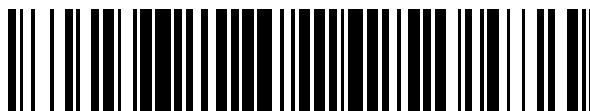


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 484**

51 Int. Cl.:
C22B 34/34 (2006.01)
C22B 34/36 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09738097 .6**
96 Fecha de presentación: **27.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268840**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Procedimiento de adsorción para la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de soluciones acuosas**

30 Prioridad:
30.04.2008 EP 08103792
31.07.2008 DE 102008040884

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.10.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Straße 1- 11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
DIETZ, Thomas y
SÜSS, Hans Ulrich

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 388 484 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de adsorción para la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de soluciones acuosas

5 El invento se refiere a un procedimiento para la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de soluciones acuosas, que es idóneo en particular para la recuperación de un molibdato o wolframato en el caso de la deslignificación de un material celulósico con peróxido de hidrógeno, catalizada con un molibdato o wolframato.

10 Usualmente el blanqueo de materiales celulósicos se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno en la región alcalina puesto que en la región ácida se forman a temperatura elevada unos radicales, que conducen a reacciones secundarias indeseadas, tales como la descomposición de una celulosa. Mediando utilización de un apropiado catalizador, sin embargo, una deslignificación y un blanqueo con peróxido de hidrógeno son posibles también en condiciones ácidas.

El documento de patente de los EE.UU. US 4.427.490 describe la deslignificación y el blanqueo de un material celulósico obtenido por el procedimiento Kraft con peróxido de hidrógeno en la región ácida, catalizadas/os por medio de wolframato de sodio o molibdato de sodio.

15 V. Kubelka describe en el *Journal of Pulp and Paper Science* [Revista de la ciencia de la pasta papelera y del papel], volumen 18, 1992, páginas J108-J114, un procedimiento para la deslignificación de un material celulósico con etapas para la deslignificación con oxígeno y para una deslignificación con peróxido de hidrógeno llevada a cabo entremedias, que se lleva a cabo a un valor del pH de 5 y con molibdato de sodio como catalizador. En el artículo se propone recuperar el molibdato de un modo conocido con ayuda de intercambiadores de aniones.

20 El documento de patente japonesa JP 11 130 762 describe la describe la recuperación de un wolframato a partir de una mezcla de reacción de la oxidación de anhídrido de ácido maleico con peróxido de hidrógeno acuoso, catalizada con un wolframato. La mezcla de reacción es conducida para esto a través de una resina de quelatación con sustituyentes de glucamina y la resina es lavada a continuación con ácido sulfúrico acuoso. Después de esto el wolframato es separado por lavado con una lejía de sosa acuosa a partir de la resina de quelatación. El documento de patente francesa, FR 2 320 946 describe para la misma mezcla de reacción la recuperación de un wolframato con una resina intercambiadora de aniones fuertemente básica.

25 El documento JP 2003048716 describe una recuperación de un molibdato mediante utilización de una resina intercambiadora de iones, quelatante.

30 El documento de patente checa CZ 279 703 describe un proceso de recuperación en múltiples etapas para un molibdato, en el que en primer lugar se adsorbe el molibdato junto a un intercambiador de iones de estireno y divinilbenceno fuertemente básico y en una última etapa se pone en libertad el molibdato con amoníaco acuoso.

En el documento de patente japonesa JP 06010089 B se propone para la recuperación de un molibdato una resina de quelatación, que contiene grupos ditiocarboxilo.

35 El documento de patente de la Unión Soviética SU 1 836 465 describe una recuperación de un molibdato mediante utilización de una resina orgánica intercambiadora de iones. En el caso del procedimiento descrito, para la consecución de pequeños contenidos de molibdato o wolframato se necesita una absorción de dos etapas.

40 La recuperación de un molibdato o wolframato con columnas de intercambiadores de iones, sin embargo, para un uso en el blanqueo de un material celulósico es demasiado costosa y antieconómica a causa de las etapas necesarias para enjuagar los intercambiadores de iones. Además, los productos de descomposición de la lignina, que resultan al efectuar la deslignificación de un material celulósico, son adsorbidos junto a las resinas intercambiadoras de iones utilizadas en el estado de la técnica, lo cual repercute desventajosamente sobre las propiedades de intercambio de iones de la resina intercambiadora de iones.

45 El documento de solicitud de patente alemana DE 44 46 122 A1 describe un procedimiento para la producción de un agente adsorbente para compuestos aniónicos, constituido sobre la base de un mineral arcilloso, por reacción del mineral arcilloso con un compuesto policatiónico, y la utilización del agente adsorbente para la inmovilización de molibdatos o wolframatos, que se presentan en mezclas de materiales sólidos minerales contaminados, tales como suelos o escombros.

El documento de solicitud de patente europea EP 765 842 A1 describe un procedimiento para la eliminación de cationes de metales pesados, tales como los de Pb^{2+} , Hg^{2+} o Ni^{2+} , a partir de soluciones acuosas, por absorción junto a una arcilla esmectítica modificada con radicales orgánicos.

El documento de patente rusa RU 2 172 356 describe la adsorción de un wolframato a partir de una solución acuosa en presencia de una bentonita, a unos valores del pH de menos que 7. Sin embargo, el documento no divulga cómo el wolframato adsorbido junto a una bentonita se puede recuperar de nuevo en forma de una solución acuosa.

5 R. C. Francis y colaboradores proponen en el Tagungsband der 93igsten Jahrestagung der PATPTAC 2007, páginas A261 - A268, en el caso de la deslignificación catalizada de un material celulósico, precipitar el catalizador de molibdato por adición del agente tensioactivo catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio y filtrar el compuesto complejo formado. El molibdato es recuperado a partir del compuesto complejo separado por filtración mediante disolución en una lejía de sosa (solución de hidróxido de sodio) y extracción del agente tensioactivo catiónico con un disolvente tal como p.ej. isobutanol. El procedimiento propuesto tiene, sin embargo, la desventaja de que el compuesto complejo
10 formado a partir del molibdato con el bromuro de cetiltrimetilamonio se puede filtrar solamente de mala manera y de que para la recuperación del molibdato es necesario el empleo de un disolvente orgánico adicional.

15 Sigue subsistiendo por lo tanto además una necesidad de un procedimiento que se pueda realizar de una manera sencilla, con el cual se pueda recuperar en un alto grado un molibdato o wolframato a partir de una solución acuosa, siendo apropiado el procedimiento para la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de las soluciones acuosas que resultan en el caso de la deslignificación de un material celulósico.

20 Se encontró por fin de un modo sorprendente que el problema planteado por esta misión se puede resolver mediante la utilización de un material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua. El material de soporte conforme al invento fija un molibdato o wolframato a partir de soluciones acuosas a un valor del pH situado en el intervalo entre 2 y 6 y pone en libertad el molibdato o respectivamente wolframato fijado a un valor del pH situado en el intervalo entre 6 y 14 de nuevo en una solución acuosa. El material de soporte conforme al invento se puede separar, además de ello, en ambos intervalos del pH de una manera sencilla por sedimentación, filtración o centrifugación de la solución acuosa.

Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de una solución acuosa, que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) poner en contacto una solución acuosa que contiene un molibdato o wolframato con un material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, a un valor del pH situado en el intervalo entre 2 y 6 mediando obtención de un material de soporte cargado con el molibdato o wolframato y de una solución acuosa empobrecida en cuanto al molibdato o wolframato,
- 30 b) separar el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato con respecto de la solución acuosa empobrecida en cuanto al molibdato o wolframato,
- c) poner en contacto el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato con una solución acuosa a un valor del pH situado en el intervalo entre 6 y 14 mediando obtención de un material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato y de una solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato, y
- 35 d) separar el material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato con respecto de la solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato.

Los conceptos de molibdato y wolframato abarcan conforme al invento tanto molibdatos y wolframatos mononucleares tales como, MoO_4^{2-} o WO_4^{2-} , como también molibdatos y wolframatos plurinucleares tales como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ o $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$, y molibdatos y wolframatos plurinucleares, que contienen heteroátomos tales como, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ o $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

40 En el caso del procedimiento conforme al invento, en la etapa a) la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene un molibdato o wolframato con el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, se efectúa a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 2 y 6, de manera preferida en el intervalo de 3 a 5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 3,5 a 4. El ajuste de un valor del pH en estos intervalos hace posible una recuperación casi completa del molibdato o wolframato a partir de la solución acuosa con un pequeño
45 consumo de agentes que regulan el valor del pH. Al realizar la puesta en contacto, el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, es distribuido de manera preferible en un dispositivo agitador o un dispositivo dispersador en la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato. La puesta en contacto puede efectuarse a una temperatura arbitraria, son apropiadas unas temperaturas comprendidas en el intervalo de 0 a 100 °C.

50 El material de soporte inorgánico cationizado, en la etapa a), al poner en contacto con la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato es empleado de manera preferida en una cantidad de 10 a 1.000 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de molibdeno o en una cantidad de 200 a 10.000 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de wolframio. Para la recuperación del molibdato se emplean de manera especialmente preferida de 50 a 500 y en particular de 100 a 300 partes en peso del material de soporte por cada

parte en peso de molibdeno. Para la recuperación del wolframato se emplean de manera especialmente preferida de 1.000 a 5.000 y en particular de 2.000 a 3.000 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de molibdeno.

5 En la etapa b) del procedimiento conforme al invento, el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato es separado de la solución acuosa que se ha empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato. La separación puede efectuarse con todos los procedimientos de separación de un material sólido y un material líquido que son conocidos para un experto en la especialidad, por ejemplo por sedimentación, filtración o centrifugación. El material de soporte cargado con el molibdato o wolframato, que se ha separado, se puede lavar adicionalmente con agua a un valor del pH comprendido entre 2 y 6, con el fin de disminuir la proporción de impurezas orgánicas adheridas a él.

10 En la etapa c) del procedimiento conforme al invento, el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato, separado en la etapa b), es puesto en contacto con una solución acuosa a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 6 y 14. En este intervalo de pH, el molibdato o wolframato se desprende de nuevo desde el soporte y se obtiene un material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato y una solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato. El valor del pH es escogido en tal caso de manera preferida en el intervalo de 8 a 12 y de manera especialmente preferida en el intervalo de 9 a 11. El ajuste de un valor del pH en estos intervalos hace posible un desprendimiento casi completo del molibdato o wolframato desde el soporte con un consumo pequeño de agentes que regulan el valor del pH. Al realizar la puesta en contacto, el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato es distribuido de manera preferida con un dispositivo agitador o dispersador en la solución acuosa. La puesta en contacto puede efectuarse a una temperatura arbitraria, son apropiadas unas temperaturas situadas en el intervalo de 0 a 100 °C.

25 En la etapa d) del procedimiento conforme al invento, el material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato es separado con respecto de la solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato. La separación puede efectuarse con todos los procedimientos de separación de un material sólido y un material líquido que son conocidos para un experto en la especialidad, por ejemplo, por sedimentación, filtración o centrifugación. El material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato, que ha sido separado, se puede lavar adicionalmente con una solución acuosa que tiene un valor del pH comprendido entre 6 y 14, con el fin de completar el desprendimiento del molibdato o wolframato desde el material de soporte. El líquido de lavado que resulta al lavar es reunido de manera preferida con la solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato.

30 El material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato, separado en la etapa d), puede ser empleado en la etapa a) del procedimiento, de nuevo para la recuperación del molibdato o wolframato.

35 En el procedimiento conforme al invento, para efectuar la separación se utiliza un material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua. Como material de soporte inorgánico cationizado son apropiados unos materiales de soporte inorgánicos, cuya superficie había sido modificada con grupos funcionales cargados positivamente. La modificación puede efectuarse por ejemplo por reacción de la superficie con unos reactivos, que anclan sobre la superficie por enlaces covalentes a un grupo funcional cargado positivamente. Unos apropiados materiales de soporte inorgánicos cationizados, insolubles en agua, con grupos funcionales cargados positivamente, anclados por enlaces covalentes, son por ejemplo unos ácidos silícicos precipitados o pirógenos, modificados con aminosilanos, que preferiblemente están cuaternizados adicionalmente junto al grupo amino. La modificación puede efectuarse alternativamente también por intercambio de iones de un material de soporte inorgánico cargado negativamente junto a la superficie, con una sal de amonio cuaternario. La sal de amonio cuaternario, utilizada para esto, tiene de manera preferida por lo menos un radical alquilo no polar con 6 a 24, de manera especialmente preferida con 12 a 22 átomos de carbono, con el fin de impedir un desprendimiento de los iones de amonio cuaternario desde el soporte en condiciones ácidas.

45 De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento, como material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, se utiliza un silicato estratificado, cationizado, de manera especialmente preferida un silicato estratificado intercambiado de iones con una sal de amonio cuaternario. Como silicatos estratificados son apropiados en este contexto caolines, esmectitas, illitas, bentonitas (montmorillonitas), hectoritas, pirofilitas, attapulgitas, sepiolitas y laponitas, de manera preferida bentonitas, hectoritas y attapulgitas intercambiadas de iones con una sal de amonio cuaternizada, de manera especialmente preferida con una bentonita intercambiada de iones con una sal de amonio cuaternario.

55 Las bentonitas, hectoritas y attapulgitas intercambiadas de iones con sales de amonio cuaternizadas son obtenibles comercialmente: bentonita con Quaternium-18 como Bentone 34 de Rheox Corp. y como Claytone 34, Claytone 40 y Claytone XL de Southern Clay; bentonita con estearalconio como Tixogel LG de United Catalysts, como Bentone SD-2 de Elementis Specialties y como Claytone AF y Claytone APA de Southern Clay; una mezcla de bentonitas con Quaternium-18 y con benzalconio como Claytone GR, Claytone HT y Claytone PS de Southern Clay; hectorita con Quaternium-18 como Bentone 38 de Rheox Corp.; hectorita con bencilamonio y sebo dihidrogenado como Bentone SD-3 de Rheox Corp.; hectorita con estearalconio como Bentone 27 de Rheox Corp.; así como attapulgita cationizada como Vístrol 1265 de Cimbar. Estos silicatos estratificados intercambiados de iones se pueden emplear

en el procedimiento conforme al invento tanto en forma de polvos como también en forma de dispersiones en un aceite o en un disolvente orgánico, obtenibles en el comercio.

5 Junto a las bentonitas, hectoritas y attapulgitas intercambiadas de iones, con iones de tetraalquil-amonio, usuales en el comercio, se pueden emplear también los correspondientes materiales intercambiados de iones con ésteres de ácidos grasos de alcanolaminas cuaternizadas, en particular con mono- y di-ésteres de ácidos grasos de dimetil-dietanol-amonio así como una bentonita intercambiada de iones con mono-, di- y tri-ésteres de ácidos grasos con metil-trietanol-amonio. De manera preferida se utilizan en tales casos unos ésteres correspondientes con ácidos grasos saturados, en particular ácidos grasos saturados con 12 a 18 átomos de carbono.

10 En una forma preferida de realización del procedimiento del invento, el material de soporte inorgánico cationizado insoluble en agua es dispuesto en un lecho sólido. Las etapas a) y b) del procedimiento se efectúan entonces haciendo pasar la solución acuosa que contiene un molibdato o wolframato a través de un lecho sólido, que contiene el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua. Ya al conducir la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato a través del lecho sólido, el molibdato o wolframato contenido en la solución es fijado al material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y la solución acuosa que abandona el lecho sólido está empobrecida en cuanto al molibdato o wolframato. Después de la carga del material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, dispuesto en el lecho sólido, las etapas c) y d) del procedimiento se llevan a cabo conduciendo una solución acuosa, que tiene un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 6 y 14, a través del lecho sólido cargado con el molibdato o wolframato en las etapas a) y b). La solución acuosa que abandona en tal caso el lecho sólido, contiene la mayor parte del molibdato o wolframato fijado en la etapa a) al material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y el lecho sólido, después de la realización de estas etapas, se puede emplear de nuevo para la recuperación del molibdato o wolframato en las etapas a) y b).

La conducción de la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato a través del lecho sólido se termina de manera preferida antes de que el contenido del molibdato o wolframato en la solución acuosa que abandona el lecho sólido suba por encima del contenido residual deseado.

25 De manera preferida, el lecho sólido contiene, adicionalmente al material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, todavía un material de relleno insoluble en agua destinado a la elevación de la porosidad del lecho sólido. Como materiales de relleno insolubles en agua son apropiados unos agentes auxiliares de filtración conocidos a partir del estado de la técnica, que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, sintética o natural. Un apropiado agente auxiliar de filtración inorgánico es, por ejemplo, el gel de sílice obtenible bajo el nombre comercial Celite 503 de la entidad Merck. Un apropiado agente auxiliar de filtración orgánico natural es, por ejemplo, una celulosa, que es obtenible bajo el nombre comercial Jelucel HM 200 de la entidad Jelu. También se pueden utilizar como el material de relleno insoluble en agua unos polímeros sintéticos, a base de los cuales se componen las esterillas de tamizado y deshidratación en las prensas de lavado de máquinas para material celulósico y papel. De manera especialmente preferida, se utiliza una celulosa como el material de relleno insoluble en agua. El lecho sólido contiene el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y el material de relleno insoluble en agua, de manera preferida, en una relación ponderal de 10:1 a 1:100. De manera especialmente preferida, el lecho sólido contiene una composición, que a su vez contiene un material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y una celulosa en una relación ponderal de 10:1 a 1:100, en particular de 10:1 a 1:10. Mediante la utilización de un material de relleno adicional se puede mejorar el grado de carga con un molibdato o wolframato del material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua. Además de esto, se puede disminuir la pérdida de presión al conducir las soluciones acuosas a través del lecho sólido y el procedimiento se puede llevar a cabo con mayor rapidez, así como se pueden evitar perturbaciones causadas por un taponamiento del lecho sólido mediante impurezas.

45 De manera preferida, se utilizan por lo menos dos lechos sólidos conectados en paralelo, en los cuales se llevan a cabo alternativamente las etapas a) y b) y las etapas c) y d), es decir que en un primer lecho sólido se efectúa en las etapas a) y b) la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de una solución acuosa, mientras que en un segundo lecho sólido conectado en paralelo, ya cargado con el molibdato o wolframato, en las etapas c) y d) se desprende de nuevo el molibdato o wolframato desde el soporte. En una forma de realización especialmente preferida, se conmuta luego entre los lechos sólidos dispuestos en paralelo, de manera tal que la conducción de la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato a través de un lecho sólido se efectúa de una manera continua.

55 Es objeto del invento además un procedimiento para la recuperación de un molibdato o wolframato en el caso de la deslignificación de un material celulósico, en el que el material celulósico es hecho reaccionar en una mezcla acuosa que contiene de 0,1 a 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y de 10 a 1.000 ppm de molibdeno en forma del molibdato o de 200 a 10.000 ppm de wolframio en forma del wolframato, en cada caso referido a la masa de material celulósico seco, a una temperatura de 30 a 100 °C y a un valor del pH situado en el intervalo de 1 a 7, y el material celulósico se separa con respecto de la solución acuosa, a partir de la solución acuosa resultante se recupera el molibdato o wolframato con las etapas antes mencionadas y la solución acuosa cargada con el molibdato o

wolframato, resultante en la última etapa, se devuelve a la deslignificación del material celulósico con peróxido de hidrógeno.

Al realizar la deslignificación de un material celulósico mediante adición de un molibdato o wolframato como catalizador, se emplea de 0,1 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,5 a 4 % en peso, y de manera especialmente preferida de 1 a 3 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa de un material celulósico seco. En el caso de la utilización de un molibdato como catalizador, el molibdato se emplea en una cantidad de 10 a 1.000 ppm, de manera preferida de 100 a 700 ppm y de manera especialmente preferida de 200 a 600 ppm de molibdeno, referidas a la masa del material celulósico seco. En el caso de la utilización de un wolframato como catalizador, el wolframato se emplea en una cantidad de 200 a 10.000 ppm, de manera preferida de 500 a 5.000 ppm y de manera especialmente preferida de 1.500 a 3.000 ppm, referidas a la masa del material celulósico seco. Mediante la elección de las cantidades de peróxido de hidrógeno y del molibdato o wolframato en estos intervalos se consiguen una deslignificación y un blanqueo eficaces del material celulósico y se obtiene un material celulósico con una tendencia disminuida al amarilleamiento.

La deslignificación de un material celulósico mediante adición de un molibdato o wolframato como catalizador se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 100 °C, de manera preferida de 60 a 95 °C y de manera especialmente preferida de 75 a 95 °C, escogiéndose el valor del pH en el intervalo de 1 a 7, de manera preferida de 2 a 6 y de manera especialmente preferida de 2,5 a 5,5. La elección de las condiciones de reacción da lugar a una deslignificación y a un blanqueo rápidos/os y eficaces del material sólido. Además de ello, la deslignificación, mediante adición de un molibdato o wolframato en el caso de estas condiciones de reacción se puede combinar, con solamente un pequeño consumo de energía y/o de agentes químicos para el ajuste de la temperatura y/o del valor del pH, con otras etapas de procedimiento para la deslignificación y/o el blanqueo.

Los siguientes Ejemplos ilustran el procedimiento reivindicado, sin limitar no obstante el objeto del invento.

Ejemplos:

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

25 Deslignificación de un material celulósico con peróxido de hidrógeno sin la adición de molibdato

761 g de un material celulósico de eucalipto, que corresponden a 200 g de material celulósico absolutamente seco, con un índice kappa de 10,3, un contenido de blancura de 57,0 % ISO y un valor de amarillo de 22,1, se llevaron con agua y 1,0 % en peso de peróxido de hidrógeno (referido al material celulósico absolutamente seco) a una densidad de material de 10 % en peso, y el valor del pH se ajustó con ácido sulfúrico a un pH de 2,7. La mezcla se calentó a 90 °C dentro de una bolsa de material plástico en el baño de agua durante 120 min. Después de esto se añadió agua, de manera tal que se obtuvo una suspensión con una densidad del material de 2 % en peso, y el material celulósico se separó por filtración a través de un filtro de succión con un papel de filtro. El material celulósico tratado tenía un índice kappa 5,4, un contenido de blancura de 60,2 % ISO y un valor de amarillo de 22,6. El material filtrado obtenido tenía un valor del pH de 3,0. A partir del contenido de peróxido residual del material filtrado se estableció un grado de conversión de peróxido de hidrógeno de 59 %.

Ejemplo 2

Deslignificación de un material celulósico con peróxido de hidrógeno y Recuperación de un molibdato con un silicato estratificado cationizado

Se repitió el Ejemplo 1, pero a la mezcla de un material celulósico, agua y peróxido de hidrógeno se le añadió, antes del calentamiento adicionalmente molibdato de sodio en una cantidad de 500 ppm de molibdeno, referidas a un material celulósico absolutamente seco. El material celulósico tratado tenía un índice kappa de 3,5, un contenido de blancura de 61,5 % ISO y un valor de amarillo de 19,8. El material filtrado obtenido tenía un valor del pH de 3,0. A partir del contenido de peróxido residual del material filtrado se estableció un grado de conversión del peróxido de hidrógeno de 79 %. El material filtrado contenía 9,8 ppm de molibdeno, lo cual correspondía a un 98 % de la cantidad empleada.

El valor del pH del material filtrado fue ajustado a un pH de 3,7 con una lejía de sosa al 10 % en peso. Después de esto se añadió 0,2 % en peso (referido al peso del material filtrado) de la bentonita modificada catiónicamente BENTONE® SD-2 (de Elementis Specialties) y se dispersó con un dispositivo agitador dispersador provisto de un disco perforado (Pendraulik modelo LD50) con un número de revoluciones de aproximadamente 1.000 min^{-1} durante 15 min. El valor del pH fue ajustado de nuevo con la lejía de sosa al 10 % en peso a un pH de 3,7 y la dispersión se separó por filtración a través de un filtro de succión con un papel de filtro. El contenido de molibdeno en el material filtrado fue de 0,46 ppm, lo cual corresponde a una separación del molibdeno de 95 % por medio de la bentonita.

La torta de filtro con bentonita se succionó hasta sequedad y se agitó en un agua, cuyo valor del pH se había ajustado a un pH de 10 con una lejía de sosa al 10% en peso, en el caso de una densidad del material sólido de 5 %

5 con un dispositivo agitador magnético durante 30 min a 50 °C. El valor del pH se ajustó de nuevo con una lejía de sosa al 10 % en peso a un pH de 10, la mezcla se separó por filtración a través de un filtro de succión con un papel de filtro y la torta de filtro se lavó dos veces en cada caso con 20 % del volumen del material filtrado de un agua caliente a 50 °C ajustada a un pH de 10 con lejía de sosa. El material filtrado obtenido en tal caso contenía 91 % de la cantidad del molibdato empleada para el tratamiento del material celulósico.

Ejemplo 3

Deslignificación de un material celulósico mediando utilización de un molibdato recuperado

10 El Ejemplo 2 se repitió con una cantidad de 228 g de un material celulósico de eucalipto, correspondiente a 60 g de un material absolutamente seco. Para la producción de la mezcla a base de un material celulósico, peróxido de hidrógeno y un molibdato, sin embargo, en vez del molibdato de sodio se empleó el material filtrado obtenido al final del Ejemplo 2. En vez de la bentonita BENTONE® SD-2 fresca recientemente aportada, se utilizó la cantidad correspondiente de la torta de filtro con bentonita obtenida al final del Ejemplo 2.

15 El material celulósico tratado tenía un índice kappa de 2,9, un contenido de blancura de 62,2 % ISO y un valor de amarillo de 19,1. El material filtrado, obtenido después del tratamiento del material celulósico, tenía un valor del pH de 3,0. A partir del contenido de peróxido residual del material filtrado se estableció un grado de conversión de hidrógeno de 81 %. El material filtrado contenía 9,8 ppm de molibdeno, lo cual correspondía a un 98 % de la cantidad empleada. Después del tratamiento del material filtrado con la bentonita a un pH de 3,7, el contenido de molibdeno en el material filtrado era de 0,54 ppm, lo cual corresponde a una separación de molibdeno de 94 % a través de la bentonita. El material filtrado obtenido en el subsiguiente tratamiento de la bentonita con un agua de pH 20 10, contenía un 90 % de la cantidad de molibdato empleada para el tratamiento del material celulósico.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Deslignificación de un material celulósico con peróxido de hidrógeno y Recuperación de un molibdato con una resina intercambiadora de iones

25 El Ejemplo 2 se repitió con un material celulósico de eucalipto con un índice kappa de 12,0, un contenido de blancura de 52,3 % ISO y un valor de amarillo de 29,9. El material filtrado, obtenido al realizar la deslignificación del material celulósico, contenía 8,2 ppm de molibdeno. Para la recuperación del molibdato, en vez del silicato estratificado catiónico se añadió la misma cantidad de la resina intercambiadora de aniones DOWEX M-43 y en vez del dispositivo agitador dispersador se agitó durante 60 min con un dispositivo agitador magnético. El contenido de molibdeno en el material filtrado de la Recuperación de un molibdato era de 2,0 ppm, lo cual corresponde a una separación de molibdeno de 76 % por medio de la resina intercambiadora de aniones.

35 El Ejemplo 4 muestra, en la comparación con el Ejemplo 2, que la separación del molibdato a partir del material filtrado de la deslignificación de un material celulósico con el silicato estratificado cationizado es más completa que con la resina intercambiadora de aniones.

Ejemplo 5

Recuperación de un molibdato con silicatos estratificados diferentes

40 Unas soluciones acuosas de molibdato de sodio con un contenido de 30 ppm de molibdeno, que se habían ajustado a un pH de 3,7 con ácido sulfúrico, se reunieron en cada caso con 0,2 % en peso (referido al peso de la solución) de un silicato estratificado y se dispersaron con un dispositivo agitador dispersador provisto de un disco perforado (Pendraulik modelo LD50) con un número de revoluciones de aproximadamente 1.000 min^{-1} por 15 minutos. El valor del pH fue ajustado de nuevo a un pH de 3,7 con una lejía de sosa al 10 % en peso y la dispersión se separó por filtración a través de un filtro de succión con un papel de filtro. En el caso del silicato estratificado Syntal® 696 se tuvo que ajustar el valor del pH mediante una adición de ácido sulfúrico. La Tabla 1 muestra los silicatos 45 estratificados investigados, el contenido de molibdeno del material filtrado y la filtrabilidad del silicato estratificado cargado con el molibdato.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que con el silicato estratificado cationizado se puede recuperar el molibdato de manera más completa y, a causa de la filtrabilidad mejorada, de una manera más sencilla que con un silicato estratificado no cationizado.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Recuperación de un molibdato con diferentes resinas intercambiadoras de iones

55 El Ejemplo 5 se repitió, pero en vez de un silicato estratificado se utilizó una resina intercambiadora de iones y en vez del dispositivo agitador dispersador se utilizó un dispositivo agitador magnético. La Tabla 2 muestra las resinas intercambiadoras de iones investigadas, el contenido de molibdeno en el material filtrado y la filtrabilidad de la resina intercambiadora de iones cargada con el molibdato.

Los resultados de la Tabla 2 muestran, en comparación con los resultados de la Tabla 1, que con el silicato estratificado cationizado se puede recuperar el molibdato de una manera más completa que con una resina intercambiadora de iones.

Tabla 1**5 Recuperación de un molibdato con diferentes silicatos estratificados**

Silicato estratificado	Contenido de molibdeno en el material filtrado en ppm	Filtrabilidad
BENTONE® SD-2 (bentonita cationizada, de Elementis Specialties)	menor que 1	fácilmente filtrable
EX M 1694 * (bentonita de Ca, activada con un ácido, de Süd-Chemie)	24	fácilmente filtrable
BENTONE® HC * (hectorita purificada, de Elementis Specialties)	no determinada	no filtrable
Syntal® 696 * (carbonato de Mg-Al básico, de Süd-Chemie)	5,6	mal filtrable

* no es de acuerdo con el invento

Tabla 2**10 Recuperación de un molibdato con diferentes resinas intercambiadoras de iones**

Resina intercambiadora de iones	Contenido de molibdeno en el material filtrado en ppm	Filtrabilidad
DOWEX® M-43 (resina intercambiadora de iones débilmente básica, de Dow Chemical)	7,9	fácilmente filtrable
DOWEX® PSR-3 (resina intercambiadora de aniones fuertemente básica, de Dow Chemical)	14,6	fácilmente filtrable
DOWEX® NSR-1 (resina intercambiadora de iones fuertemente básica, de Dow Chemical)	13,4	fácilmente filtrable
DOWEX® MARA MSA (resina intercambiadora de aniones fuertemente básica, de Dow Chemical)	13,9	fácilmente filtrable

Ejemplo 7**Recuperación de un molibdato con un lecho sólido a base de una bentonita cationizada**

15 2 g de la bentonita modificada catiónicamente BENTONE® SD-2 (de Elementis Specialties) se suspendieron en 40 ml de agua y se filtraron con succión a través de un filtro de succión que tenía un diámetro de 4,5 cm y de un papel de filtro que tenía un tamaño de poros de 12-25 µm. La torta de filtro obtenida, con una altura de aproximadamente 5 mm, se empleó como un lecho sólido para la recuperación de un molibdato. Para esto, a la temperatura ambiente, 500 ml de una solución obtenida al realizar la deslignificación de un material celulósico, que contenía un silicomolibdato en una cantidad de 12,9 ppm de Mo, se succionó en porciones cada una de 100 ml a través de la

20 torta de filtro y a continuación se determinó la concentración de Mo con unas barritas de ensayo Merckoquant® para el ensayo de molibdeno en las porciones obtenidas. Las dos primeras porciones contenían el molibdato en una cantidad menor que 1 ppm de Mo, las otras dos porciones lo contenían en una cantidad menor que 5 ppm de Mo y tan sólo la última porción contenía el molibdato en una cantidad de más que 5 ppm de Mo. A través de la torta de

25 filtro se succionaron a continuación tres veces en cada caso 20 ml de una lejía de sosa al 0,5 % y los materiales filtrados obtenidos en este caso se reunieron. Los materiales filtrados reunidos contenían el molibdato en una cantidad de más que 50 ppm de Mo, es decir más que un 65 % del molibdeno que estaba contenido en la solución obtenida al realizar la deslignificación de un material celulósico.

Ejemplo 8**30 Recuperación de un molibdato con un lecho sólido a base de una bentonita cationizada y de un material de relleno**

El Ejemplo 7 se repitió con la diferencia de que para la producción del lecho sólido se filtraron con succión primeramente una suspensión de 1,27 g de Celite® 503 (de Merck) en 10 ml de agua y a continuación una suspensión de 2 g de Celite® 503 y de 2 g de BENTONE® SD-2 en 40 ml de agua a través del mismo filtro de succión. Se consiguió la misma recuperación del molibdato.

35

Ejemplo 9**Recuperación de un molibdato con un lecho sólido a base de una bentonita cationizada y de un material de relleno**

5 Se repitió el Ejemplo 7, con la diferencia de que para la producción del lecho sólido se filtró con succión una suspensión de 1 g de material celulósico de haya obtenido por el procedimiento al sulfito, 1 g de Celite® 503 y 2 g de BENTONE® SD-2 en 80 ml de agua a través del filtro de succión y de que se utilizaron tres veces en cada caso 50 ml de una lejía de sosa al 0,5 % en vez de tres veces en cada caso 20 ml de la lejía de sosa al 0,5 % en peso. Se consiguió la misma recuperación del molibdato.

Ejemplo 10**10 Recuperación de un molibdato con un lecho sólido a base de una bentonita cationizada y de un material celulósico**

15 10 g de un material celulósico de haya obtenido por el procedimiento al sulfito y 5 g de la bentonita modificada catiónicamente BENTONE® SD-2 (de Elementis Specialties) se dispersaron en 500 ml de agua con un dispositivo agitador dispersador provisto de un disco perforado (Pendraulik modelo LD50) con un número de revoluciones de aproximadamente 1.500 min^{-1} durante 1 min y la dispersión obtenida se filtró con succión a través de un filtro de succión que tenía un diámetro de 7 cm y de un filtro de papel que tenía un tamaño de poros de 12-25 μm . La torta de filtro obtenida se empleó como un lecho sólido para la recuperación del molibdato. Para esto, a la temperatura ambiente, 1.200 ml de una solución obtenida al realizar la deslignificación de un material celulósico, que contenía un silicomolibdato en una cantidad de 12,9 ppm de Mo, se succionaron en porciones cada una de 100 ml a través de la
20 torta de filtro y a continuación se determinó la concentración de Mo con unas barritas de ensayo Merckoquant® para el ensayo de molibdeno en las porciones obtenidas. Las primeras 7 porciones contenían el molibdato en una cantidad de menos que 1 ppm de Mo, las otras 4 porciones lo contenían en una cantidad de menos que 5 ppm de Mo y tan sólo la última porción contenía el molibdato en una cantidad de más que 5 ppm de Mo. A través de la torta de filtro se succionaron a continuación tres veces en cada caso 50 ml de una lejía de sosa al 0,5 % en peso y
25 después de ello 50 ml de agua y los materiales filtrados obtenidos en tal caso se reunieron. Los materiales filtrados reunidos contenían el molibdato en una cantidad de más que 50 ppm de Mo, es decir más que un 75 % del molibdeno que estaba contenido en la solución obtenida al efectuar la deslignificación de un material celulósico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de un molibdato o wolframato a partir de una solución acuosa, que comprende las etapas de

- 5 a) poner en contacto una solución acuosa que contiene un molibdato o wolframato con un material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, a un valor del pH situado en el intervalo entre 2 y 6 mediando obtención de un material de soporte cargado con el molibdato o wolframato y una solución acuosa empobrecida en cuanto al molibdato o wolframato,
- b) separar el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato con respecto de la solución acuosa empobrecida en cuanto al molibdato o wolframato,
- 10 c) poner en contacto el material de soporte cargado con el molibdato o wolframato con una solución acuosa a un valor del pH situado en el intervalo entre 6 y 14 mediando obtención de un material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato y una solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato, y
- 15 d) separar el material de soporte empobrecido en cuanto al molibdato o wolframato con respecto de la solución acuosa cargada con el molibdato o wolframato,

siendo el material de soporte inorgánico cationizado una bentonita, hectorita o attapulgita intercambiada de iones con iones de tetraalquil-amonio o ésteres de ácidos grasos de alcanolaminas cuaternizadas.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

20 en la etapa a) el valor del pH está situado en el intervalo de 3 a 5 y de manera preferida en el intervalo de 3,5 a 4.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque

en la etapa c) el valor del pH está situado en el intervalo de 8 a 12 y de manera preferida en el intervalo de 9 a 11.

25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque

el material de soporte inorgánico cationizado es una bentonita intercambiada de iones con iones de tetraalquil-amonio o ésteres de ácidos grasos de alcanolaminas cuaternizadas.

30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque

35 el material de soporte inorgánico cationizado, al ponerse en contacto con una solución acuosa que contiene un molibdato o wolframato se emplea en una cantidad de 10 a 1.000 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de molibdeno o en una cantidad de 200 a 10.000 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de wolframio.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque

40 el material de soporte inorgánico cationizado se emplea en una cantidad de 50 a 500, de manera preferida de 100 a 300 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de molibdeno.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque

45 el material de soporte inorgánico cationizado se emplea en una cantidad de 1.000 a 5.000, de manera preferida de 2.000 a 3.000 partes en peso del material de soporte por cada parte en peso de wolframio.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque

50 las etapas a) y b) se llevan a cabo conduciendo la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato a través de un lecho sólido, que contiene el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y las etapas c) y d) se llevan a cabo conduciendo una solución acuosa con un valor del pH situado en el intervalo entre 6 y 14 a través del lecho sólido cargado con el molibdato o wolframato en las etapas a) y b).

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque

55 el lecho sólido contiene, adicionalmente al material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, un material de relleno insoluble en agua.

- 5 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9,
caracterizado porque
se utiliza una celulosa como el material de relleno insoluble en agua.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10,
caracterizado porque
el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y el material de relleno insoluble en agua se utilizan
en una relación ponderal de 10:1 a 1:100.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 hasta 11,
caracterizado porque
se utilizan por lo menos dos lechos sólidos conectados en paralelo, en los cuales se llevan a cabo de una manera
alternativa las etapas a) y b) y las etapas c) y d).
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12,
caracterizado porque
la conducción de la solución acuosa que contiene el molibdato o wolframato a través de un lecho sólido se efectúa
de una manera continua mediante conmutación entre lechos sólidos conectados en paralelo.
- 25 14. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
en una etapa adicional se hace reaccionar un material celulósico en una mezcla acuosa que contiene de 0,1 a 5 %
en peso de peróxido de hidrógeno y de 10 a 1.000 ppm de molibdeno en forma de un molibdato o de 200 a 10.000
ppm de wolframio en forma de un wolframato, en cada caso referido a la masa del material celulósico seco, a una
temperatura de 30 a 100 °C y a un valor del pH comprendido en el intervalo de 1 a 7, el material celulósico se separa
con respecto de la mezcla acuosa, la solución acuosa resultante en este caso se pone en contacto en la etapa a)
con el material de soporte inorgánico cationizado, insoluble en agua, y la solución acuosa cargada con el molibdato
o wolframato, separada en la etapa d), se devuelve a la etapa de la reacción del material celulósico con peróxido de
30 hidrógeno.
- 35 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14,
caracterizado porque
en el caso de la reacción del material celulósico, la mezcla acuosa contiene de 0,5 a 4 % en peso, de manera
preferida de 1 a 3 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa del material celulósico seco.
- 40 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15,
caracterizado porque
en el caso de la reacción del material celulósico, la mezcla acuosa contiene de 100 a 700 ppm, de manera preferida
de 200 a 600 ppm de molibdeno, referidas a la masa del material celulósico seco, en forma de un molibdato.
- 45 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15,
caracterizado porque
en el caso de la reacción del material celulósico, la mezcla acuosa contiene de 500 a 5.000 ppm, de manera
preferida de 1.500 a 3.000 ppm de wolframio, referido a la masa del material celulósico seco, en forma de un
wolframato.
- 50 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 hasta 17,
caracterizado porque
la reacción del material celulósico se efectúa a una temperatura de 60 a 95 °C, de manera preferida de 75 a 95 °C.
19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 hasta 18,
caracterizado porque
la reacción del material celulósico se efectúa a un valor del pH de 2 a 6, de manera preferida de 2,5 a 5,5.