yoduro de cobre.

Las cantidades de materia prima utilizadas en este proceso, están estequiométricamente determinadas y acceden al reactor por los diferentes conductos instalados en el mismo.

El precipitado de yoduro de cobre formado, se acumula en la parte superior cónica del reactor hasta lograr un peso adecuado para que el sensor abra la válvula de descarga del precipitado, y el sistema de descarga está regulado de tal manera que quede retenida una cantidad suficiente de yoduro de cobre que permita sellar para impedir la descarga de solución de ácido sulfúrico enriquecido.

El precipitado de yoduro de cobre descargado se deposita en un plato perforado para ser sometido a un proceso de secado y evaporación de yodo que pueda contener el yoduro de cobre, donde este proceso se produce por la circulación en contra corriente de aire caliente que atraviesa el plato perforado, y la cantidad de yoduro de cobre está limitado por la altura del tubo de descarga del yoduro de cobre que accede a un segundo plato para continuar con la formación de óxido cúprico y la recuperación de yodo. Este proceso se realiza tantas veces como sea necesario para evaporar todo el yodo. El óxido cúprico se acumula en la parte inferior del reactor, en una cantidad tal que activa el sensor y se abre la válvula de descarga del óxido cúprico para su envasado.

Complementariamente este equipo cuenta con un horno para quemar azufre y producir su combustión a anhídrido sulfuroso, el cual a través de un intercambiador de calor aprovecha el aire caliente y el gas en tránsito al reactor. El aire caliente se introduce en la parte inferior del contenedor tubular con placas perforadas que permite la circulación en ascenso del aire caliente y en su parte superior para producir la reacción de formación del yoduro de cobre.

Además el reactor cuenta con una válvula para la descarga de solución de ácido sulfúrico enriquecida y para el relleno de agua que va a un estanque de acumulación.

En la parte inferior del reactor donde se produce el vapor de yodo que pueda haber, éste es conducido mediante aire caliente hasta la parte superior del reactor para la cristalización del yodo para su reutilización

APLICACIÓN INDUSTRIAL

El método de la presente invención es aplicable a escala de laboratorio, piloto e industrial, para obtener óxido cúprico y ácido sulfúrico.

Ejemplos

A escala laboratorio se obtuvieron buenos resultados:

-El proceso de lixiviación se produjo en condiciones normales de acuerdo al procedimiento normal estandarizado a escala industrial para este fin. Se verificó una extracción del 25% del cobre total presente en el mineral a sólo 24 horas de iniciada la lixiviación (partiendo con un mineral con ley de cobre de 11%).

- Para la formación de la solución de ácido sulfúrico y ácido yodhídrico, denominada DAROS, se emplearon como reactantes azufre elemental y yodo. El azufre se empleó como precursor de ácido sulfúrico y yodo como precursor de ácido yodhídrico (de acuerdo a las reacciones antes descritas). La eficiencia experimental para la transformación de azufre en ácido sulfúrico, mediante la metodología propuesta e implementada a escala de laboratorio, permitió un incremento en el contenido de ácido sulfúrico de un 31,14% a partir de la solución lixiviada inicial de sulfato cúprico (concentración de ácido sulfúrico del 10%).

- Con respecto al punto anterior se debe mencionar que el enriquecimiento observado de ácido sulfúrico (31,14%) incluye un rendimiento base, es decir se espera un aumento del contenido de ácido sulfúrico inicial hasta alcanzar un incremento del 100%, lo cual estaría condicionado a mejoras mecánicas y de proceso a nivel de planta piloto referidas principalmente a la etapa de combustión del azufre, posterior transformación en SO_2 y transporte de este producto a la solución receptora para generar la solución DAROS.

- En el caso de la reacción del azufre se pudo constatar la formación de la especie gaseosa SO_2 la cual se combinó posteriormente con la solución de yodo para generar la solución DAROS, y para una mejor homogeneidad y reacción de las especies en solución se incorpora agitación mecánica.

- Al combinar la solución DAROS con la solución de sulfato cúprico (proveniente esta última de la lixiviación de mineral de cobre, se pudo verificar la formación de un precipitado blanco de yoduro cuproso (precipitado intermedio), acompañado de la formación de yodo (en forma de triyoduro).

- Las condiciones óptimas para la formación del precipitado de yoduro cuproso, obtención de ácido sulfúrico, junto con la eliminación completa de ácido yodhídrico de la solución desde la

solución, consideran la reacción simultánea (en un solo paso) de la solución de sulfato cúprico, yodo y el gas SO_2 . Bajo estas condiciones todo el ácido yodhídrico y el yodo son removidos de la solución, resultando una solución enriquecida en ácido sulfúrico, la cual es apta para su empleo directo como solución lixivante en la etapa inicial de extracción de cobre desde el mineral.

- El precipitado de yoduro cuproso se sometió a calcinación en mufla a una temperatura de 600°C por 12 horas, lográndose la transformación completa del yoduro cuproso (CuI color blanco) a óxido cúprico (CuO color negro). La eficiencia para este proceso fue superior al 95 %.
- Con respecto a la generación de ácido sulfúrico, los análisis realizados a la solución sobrenadante obtenida durante la obtención y separación del precipitado intermedio de yoduro cuproso, fue posible verificar un incremento en el contenido de ácido sulfúrico por sobre el 25 %.
- Cabe mencionar que el proceso de formación de solución DAROS y ácido sulfúrico, bajo las condiciones operaciones a escala de laboratorio, requiere de un manejo cuidadoso de distintos aspectos técnicos con el fin de minimizar las pérdidas generadas a partir de ajustes en conexiones, sistema de incineración, hermeticidad (evitar escapes de gas SO_2), control adecuado de los flujos de SO_2 (con el fin de asegurar un adecuado tiempo de contacto entre este gas y la solución de yodo), e incorporar un sistema de agitación mecánica para asegurar una mejor combinación de los reactantes que participan en cada una de las etapas del proceso DAROS.

Reivindicaciones

1. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente, CARACTERIZADO porque comprende las etapas de (a) proveer una solución acuosa de sulfato de cobre con una concentración conocida de cobre en un contenedor adecuado; (b) agregar yodo metálico (I_2) e inyectar anhídrido sulfuroso (SO_2) como gas al contenedor con solución acuosa de sulfato de cobre de (a) para la generación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y yoduro de cobre (CuI); y (c) secado del yoduro de cobre, evaporación del yodo y formación de óxido cúprico.
2. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque utiliza como materia prima azufre, yodo metálico y una solución de sulfato de cobre.
3. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque la solución de sulfato de cobre se puede obtener mediante lixiviación con ácido sulfúrico de óxido de cobre contenido en minerales de óxido de cobre como malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), tenorita (CuO), minerales mixtos que contienen sulfuro de cobre como calcopirita ($CuFeS_2$), calcocina (Cu_2S), covelita (CuS), bornita ($2Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$), tetraedrita ($Cu_3SbS_3 + x(Fe,Zn)_6Sb_2S_9$) y enargita (Cu_3AsS_4) y óxido de cobre como malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), tenorita (CuO), mineral de óxido de cobre en polvo o llampo como malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), tenorita (CuO), o una combinación de ellos.
4. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la solución acuosa de sulfato de cobre de la etapa (a) tiene un rango de concentración de cobre de entre 1 y 120 gr/L.
5. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el contenedor de la etapa (a) puede ser cualquier contenedor o vasija, abierto o cerrado, que permita mantener la solución con agitación mecánica o por la adición de flujos de aire y permita la adición e inyección del resto de las materias primas para el método.

6. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 5, CARACTERIZADO porque el contenedor de la etapa (a) está fabricado en un material resistente a ácidos y altas temperaturas, como acero inoxidable.
7. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 5, CARACTERIZADO porque el contenedor adecuado de la etapa (a) es un reactor que permite controlar la velocidad de agitación y tiene entradas y salidas para compuestos gaseosos, líquidos y sólidos.
8. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 7, CARACTERIZADO porque la velocidad de agitación aplicada a la solución es de entre 3800 y 4000 rpm, dependiendo del tamaño del reactor.
9. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la cantidad de yodo metálico agregado en la etapa (b) se calcula de acuerdo a relaciones estequiométricas para lograr que el óxido de cobre que se produzca en el método precipite a temperatura ambiente, donde las relaciones se caracterizan porque 1 mol de I_2 produce 2 moles de CuI y 1 mol de CuI produce 1 mol de CuO .
10. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el anhídrido sulfuroso agregado como gas en la etapa (b) se genera a partir de la combustión de azufre metálico.
11. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque el azufre metálico adicionado se calcula de acuerdo a las relaciones estequiométricas $\text{S (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{ (g)}$ y $2 \text{SO}_2 \text{ (g)} + 4 \text{H}_2\text{O (l)} + \text{I}_2 + 2 \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)} + 8 \text{H}^+ \text{ (aq)} + 2 \text{CuI (s)}$,
12. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 11, CARACTERIZADO porque el azufre metálico produce una corriente gaseosa caliente de anhídrido sulfuroso que es conducida al contenedor de la etapa (a) donde a su vez combustiona en la solución que comprende sulfato de cobre y yodo metálico, liberando calor, lo que permite la disolución del yodo metálico generando ácido yodhídrico (HI) y donde simultáneamente el yodo metálico que se está disolviendo, reacciona oxidando el anhídrido sulfuroso (SO_2) a óxido de azufre (VI) (SO_3) y este óxido de azufre

(VI) que es altamente reactivo, captura hidrógeno y se forma ácido sulfuroso (H_2SO_3) y también el ácido sulfuroso, que es altamente reactivo, rompe el ácido yodhídrico y se forma yoduro (I^-), además, a partir del ácido sulfuroso se forma ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el yoduro, un compuesto con carga negativa, actúa sobre el sulfato de cobre y desaloja el sulfato (SO_4), formándose el yoduro de cobre, un compuesto que precipita en este sistema; el sulfato que se libera del sulfato de cobre captura hidrógeno y se forma más ácido sulfúrico.

13. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 11, CARACTERIZADO porque una vez que ha precipitado el yoduro de cobre (CuI) éste es secado con aire caliente para formar el óxido cúprico y además recuperar el yodo en estado gaseoso que mediante aire caliente ascendente es enviado hasta el plato de inicio del reactor.
14. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la producción de ácido yodhídrico y ácido sulfúrico (solución DAROS) que se desarrolla en la etapa (b) se realiza en un contenedor separado del contenedor de la etapa (a) y esta solución DAROS se agrega en forma continua o discontinua al contenedor de la etapa (a) que comprende la solución acuosa de sulfato de cobre.
15. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 14, CARACTERIZADO porque el recipiente separado contiene agua destilada y el yodo metálico en proporción estequiométrica y recibe la corriente de anhídrido sulfuroso generado a partir de la combustión de azufre metálico, el anhídrido sulfuroso combustiona en el agua destilada que comprende el yodo metálico, liberando calor, lo que permite la disolución del yodo metálico generando ácido yodhídrico (HI), mientras el yodo metálico que se está disolviendo actúa como catalítico para oxidar el anhídrido sulfuroso (SO_2) a óxido de azufre (VI) (SO_3); éste que es altamente reactivo, captura hidrógeno y se forma ácido sulfuroso (H_2SO_3), a partir del cual se forma ácido sulfúrico (H_2SO_4), y como resultado de este proceso se genera la solución DAROS que comprende ácido yodhídrico y ácido sulfúrico, donde esta solución es agregada al contenedor de la etapa (a) que comprende la solución acuosa de sulfato de cobre donde el ácido sulfúrico, rompe el ácido yodhídrico y se forma yoduro (I^-); el yoduro actúa sobre el sulfato de cobre y desaloja el sulfato (SO_4^{2-}), formándose el yoduro de cobre, un compuesto que precipita en este sistema; y el sulfato que se libera del sulfato de cobre captura hidrógeno y se forma más ácido sulfúrico.

16. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 15, CARACTERIZADO porque el recipiente separado complementariamente cuenta con un horno para la combustión de azufre, que se produce con la incorporación de un flujo de aire proveniente de una bomba que la impulsa produciendo con este sistema un flujo de anhídrido sulfuroso y aire caliente en tránsito al reactor, además, en un lugar intermedio entre este recipiente y el horno está instalado un intercambiador de calor de tubos concéntricos en el que por el tubo interior se desplaza el SO_2 con aire caliente que circula hacia el reactor y por el tubo externo circula el aire impulsado por otra bomba para ser calentado en el intercambiador antes señalado, este aire caliente es ingresado en la parte inferior del equipo y se desplaza en contra corriente del yoduro de cobre y sirve para evaporar el yodo y producir el óxido cúprico.
17. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 15, CARACTERIZADO porque el precipitado de yoduro cuproso se somete a calcinación en mufla a una temperatura de 600°C por 12 horas, lográndose la transformación completa del yoduro cuproso (CuI , precipitado color blanco) a óxido cúprico (CuO , precipitado color negro).
18. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 12 ó 15, CARACTERIZADO porque cuando hay exceso de yodo en la etapa (b), también se forma triyoduro, que se absorbe al yoduro de cobre y también precipita.
19. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el ácido sulfúrico producido en el método es recuperado y puede ser diluido y utilizado por ejemplo para lixiviar los minerales de óxido de cobre, minerales mixtos que contienen sulfuro y óxido de cobre, minerales de óxido de cobre en polvo o llampo, entre otros, o una combinación de ellos, para obtener la solución acuosa de sulfato de cobre para el presente método.
20. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 12 ó 15, CARACTERIZADO porque el yoduro de cobre (y también el triyoduro de cobre, si se ha formado) precipitado es conducido a una columna de secado formada por platos con perforaciones graduadas de modo de inyectar aire caliente en

contracorriente para secar el yoduro de cobre y evaporar el yodo, proceso por el cual se genera óxido cúprico.

21. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 20, CARACTERIZADO porque los platos además cuentan con tubos que permiten que el óxido cúprico baje al siguiente plato hasta llegar a la base de la columna donde es recolectado por cualquier medio adecuado, como una compuerta automática accionada por la acumulación de material.
22. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 21, CARACTERIZADO porque el vapor de yodo es conducido a una placa fría donde cristaliza y se recupera como yodo metálico.
23. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 22, CARACTERIZADO porque el yodo metálico puede ser reutilizado en la etapa (b) del método.
24. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el método se desarrolla a temperatura ambiente, aprovechando el calor producido por la combustión del azufre, por lo tanto, la energía que se utiliza se reduce a la necesaria para realizar la combustión del azufre, que a su vez actúa como combustible y la que se utiliza en el secado del yoduro de cobre y evaporación del yodo.
25. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el método se puede desarrollar por lotes, utilizando las materias primas en las dos formas distintas que se han descrito para que se desarrolle el proceso y recolectando al final los productos.
26. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 21, CARACTERIZADO porque el método se puede desarrollar en forma continua, reutilizando el yodo metálico recuperado en la etapa (c) para ser utilizado en la etapa (b) y proveyendo en forma constante la solución acuosa de sulfato de cobre y la inyección de anhídrido sulfuroso, ya sea al contenedor de la etapa (a) o para la producción de la solución DAROS.

27. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque a partir del óxido de cobre producido por el método es posible también obtener cobre en polvo.
28. Método para obtener ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido cúprico (CuO) simultáneamente de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el método es aplicable a escala de laboratorio, piloto e industrial, para obtener óxido cúprico y ácido sulfúrico.
29. Reactor para realizar el método de la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende (1) Válvula de control; (2) Elemento no metálico sólido; (3) Elemento no metálico gaseoso; (4) Agitador mecánico; (5) Malla; (6) Válvula de control; (7) Precipitado del elemento metálico cuproso; (8) Plato perforado; (9) Tubo de descarga; (10) Aire caliente en contracorriente; (11) Precipitado óxido cúprico; (12) Estanque almacenamiento de Agua y Ácido Sulfúrico; (13) Horno; y (14) Intercambiador de calor.
30. Reactor de acuerdo a la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque su tamaño depende de la cantidad de producto a producir, y es de material anticorrosivo resistente a los ácidos.
31. Reactor de acuerdo a la reivindicación 30, CARACTERIZADO porque es de acero inoxidable.
32. Reactor de acuerdo a la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque su forma es tubular y opera en forma vertical, y cuenta con tres platos perforados.
33. Reactor de acuerdo a la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque en la parte superior del reactor se coloca el yodo metálico sobre una malla sumergida en una solución de sulfato de cobre, a esta solución se le introduce gas de anhídrido sulfuroso en caliente, produciéndose una reacción físico-química precipitando así el yoduro de cobre.
34. Reactor de acuerdo a la reivindicación 33, CARACTERIZADO porque el precipitado de yoduro de cobre formado, se acumula en la parte superior cónica del reactor hasta lograr un peso adecuado para que el sensor abra la válvula de descarga del precipitado, donde el sistema de descarga está regulado de tal manera que quede retenida una cantidad suficiente de yoduro de cobre que permita sellar para impedir la descarga de solución de ácido sulfúrico enriquecido.

35. Reactor de acuerdo a la reivindicación 34, CARACTERIZADO porque el precipitado de yoduro de cobre descargado se deposita en un plato perforado para ser sometido a un proceso de secado y evaporación de yodo que pueda contener el yoduro de cobre, donde este proceso se produce por la circulación en contra corriente de aire caliente que atraviesa el plato perforado, y la cantidad de yoduro de cobre está limitado por la altura del tubo de descarga del yoduro de cobre que accede a un segundo plato para continuar con la formación de óxido cúprico y la recuperación de yodo, repitiéndose este proceso tantas veces como sea necesario para evaporar todo el yodo.
36. Reactor de acuerdo a la reivindicación 35, CARACTERIZADO porque el óxido cúprico se acumula en la parte inferior del reactor, en una cantidad tal que activa el sensor y se abre la válvula de descarga del óxido cúprico para su envasado.
37. Reactor de acuerdo a la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque complementariamente este equipo cuenta con un horno para quemar azufre y producir su combustión a anhídrido sulfuroso, el cual a través de un intercambiador de calor aprovecha el aire caliente y el gas en tránsito al reactor, donde el aire caliente se introduce en la parte inferior del contenedor tubular con placas perforadas que permite la circulación en ascenso del aire caliente y en su parte superior para producir la reacción de formación del yoduro de cobre.
38. Reactor de acuerdo a la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque además el reactor cuenta con una válvula para la descarga de solución de ácido sulfúrico enriquecida y para el relleno de agua que va a un estanque de acumulación.
39. Reactor de acuerdo a la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque en la parte inferior del reactor donde se produce el vapor de yodo que pueda haber, éste es conducido mediante aire caliente hasta la parte superior del reactor para la cristalización del yodo para su reutilización.

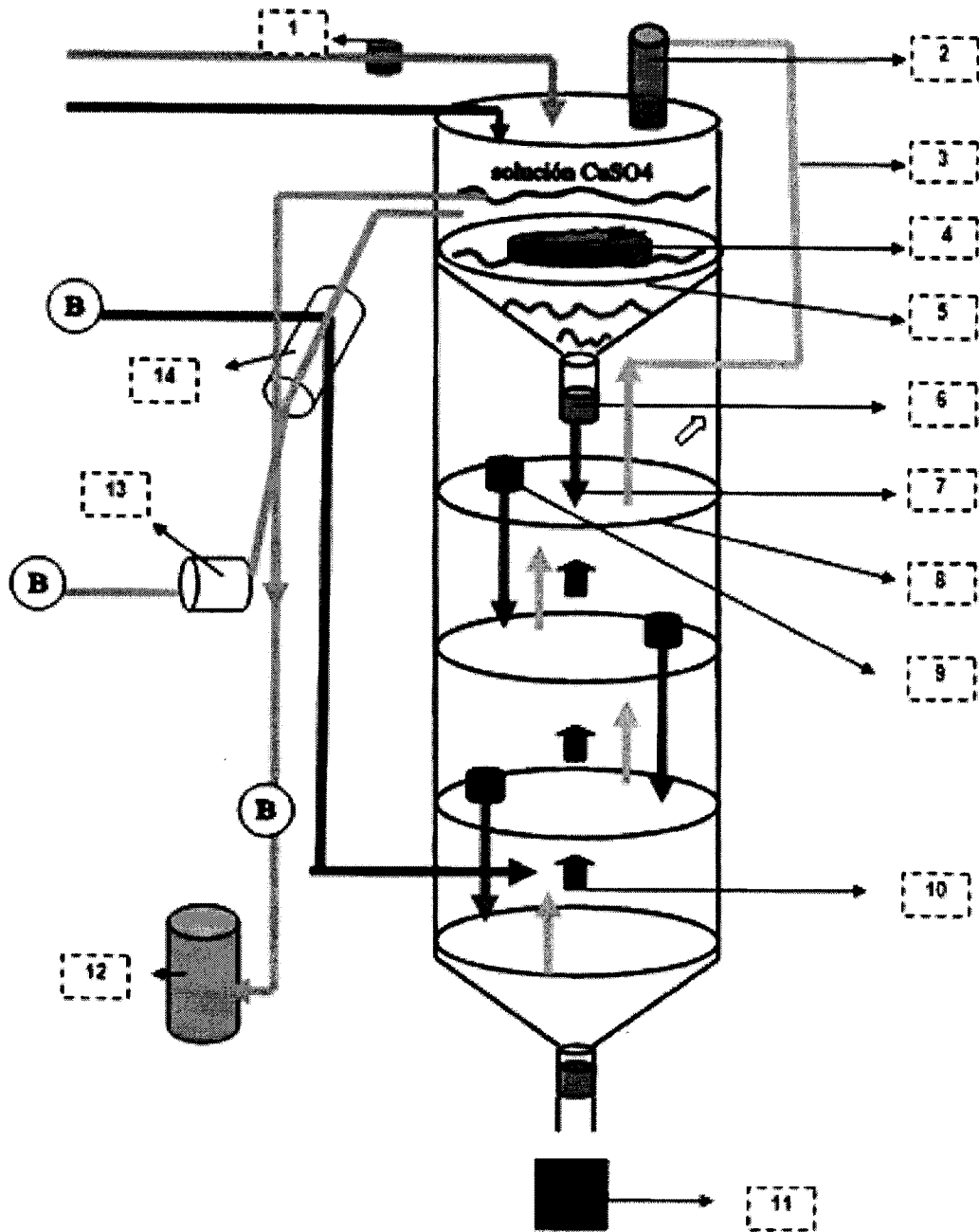


Figura 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CL2013/000100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G, C01B, C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 394316 A (ARTURO AMENABAR) 07/06/1933, page 2, lines 20 - 45, 77-130; page 3, lines 1 - 30, 72-90.	1-11
X	US 2357990 A (ARTURO AMENABAR) 12/09/1944, page 1, lines 10 - 53; column 2, lines 10 - 53.	1,3
X	GB 215439 A (ARTURO AMENABAR OSSA) 07/05/1924, page 1, lines 12 - 75; page 2, lines 1 - 70; claims 1,2.	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29/04/2014

Date of mailing of the international search report
(31/07/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/CL2013/000100

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB394316 A	07.06.1933	NONE	
-----	-----	-----	-----
GB215439 A	07.05.1924	NONE	
-----	-----	-----	-----
US2357990 A	12.09.1944	NONE	
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2013/000100

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G3/02 (2006.01)

C01B17/69 (2006.01)

C22B15/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/CL2013/000100

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01G, C01B, C22B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	GB 394316 A (ARTURO AMENABAR) 07/06/1933, página 2, líneas 20 - 45, 77-130; página 3, líneas 1 - 30, 72-90.	1-11
X	US 2357990 A (ARTURO AMENABAR) 12/09/1944, página 1, líneas 10 - 53; columna 2, líneas 10 - 53.	1,3
X	GB 215439 A (ARTURO AMENABAR OSSA) 07/05/1924, página 1, líneas 12 - 75; página 2, líneas 1 - 70; reivindicaciones 1,2.	1

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
29/04/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
31 de julio de 2014 (31/07/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia
Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/CL2013/000100

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
GB394316 A	07.06.1933	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
GB215439 A	07.05.1924	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
US2357990 A	12.09.1944	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C01G3/02 (2006.01)

C01B17/69 (2006.01)

C22B15/00 (2006.01)