



414250

414259

P.- 54.101

File: 6698- Spain D-1

Int. Cl.: C07c // B03D / C22B

F. E. 28-4-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

A nombre de OCCIDENTAL PETROLEUM CORPORATION

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO DE FLOTACION PARA LA SEPARACION  
DE COMPONENTES VALIOSOS DE MINERALES"

(Clase Internacional C07c, B03d)



414259

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 componentes valiosos de fosfato se extraen luego utilizando dos separaciones de beneficiación.

20 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

414259<sup>30</sup> ABR. 1973



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.

La fracción enriquecida, conocida típicamente como el concentrado bruto, contiene todavía 8 a 20% de materia silíceas que se intenta separar del fosfato mineral en una segunda flotación utilizando un reactivo catiónico. Los reactivos catiónicos utilizados han sido aminas de ácidos grasos de cadena larga, o sales de las mismas

Una clase de aminas de ácido graso utilizadas son las que se obtienen por la reacción de ácidos grasos y amoniaco en un sistema de reacción en dos etapas. 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 Patente de EE.UU. 2.927.692, ha sido también propuesto. Este sistema de reactivo se obtiene por la condensación de ácidos grasos con una alcoholén poliamina o una polialcoholén poliamina. El producto es una mono- o diamina que contiene un número de grupos amino libres que depende de las proporciones molares de los materiales empleados en

414259 30



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 deseado.

Resumen de la Invención

10 Se ha encontrado ahora que N,N-dialcohol-  
-alcoholén-diaminas monofuncionales y N,N-dialcohol-N'-  
-alcohol-alcoholén-diaminas puede reaccionar con ácidos  
grasos saturados, insaturados e hidroxilados mediante  
una reacción de condensación para producir aminas que  
15 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.

20 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-alcoholén-dia-  
25 mina o una N,N-dialcohol-N'-alcohol-alcoholén-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.

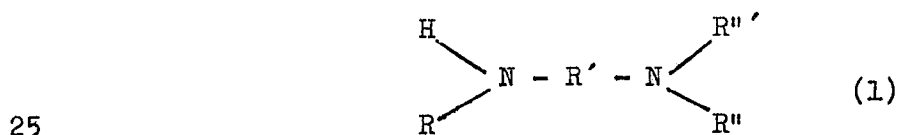
5 El producto de reacción amínico formado  
y sus sales son reactivos excepcionalmente selectivos  
para la separación beneficiante de componentes valiosos  
de menas, tales como fosfato mineral, a partir de mate-  
riales silíceos.

10

### Descripción

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

Los reactivos amínicos de esta invención  
se preparan, en general, por reacción de ácidos grasos  
20 saturados, insaturados e hidroxilados o mezclas de los  
mismos con al menos una diamina monofuncional que ten-  
ga la fórmula general:



28.4.73

414259



donde R es hidrógeno o un grupo alcoholo y R', y R''  
y R'''son grupos alcoholo independientes. Los grupos  
alcoholo presentes pueden ser de cadena recta o rami-  
ficada, y preferiblemente contienen desde aproximada-  
5 mente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Como ilustrativas, pero de ningún modo  
limitativas, de las N,N-dialcoholo alcoholén diaminas  
monofuncionales y de las N,N-dialcoholo-N'-alcoholendia-  
minas que pueden utilizarse de acuerdo con la práctica  
10 de esta invención, se pueden mencionar N,N-dietiletilen-  
-diamina; N,N-dietil-N'-metiletiléndiamina; N,N-dimetil-  
-1,2-propanodiamina; N,N-dietil-1,3-propanodiamina; N,N-  
-dimetil-1,3-propanodiamina; N,N-dimetilentiléndiamina,  
etc.

15 En adición a al menos una N,N-dialcoholo-  
-alcoholén-diamina monofuncional ó N,N-dialcoholo-N'-  
-alcoholo alcoholén-diamina, pueden estar presentes en  
el sistema de reacción, aminas reactivas polifunciona-  
les tales como alcoholén-diaminas, polialcoholén-diami-  
20 nas, polialcoholén-poliaminas, etc. Las cantidades que  
pueden estar presentes, generalmente, están comprendi-  
das entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 1,5 mo-  
les por cada mol de diamina monofuncional.

Los ácidos grasos saturados, insaturados  
25 o hidroxilados que se pueden hacer reaccionar con un

414259



5 } sistema amínico que contiene N,N-dialcohol-alcoholen-  
diaminas y N,N-dialcohol-N'-alcohol-alcoholen-diaminas  
para proporcionar los nuevos reactivos de esta inven-  
ción pueden ser muy diversos. Preferiblemente, sin em-  
bargo, contienen por término medio, desde aproximada-  
mente 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.

10 } Ilustrativos, pero en ningún modo limita-  
tivos de los constituyentes ácidos principales que pue-  
den estar presentes en los ácidos grasos empleados de  
acuerdo con la práctica de esta invención, pueden men-  
cionarse los ácidos caprílico, pelargónico, cáprico,  
undecanoico, láurico, tridecanoico, mirístico, pentade-  
15 } canoico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecanoico,  
araquídico, eneicosanoico, behénico, tricosanoico, lig-  
nocérico, pentacosanoico, cerótico, oleico, linoleico,  
etc.

20 } Como se ha indicado, los ácidos pueden  
ser sintéticos o derivados de orígenes naturales, vege-  
tales o animales. Ejemplos específicos pero de ningún  
modo limitativos de ácidos que existen en la naturale-  
za, los cuales son usualmente mezclas de uno o más de  
los ácidos arriba indicados, pueden mencionarse los si-  
25 } guientes: ácido de aceite de coco, ácido de aceite de

414259



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, ácidos de aceite de linaza, ácido 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 mo-  
10 lares de ácido graso saturado, insaturado o hidroxilado por cada grupo amino primario o secundario disponible en el sistema de reacción.

                  De acuerdo con ello, cada una de las N,N-dialcohol-alcohol-diaminas y N,N-dialcohol-N'-alcohol-  
15 -alcoholendiaminas 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  
20 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.

                  Los nuevos reactivos proporcionados de  
25 acuerdo con la práctica de esta invención se obtienen

29.4.73



414259

típicamente condensando la mezcla de las aminas de ácido graso a una temperatura que va desde aproximadamente 130° a 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.

Las propiedades del producto de condensación obtenido variarán más o menos dependiendo de la proporción molar proporcionada de ácido a amina. Para proporciones molares inferiores, un producto de condensación se disolverá fácilmente en el agua. En cambio, para proporciones mayores de ácido el producto se comporta generalmente de manera más análoga al ácido graso utilizado y presenta tendencia a dispersarse más que a disolverse en solución.

Los grupos amino terciarios están presentes en los productos amínicos de condensación de esta invención y se ha observado que proporcionan los productos de reacción amínicos con actividad selectiva para separar los componentes valiosos de menas, tales como fosfato mineral, de materiales silíceos por flotación con espuma.

Los grupos amino terciarios proporcionan también una funcionalidad que permite la formación de



414259

sales por reacción con ácidos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, etc., proporcionando sales en las que las nuevas aminas de ácido graso de esta invención  
5 sirven como catión y en las que el anión es proporcionado por el ácido. Estas sales son también reactivos activos para la beneficiación de meas y son reactivos particularmente selectivos para la separación por flotación de componentes valiosos de menas partir de materiales silíceos.  
10

Aun cuando pueden utilizarse solos en la beneficiación de componentes valiosos de minerales, la actividad de los reactivos amínicos de esta invención puede ser promovida ulteriormente por la presencia de  
15 ciertos derivados de petróleo semejantes a ácidos tales 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.  
20

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 0,893 kg por tonelada métrica de mineral be-  
25

414259



neficiado.

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 la beneficiación de minerales.

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 aproximadamente 3 a aproximadamente 6 horas. La naturaleza de los sistemas de ácido graso y amina reaccionados y las proporciones molares empleadas, así como las propiedades generales de la ma-

414259



30 APR 1973

sa de reacción obtenida se muestra en la Tabla I.

29.4.73

- 12 -

414259

414259

TABLA I

Ejemplo	Fuente de Acido Graso	% en Peso	Amina	% en Peso	Relación Molar Acido/Amina
5	1. Aceite de tall <sup>1</sup>	84	N,N-dimetil-L,3-propano diamina	16	1,82
	2. "	78	"	22	1,20
	3. "	91,5	"	8,5	3,68
	4. "	88	"	12	2,50
	5. "	86,6	"	13,4	2,25
10	6. "	82,8	"	17,2	1,54
	7. Acido Oleico	84	"	16	1,9
	8. Cabezas de Aceite de tall <sup>2</sup>	84	"	16	1,83
	9. " " "	77,8	"	12,2	1,21
	10. " " "	91,4	"	8,6	3,64
15	11. Aceite de tall Destilado <sup>3</sup>	84	"	16	1,83
	12. Aceite de tall	77,7	N,N-dimetil-L,3-propano diamina Dietilén triamina	11,1	1,21
	13. "	84,5	"	6,2	1,92
	14. "	84,7	"	9,3	1,92
20	15. Cabezas de Aceite de tall	84,5	N,N-dimetil-L,3-propano diamina Dietilén triamina	9,7 6,2	1,92
	1. Union Camp Corporation CX-1,				
	2. Arizona Chemical Company,				
	3. Arizona Chemical Company,				
	un aceite de resina regenerado.				
	Acintol H-2122				
	Acintol D-29LR				

414259



	% en Peso	Relación Molar ácido/Amina	Observaciones
na	16	1,82	Solución opaca - se separa en dos
	22	1,20	dos capas al dejarla en reposo
	8,5	3,68	Solución parda transparente
	12	2,50	Soluble al 40%
	13,4	2,25	Separación de sólidos al dejar en
	17,2	1,54	reposo
	16	1,9	Solución opaca - no se produce se-
	16	1,83	paración de fases
	12,2	1,21	Solución transparente de color ama-
	8,6	3,64	rillo claro
	16	1,83	Solución opaca
	11,1	1,21	Insoluble
	11,2	1,92	Solución parda opaca
na	6,2	1,92	
na	9,3	1,92	
na	9,7	1,92	
na	6,2	1,92	
na	6,2	1,92	
na	9,3	1,92	

414259

4

Ejemplo	Fuente de Acido Graso	% en Peso	
5	1. Aceite de tall <sup>1</sup>	84	N,N-dim
	2. "	78	
	3. "	91,5	
	4. "	88	
	5. "	86,6	
10	6. "	82,8	
	7. Acido Oleico	84	
	8. Cabezas de Aceite de tall <sup>2</sup>	84	
	9. " " " "	77,8	
15	10. " " " "	91,4	
	11. Aceite de tall Destilado <sup>3</sup>	84	
	12. Aceite de tall	77,7	N,N-dim
	13. "	84,5	Dietilé
	14. "	84,7	N,N-dim
20	15. Cabezas de Aceite de tall	84,5	Dietilé
	1 Union Camp Corporation CX-1,		N,N-dim
	2 Arizona Chemical Company,		Dietilé
	3 Arizona Chemical Company,		N,N-dim
			Dietilé
			un acei
			Acintol
			Acintol

29.4.73

414259



% en Peso	Relación Molar ácido/Amina	Observaciones
16	1,82	Solución opaca - se separa en dos dos capas al dejarla en reposo
22	1,20	Solución parda transparente
8,5	3,68	
12	2,50	Soluble al 40%
13,4	2,25	Separación de sólidos al dejar en reposo
17,2	1,54	Solución opaca - no se produce se- paración de fases
16	1,9	Solución transparente de color ama- rillo claro
12,2	1,83	Solución opaca
8,6	1,21	Insoluble
16	3,64	Solución parda opaca
11,1	1,83	
11,2	1,21	
6,2	1,92	
9,3	1,92	
9,7	1,92	
6,2		
6,2		
9,3		



30 ABR. 1975

414259

Ejemplo 16

El reactivo amínico preparado en el Ejem-  
 plo 2 se utilizó como reactivo de beneficiación para  
 5 la flotación más perfecta de un fosfato mineral de Flo-  
 rida que contenía 10% de insolubles en una concentra-  
 ción de 0,134 kg por tonelada métrica de fosfato mine-  
 ral. Estaba presente keroseno como espumante. Los re-  
 sultados de la separación por flotación con espuma se  
 10 muestran en la Tabla II:

Tabla II

	<u>% peso</u>	<u>Fosfato de Cal de Huesos</u>	<u>Ensayo de</u>
		<u>Ensayo (% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Distribución(%)</u>	<u>Insolubles,%</u>
15 Concentrado	84,5	72,8	97,6
Estériles	15,5	9,7	2,4
Alimentación			
(Total)	<u>100,0</u>	<u>63,0</u>	<u>100,0</u>

Ejemplo 17

20 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:

# 414259



Tabla III

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

Ejemplo 18

10

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 0,20l kg por tonelada métrica de fosfato mineral con keroseno como espumante. Los resultados de esta separación de beneficiación se muestran en la Tabla IV:

15

Tabla IV

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

25

Ejemplo 19

La amina preparada en el Ejemplo 1 se utilizó

29.4.73





414259

Tabla VI

	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 21</u>	<u>Control A</u>
Amina, Kgs/tonelada	0,223	0,317	0,317
5 Keroseno, Kgs/tonelada	0,429	0,429	0,429
Fracción, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Concentrado	29,35	31,48	31,87
Estériles	2,83	1,98	2,43
Insoluble en Acido,			
10 % peso			
Concentrado	5,64	8,03	8,44
Estériles	94,88	94,23	92,76

Ejemplo 22

15

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 concentrado se redujo en un 50%:

20

414259



Tabla VII

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

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 2 de Enero de 1970, bajo el número 467, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

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

29.4.73

-18-



414259

1ª.- Un procedimiento de flotación para la separación de componentes valiosos de minerales a partir de un sistema de sólidos que contiene materiales silíceos, que comprende emplear como reactivo de flotación el producto de 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.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que los ácidos grasos están presentes en el producto de reacción en una cantidad que va desde 0,9 a 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 está presente en el producto de reacción en una cantidad comprendida entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 1,5 moles por mol de grupos amino primarios y secundarios presentes en el sistema amínico reactivo.

4ª.- Un procedimiento de flotación para la separación de componentes valiosos de minerales a

29.4.73  
*B*

414259

30 A



partir de un sistema de sólidos que contiene materiales silíceos, que comprende emplear como reactivo de flotación la sal obtenida haciendo reaccionar el producto de condensación de un sistema amínico reactivo que con-  
5 tiene al menos una diamina monofuncional seleccionada del grupo constituido por N,N-dialcohol-alcoholen-diaminas y N,N-dialcohol-N'alcohol-alcoholen-diaminas con  
al menos un ácido graso seleccionado del grupo constituido por ácidos grasos saturados, insaturados e hidro-  
10 xilados.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el anión de la sal se selecciona del grupo constituido por formiato, acetato, propionato, cloruro y fluoruro.

15 6ª.- Un procedimiento de flotación para la separación de componentes valiosos de minerales.

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

29.4.73

- 20 -

414259 30 ABR. 1973



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

Madrid, 30 ABR. 1973  
P.A.

Alfonso de Eizaburu  
por haber.

29.4.73  
JGA.

- 21 -

ke