

386843



P.- 46.402

File: 6698

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>007</u> <u>B03</u>
SUBCLASE	<u>e</u> <u>d</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de OCCIDENTAL PETROLEUM CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 10889 Wilshire Blvd., Los Angeles,
California, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE REACTIVOS AMI
NICOS DE FLOTACION PARA LA SEPARACION DE COMPO
NENTES VALIOSOS DE MINERALES"
(Clase Internacional 007, B03d)

386843



Antecedentes de la Invención

5 La presente invención se refiere a una nueva familia de reactivos de flotación amínicos que son altamente selectivos para la separación de componentes valiosos de menas tales como fosfato mineral a partir de materiales silíceos.

10 El fosfato mineral se presenta abundantemente en la naturaleza y contiene como constituyente valioso fluorofosfato cálcico impuro. Los yacimientos contienen también, no obstante, materiales silíceos, tales como sílice, que son constituyentes sin valor. Pueden estar también presentes otros constituyentes sin valor tales como carbonato cálcico, algunos materiales carbonosos y minerales pesados.

15 Se han empleado muchos métodos para beneficiar o concentrar los constituyentes fosfáticos por flotación a partir de los constituyentes silíceos, carbonosos y minerales pesados. Corrientemente, se emplea primeramente una concentración parcial para separar lodos y los
20 compuestos valiosos de fosfato se extraen luego utilizando dos separaciones de beneficiación.

25 La primera implica una flotación bruta de componentes valiosos de fosfato mediante el uso de un ácido graso y álcali en combinación con una fracción de petróleo, tal como keroseno. Estos reactivos se mezclan con la suspensión acuosa de fosfato mineral y la mezcla se agita y se airea. Los componentes valiosos de fosfato tienden a concentrarse en la porción superior de la cuba de separación.

30 La fracción enriquecida, conocida típica-

386843



mente como el concentrado bruto, contiene todavía 8 a
20% de materia silíceas que se intenta separar del fosfa-
to mineral en una segunda flotación utilizando un reac-
tivo catiónico. Los reactivos catiónicos utilizados han
5 sido aminas de ácidos grasos de cadena larga, o sales de
las mismas.

Una clase de aminas de ácido graso utili-
zadas son las que se obtienen por la reacción de ácidos
grasos y amoníaco en un sistema de reacción en dos eta-
10 pas. Inicialmente se produce un nitrilo que se reduce
para formar las aminas. El producto contiene usualmente
una alta concentración de grupos nitrilo libres.

Otro sistema amínico, descrito en la Pa-
tente de EE.UU. 2.927.692, ha sido también propuesto.
15 Este sistema de reactivo se obtiene por la condensación
de ácidos grasos con una alcoholén poliamina o una po-
lialcoholén poliamina. El producto es una mono- o diam-
ina que contiene un número de grupos amino libres que
depende de las proporciones molares de los materiales
20 empleados en la reacción.

Si bien ambos sistemas amínicos son útiles,
su selectividad para los materiales silíceos es algo
limitada y el grado de separación del fosfato mineral
a partir de los materiales silíceos ha sido menor del
25 deseado.

Resumen de la Invención

Se ha encontrado ahora que N,N-dialcoholil-
alcoholen-diaminas monofuncionales y N,N-dialcoholil-N'-
30 alcoholil-alcoholen-diaminas pueden reaccionar con ácidos



grasos saturados, insaturados e hidroxilados mediante una reacción de condensación para producir aminas que poseen grupos amino terciarios libres. Se ha encontrado que estas aminas y las sales de las mismas son reactivos de beneficiación altamente selectivos para la separación de componentes valiosos de minerales tales como fosfato mineral, a partir de materiales silíceos.

Las aminas de ácido graso preferidas se obtienen haciendo reaccionar desde aproximadamente 0,9 a aproximadamente 3,7 equivalentes molares de ácido graso por cada grupo amino activo en un sistema amínico que contiene al menos una N,N-dialcohol-alcoholen-diamina o una N,N-dialcohol-N'-alcohol-alcoholen-diamina o una mezcla de las mismas, a una temperatura que va desde aproximadamente 130°C hasta aproximadamente 260°C durante un tiempo suficiente para que tenga lugar la reacción de condensación.

El producto de reacción amínico formado y sus sales son reactivos excepcionalmente selectivos para la separación beneficiante de componentes valiosos de menas, tales como fosfato mineral, a partir de materiales silíceos.

Descripción

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una nueva clase de aminas de ácido graso que son reactivos de beneficiación altamente selectivos para la separación de materiales silíceos a partir de menas de minerales.

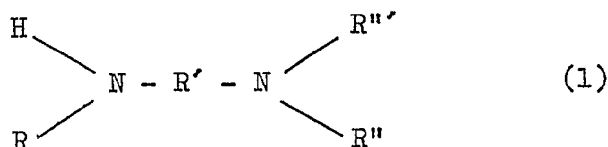
Los reactivos amínicos de esta invención

386843



se preparan, en general, por reacción de ácidos grasos saturados, insaturados e hidroxilados o mezclas de los mismos con al menos una diamina monofuncional que tenga la fórmula general:

5



10 donde R es hidrógeno o un grupo alcohilo y R', R'' y R''' son grupos alcohilo independientes. Los grupos alcohilo presentes pueden ser de cadena recta o ramificada, y preferiblemente contienen desde aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

15 Como ilustrativas, pero de ningún modo limitativas, de las N,N-dialcohol alcohilén diaminas monofuncionales y de las N,N-dialcohol-N'-alcoholendiaminas que pueden utilizarse de acuerdo con la práctica de esta invención, se pueden mencionar N,N-dietiletilendiamina; N,N-dietil-N'-metiletilendiamina; N,N-dimetil-1,2-propanodiamina; N,N-dietil-1,3-propanodiamina; N,N-dimetil-1,3-propanodiamina; N,N-dimetiletilendiamina, etc.

25 En adición a al menos una N,N-dialcoholalcoholendiamina monofuncional o N,N-dialcohol-N'-alcoholendiamina, pueden estar presentes en el sistema de reacción, aminas reactivas polifuncionales tales como alcoholendiaminas, polialcoholendiaminas, polialcoholendiaminas, etc. Las cantidades que pueden estar presentes, generalmente, están comprendidas entre aproximadamente 30 0,6 y aproximadamente 1,5 moles por cada mol de diamina



monofuncional.

Los ácidos grasos saturados, insaturados o hidroxilados que se pueden hacer reaccionar con un sistema amínico que contiene N,N-dialcohol-alcoholendiaminas y N,N-dialcohol-N'-alcohol-alcoholen-diaminas para proporcionar los nuevos reactivos de esta invención pueden ser muy diversos. Preferiblemente, sin embargo, contienen por término medio, desde aproximadamente 8 a aproximadamente 26 átomos de carbono en la cadena y pueden derivarse de las grasas o aceites de origen vegetal o de origen animal.

Ilustrativos, pero en ningún modo limitativos de los constituyentes ácidos principales que pueden estar presentes en los ácidos grasos empleados de acuerdo con la práctica de esta invención, pueden mencionarse los ácidos caprílico, pelargónico, cáprico, undecanoico, láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecanoico, araquídico, eneicosanoico, behénico, tricosanoico, lignocérico, pentacosanoico, oerótico, oleico, linoleico, etc.

Como se ha indicado, los ácidos pueden ser sintéticos o derivados de orígenes naturales, vegetales o animales. Ejemplos específicos pero de ningún modo limitativos de ácidos que existen en la naturaleza, los cuales son usualmente mezclas de uno o más de los ácidos arriba indicados, pueden mencionarse los siguientes: ácido de aceite de coco, ácido de aceite de palma, ácido de aceite de algodón, ácido de aceite de maíz, ácido de aceite de pescado, ácido de aceite de cacahuete, ácido de aceite de soja, ácido de aceite de linaza, áci-

386843 281



do de aceite de resina, etc.

5 Como se ha indicado, la cantidad de ácido empleada para la reacción de condensación es una cantidad suficiente para proporcionar desde aproximadamente 0,9 a aproximadamente 3,7, preferiblemente desde aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0 equivalentes molares de ácido graso saturado, insaturado o hidroxilado por cada grupo amino primario o secundario disponible en el sistema de reacción.

10 De acuerdo con ello, cada una de las N,N-dialcohol-alcohol-diaminas y N,N-dialcohol-N'-alcohol-alcoholen-diaminas proporcionadas en el sistema de reacción de acuerdo con la práctica de esta invención proporciona un grupo funcional para la reacción con cada equivalente molar del ácido graso. En los casos en que están
15 presentes aminas polifuncionales, tales como las arriba indicadas, debe proporcionarse un equivalente de ácido graso, dentro del campo arriba prescrito, por cada grupo amino existente en el sistema que tenga un hidrógeno activo, es decir las aminas primarias y secundarias.
20

Los nuevos reactivos proporcionados de acuerdo con la práctica de esta invención se obtienen típicamente condensando la mezcla de las aminas de ácido graso a una temperatura que va desde aproximadamente 130° a
25 aproximadamente 260°C durante un período de tiempo suficiente para que el sistema complete la reacción. Generalmente, dependiendo de la mezcla, se requerirá un tiempo de condensación que va desde aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas o más.

30 Las propiedades del producto de condensación

386843



como keroseno y similares en el sistema en el que se lleva a cabo la flotación. Pueden utilizarse también en conjunción con otros reactivos beneficiadores para la separación de componentes valiosos a partir de menas y similares.

5

La cantidad de las aminas de esta invención empleada en la beneficiación de minerales no es estrechamente crítica. Generalmente, pueden emplearse cantidades que van desde aproximadamente 0,045 a aproximadamente

10

0,893 kg por tonelada métrica de mineral beneficiado.

Si bien no son de ningún modo limitativos, los siguientes son ejemplos de la preparación de las nuevas aminas de ácido graso de esta invención, así como de su utilización como reactivos de flotación para beneficiación de minerales.

15

Ejemplos 1 al 15

Se llevó a cabo una serie de reacciones de condensación ácido graso-amina utilizando un reactor equipado con un agitador, un refrigerante y un indicador de temperatura. En todos los casos, la amina y el ácido se añadieron en cantidades especificadas al reactor y la mezcla se calentó con agitación. Generalmente se observó un aumento inicial de temperatura cuando se mezclaron la amina y el ácido graso. Con calentamiento adicional, comenzó a destilar el agua a una temperatura comprendida entre 140°C y 150°C y continuó desprendiéndose hasta que la temperatura de la masa de reacción alcanzó aproximadamente 220°C a 230°C. Los tiempos de reacción variaron desde

20

25

30

aproximadamente 3 a aproximadamente 6 horas. La naturale-

386843



za de los sistemas de ácido graso y amina reaccionados y las proporciones molares empleadas, así como las propiedades generales de la masa de reacción obtenida se muestran en la Tabla I.

21.12.70

- 10 -

TABLA I

Ejemplo	Fuente de ácido graso	% en peso	Amina	N,N-dimetil-1,3-propano diamina	% en peso	Relación Molar Acido/Amina	Observaciones
1.	Aceite de tall ¹	84	N,N-dimetil-1,3-propano diamina	16	1,82	Solución opaca - se separa en dos capas al dejarla en reposo.	
2.	Aceite de tall ¹	78	"	22	1,20	Solución parda transparente.	
3.	Aceite de tall ¹	91,5	"	8,5	3,68		
4.	Aceite de tall ¹	88	"	12	2,50	Solución al 40%	
5.	Aceite de tall ¹	86,6	"	13,4	2,25	Separación de sólidos al dejar en reposo.	
6.	Aceite de tall ¹	82,8	"	17,2	1,54	Solución opaca - no se produce	
7.	Acido oleico	84	"	16	1,9	Solución transparente, de color amarillo claro	
8.	Cabezas de Aceite de tall ²	84	"	16	1,83	Solución opaca	
9.	Cabezas de aceite de tall ²	77,8	"	12,2	1,21	Insoluble	

386843



26 D


386843

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Fuente de Acido Graso	% en peso	Amina	% en peso	Relación Molar Acido/Amina	Observaciones
10.	Cabezas de Aceite de tall ²	91,4	N,N-dimetil-1,3-propano diamina	8,6	3,64	Solución par- da opaca
11.	Aceite de tall Destilado ³	84	"	16	1,83	
12.	Aceite de tall	77,7	N,N-dimetil-1,3-propano diamina Dietilén triamina	11,1 11,2	1,21	
13.	Aceite de tall	84,5	N,N-dimetil-1,3-propano diamina Dietilén triamina	6,2 9,3	1,92	
14.	Aceite de tall	84,7	N,N-dimetil-1,3-propano diamina Dietilén triamina	9,7 6,2	1,92	
15.	Cabezas de Aceite de tall	84,5	N,N-dimetil-1,3-propano diamina Dietilén triamina	6,2 9,3	1,92	

1 Union Camp Corporation CX-1, un aceite de resina regenerado.

2 Arizona Chemical Company, Acintol H-2122

3 Arizona Chemical Company, Acintol D-29LR

386843

2001



Ejemplo 16

El reactivo amínico preparado en el Ejemplo 2 se utilizó como reactivo de beneficiación para la flotación más perfecta de un fosfato mineral de Florida que contenía 10% de insolubles en una concentración de 0,134 kg por tonelada métrica de fosfato mineral. Estaba presente keroseno como espumante. Los resultados de la separación por flotación con espuma se muestran en la Tabla II:

10

TABLA II

	<u>% Peso</u>	<u>Fosfato de Cal de Huesos</u>		<u>Ensayo de In-</u>
		<u>Ensayo</u> (% P ₂ O ₅)	<u>Distribución</u> (%)	<u>solubles, %</u>
Concentrado	84,5	72,8	97,6	4,3
Estériles	15,5	9,7	2,4	-
15 Alimentación (total)	<u>100,0</u>	<u>63,0</u>	<u>100,0</u>	

Ejemplo 17

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 16, excepto que la amina se utilizó en una concentración de 0,201 kg por tonelada métrica de mineral tratada. Los resultados se muestran en la Tabla III:

25

TABLA III

	<u>% Peso</u>	<u>Fosfato de Cal de Huesos</u>		<u>Ensayo de In-</u>
		<u>Ensayo</u> (% P ₂ O ₅)	<u>Distribución</u> (%)	<u>solubles, %</u>
Concentrado	84,1	73,7	97,3	4,0
Estériles	15,9	9,0	2,3	-
30 Alimentación	<u>100,0</u>	<u>63,1</u>	<u>99,6</u>	



Ejemplo 18

Se utilizó el reactivo amínico preparado en el Ejemplo 9 en lugar de la amina preparada en el Ejemplo 2. Se trató fosfato mineral de Florida utilizando la amina en la concentración de 0,201 kg por tonelada métrica de fosfato mineral con keroseno como espumante. Los resultados de esta separación de beneficiación se muestran en la Tabla IV:

10

TABLA IV

	<u>% Peso</u>	<u>Fosfato de Cal de Huesos</u>		<u>Ensayo de Insolubles</u>
		<u>Ensayo</u>	<u>Distribución</u>	
Concentrado	84,7	73,9	97,6	3,7
Estériles	15,3	10,0	2,4	-
Alimentación	100,0	64,1	100,0	

15

Ejemplo 19

La amina preparada en el Ejemplo 1 se utilizó para tratar un fosfato mineral más impuro que contenía aproximadamente 10% de insolubles en una concentración de 0,223 kg por tonelada métrica. Los resultados se muestran en la Tabla V:

25

TABLA V

	<u>Fosfato de Cal de Huesos, % Peso</u>	<u>Insolubles, % peso</u>	<u>Rendimiento, Fosfato de Cal de Huesos</u>
Concentrado	69,2	2,6	98%
Estériles	3,5	93,96	

386843



Ejemplo 20-21

La amina preparada en el Ejemplo 2 se utilizó para la beneficiación de fosfato con una densidad de papilla elevada (22%-23%) y se comparó con una amina comercial (Control A) que era un producto de reacción de un ácido de aceite de resina y dietilén triamina. Como se muestra en la Tabla VI, abajo, sobre una base comparativa relativa, las pérdidas de fosfato en los estériles fueron menores y la retención de insolubles por el producto flotado era también baja.

TABLA VI

	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 21</u>	<u>Control A</u>
Amina, kgs/tonelada	0,223	0,317	0,317
15 Keroseno kgs/tonelada	0,429	0,429	0,429
Fracción, % P ₂ O ₅			
Concentrado	29,35	31,48	31,87
Estériles	2,83	1,98	2,43
20 Insoluble en Acido, % peso			
Concentrado	5,64	8,03	8,44
Estériles	94,88	94,23	92,76

Ejemplo 22

La eficacia de la amina del Ejemplo 2 se comparó con la eficacia de una amina obtenida por la condensación de ácido de aceite de resina con dietilén triamina para una relación de ácido a grupo amina de aproximadamente 1. Los resultados se muestran en la Tabla VII, donde la cantidad de insolubles silíceos en el concentra-

386843



do se redujo en un 50%:

TABLA VII

	<u>Ejemplo 22</u>	<u>Control B</u>
5		
Amina, kgs/tonelada	0,446	0,317
Keroseno, kgs/tonelada	0,536	0,536
Fracción, % P ₂ O ₅		
Concentrado	32,65	31,58
10		
Estériles	2,27	1,92
Insoluble en Acido, % peso		
Concentrado	3,54	6,70
Estériles	91,04	92,99

15 Esta solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América el 2 de Enero
de 1970, bajo el número 467, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que

28.4.73

386843



se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento de preparación de reactivos amínicos de flotación para la separación de componentes valiosos de minerales, que comprende hacer reaccionar un sistema amínico reactivo que
10 contiene al menos una diamina monofuncional seleccionada del grupo constituido por N,N-dialcohol-alcoholen-
 -diaminas y N,N-dialcohol-N'-alcohol-diaminas, con
 al menos un ácido graso seleccionado del grupo constituido por ácidos grasos saturados, insaturados e
15 hidroxilados, a una temperatura y durante un período de tiempo suficientes para que se lleve a cabo una
 reacción de condensación.

 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido graso es hecho reaccionar en una cantidad comprendida entre aproximadamente
20 0,9 y aproximadamente 3,7 moles por mol de grupos amino primarios y secundarios en el sistema amínico reactivo.

 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el ácido graso es hecho reaccionar
25 en una cantidad comprendida entre aproximadamente

28.4.73

A handwritten signature or scribble at the bottom left of the page.

386843

30 ABR 1973

1,0 y aproximadamente 2,0 moles por mol de grupos amino primarios y secundarios en el sistema amino reactivo.

5 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 130°C y aproximadamente 260°C.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reacción de condensación tiene lugar a lo largo de un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 horas.

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la reacción de condensación se produce durante un período de tiempo que va desde aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la diamina monofuncional es N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

20 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el ácido graso se selecciona del grupo constituido por ácido de aceite de resina y ácido oleico.

25 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el ácido graso se selecciona del grupo constituido por ácido de aceite de resina y áci-

28.4.73

386843



do oleico.

10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que el ácido graso se selecciona del grupo constituido por ácido de aceite de resina y ácido oleico.

5

11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que está presente en el sistema amínico reactivo una amina polifuncional.

12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, en el que la amino polifuncional es dietilén triamina.

10

13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que la amina polifuncional está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 1,5 moles por mol de diamina monofuncional.

15

14^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción obtenido por condensación de un sistema amínico reactivo que contiene al menos una diamina monofuncional seleccionada del grupo constituido por N,N-dialcohol alcoholilén diaminas y N,N-dialcohol-N'-alcohol alcoholilén diaminas con al menos un ácido graso seleccionado del grupo constituido por ácidos grasos saturados, insaturados e hidroxilados, se pone en contacto con un áci-

20

25

28.4.73

A large, stylized handwritten signature or scribble located at the bottom left of the page. It consists of several overlapping loops and lines, characteristic of a cursive signature.

386843



do seleccionado del grupo constituido por ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico para formar la sal correspondiente.

5 15ª.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE REACTIVOS AMINICOS DE FLOTACION PARA LA SEPARACION DE COMPONENTES VALIOSOS DE MINERALES.

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

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

30 ABR. 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizasoain
Fundador

28.4.73
MCM