(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 554 131**

(51) Int. CI.:

B03D 1/01 (2006.01)
B03D 1/004 (2006.01)
B03D 103/04 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2012 E 12715891 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2696986**

(54) Título: **Compuestos de diamina y su uso para flotación inversa por espuma de silicato procedente de mena de hierro**

(30) Prioridad:

13.04.2011 US 201161474759 P
13.04.2011 EP 11162203

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

BITTNER, CHRISTIAN;
NIEBERLE, JÖRG;
VACANO, BERNHARD, ULRICH, VON;
BERGER, ALEXSANDRO;
BÖHN, ROLAND y
OETTER, GÜNTER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Compuestos de diamina y su uso para flotación inversa por espuma de silicato procedente de mena de hierro

La presente invención se refiere a un procedimiento para enriquecer un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato llevando a cabo un procedimiento de flotación inversa de mena usando alquilamidoéter-diaminas. La invención también se refiere a alquilamidoéter-diaminas novedosas y a formulaciones que contienen las mismas.

La retirada de SiO_2 de diferentes menas mediante flotación por espuma y aminas hidrófobas es un procedimiento bien conocido y se describe, por ejemplo, en S. R. Rao en Surface Chemistry Of Froth Flotation, volúmenes 1 y 2, 2ª edición, Kluwer Academic / Plenum Publishers, Nueva York 2004. El silicato cargado negativamente puede hidrofobizarse usando aminas adecuadas. La inyección de aire en una celda de conduce a la formación de burbujas de gas hidrófobo, que pueden transportar la partícula de silicato hidrofobizado hasta la parte superior de la celda de flotación. En la parte superior una espuma, que puede estabilizarse mediante un espumante adecuado, recoge las partículas de silicato. Finalmente, la espuma se retirará de la superficie y el mineral enriquecido se deja en el fondo de la celda de flotación.

En el caso de mena de hierro, es necesario material puro para producir acero de alta calidad. Por tanto, el mineral de hierro puede enriquecerse a partir de una mena de hierro que contiene silicato mediante flotación inversa. Esta clase de espuma se lleva a cabo en presencia de un agente depresor para el mineral de hierro y agente colector, que puede contener aminas hidrófobas, por ejemplo alquil éter-aminas y/o alquil éter-diaminas.

En el documento US2629494 (Attapulgus Minerals + Chemicals Corp., fecha de publicación del 24 de febrero de 1953) se describen aminas hidrófobas protonadas como acetato de tetradecilamina para retirar silicato de óxido de hierro en presencia de almidón como agente depresor.

Los documentos GB578694, US2569417 y también el documento US 3363758 (Ashland Oil and Refining Company, fecha de publicación del 16 de enero de 1968) se refieren a un procedimiento de flotación por espuma para separar sílice de una mena empleando una éter-diamina alifática dispersable en agua de fórmula R-$OCH_2CH(R")CH_2NHCH_2CH(R")CH_2$-$NH_2$, en la que R es un radical alifático que tiene entre uno y 13 átomos de carbono y R" es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

En el documento CA1100239 (Akzona, Inc., fecha de publicación del 28 de abril de 1981) se describieron alquil éter-diaminas de la estructura alcoxil-$CH_2CH_2CH_2$-NH-$CH_2CH_2CH_2$-NH_2 para la retirada de silicato de mena de hierro. La unidad de alcoxilo debe contener de 6 a 22 átomos de carbono y podría ser lineal o ramificada. La desventaja de restos alcoxilo lineales es que el colector empieza a cristalizar con el tiempo. Sería necesario disolvente adicional o una unidad de calentamiento para permitir una dosificación de líquido.

Exxon Research and Engineering Co describió en el documento US4319987 (fecha de publicación del 16 de marzo de 1982) el uso de alcoxi-$CH_2CH_2CH_2$-NH_2 para la retirada de silicato de mena de hierro. La unidad de alcoxilo debe contener 8-10 átomos de carbono y debe ser ramificada.

El documento US 4422928 (Exxon Research and Engineering, fecha de publicación del 27 de diciembre de 1983) revela un procedimiento de flotación por espuma para separar sílice de mena de hierro empleando una éter-amina alifática líquida de fórmula R-O-(R^1-O)$_z$-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2, en la que R es un radical ramificado de metilo alifático que tiene nueve átomos de carbono, R^1 es etilo o propilo y z es un número entero de desde cero hasta 10.

En el documento US6076682 (AKZO NOBEL NV, fecha de publicación del 20 de junio de 2000) se describieron combinaciones de éter-aminas y éter-poliaminas para flotación inversa de mena de hierro. Se preferían especialmente estructuras alcoxi-$CH_2CH_2CH_2$-NH_2, consistiendo el alcoxilo en de 8 a 12 átomos de carbono y alcoxi-$CH_2CH_2CH_2$-NH-$CH_2CH_2CH_2$-NH_2, consistiendo el alcoxilo en de 8 a 14 átomos de carbono.

El documento WO 2008/077849 (AKZO NOBEL NV, fecha de publicación del 3 de julio de 2008) describe una composición colectora para su uso en el enriquecimiento de un mineral de hierro a partir de un silicato que contiene hierro o que contiene silicatos gruesos que tiene un valor de K_{80} de al menos 110 µm mediante flotación inversa de la mena. La composición contiene una mezcla de al menos una diamina de fórmula R^1O-A-NH(CH_2)$_n$$NH_2$, en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado que de 12 a 15 átomos de carbono, A es un grupo -CH_2CHXCH_2-, en el que X es hidrógeno o un grupo hidroxilo; al menos una amina de fórmula R^2(O-A)$_x$-NH_2, en la que R^2 es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado con de 12 a 24 átomos de carbono, x = 0 ó 1, y A es tal como se definió anteriormente; y al menos una diamina de fórmula R^3(O-A)$_y$-NH(CH_2)$_n$$NH_2$, en la que R^3 es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado con de 16 a 24 átomos de carbono, y = 0 ó 1, y A es tal como se definió anteriormente. Está incluido en las listas de posibles grupos para cada uno de R^1 y R^2 alquilo C13 ramificado con metilo (isotridecilo).

A pesar de un número significativo de estructuras propuestas en flotación inversa de mena de hierro, son necesarios compuestos más selectivos porque la calidad de mena ha ido disminuyendo. Con un mayor contenido de SiO_2 en la mena, es más difícil una retirada selectiva de silicato que en el pasado con menas de mayor calidad. La pérdida de mena de hierro en el procedimiento de flotación debe evitarse y debe disminuirse el contenido de silicato hasta un nivel muy bajo especialmente para procedimientos de reducción directa (pellets de DRI). Por tanto, es un objetivo de la presente invención encontrar colectores que sean útiles para enriquecer un mineral de hierro que logren este objetivo, especialmente para menas de hierro difíciles que contienen un alto contenido de silicato). Sería deseable proporcionar colectores de flotación adecuados y procedimientos de retirada selectiva de silicato de mena de hierro que superen las desventajas mencionadas anteriormente. Además, sería deseable proporcionar colectores de flotación que puedan emplearse de manera conveniente en procedimientos de flotación. Se desea particularmente que tales colectores de flotación estén en forma líquida.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para enriquecer un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato mediante flotación inversa, que comprende añadir un colector o una composición de colector que comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2 \qquad (Ia);$$

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2H^+ Y^- \qquad (Ib);$$

en las que X es un grupo alquileno alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Z es un grupo alquileno alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Y^- es un anión; y

R es un resto hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o aromático que tiene entre 7 y 23 átomos de carbono.

Los grupos alquileno alifáticos X y Z pueden ser cada uno independientemente lineales o ramificados cuando contienen de 3 a 6 átomos de carbono.

En el procedimiento, se ha encontrado que estos compuestos presentan una retirada selectiva mejorada de silicato de la mena de hierro preparada con alquil éter-aminas o alquil éter-diaminas disponibles comercialmente u otras conocidas. Tales productos conocidos dan como resultado un alto contenido residual de silicato y/o la pérdida de hierro en la provisión del mineral de hierro enriquecido.

Según la presente invención, cualquiera de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) proporciona resultados mejorados en el enriquecimiento del material de hierro. Puede darse preferencia a usar una combinación de estos compuestos. Por ejemplo, puede usarse un compuesto de alquil éter-amina (Ia) en combinación con un compuesto de alquil éter-amina protonado (Ib). Por tanto estos compuestos o combinaciones de los mismos usados en el procedimiento según la presente invención muestran una retirada selectiva de silicato mucho mejor en comparación con las alquil éter-aminas o alquil éter-diaminas disponibles comercialmente u otras conocidas.

En una forma preferida, X es un grupo alquileno alifático que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono y especialmente tres átomos de carbono. Se prefiere particularmente que el grupo alquileno tenga la estructura $-CH_2CH_2CH_2-$.

De manera similar, en una forma preferida, Z es un grupo alquileno alifático que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono y especialmente dos átomos de carbono. Se prefiere particularmente que el grupo alquileno tenga la estructura $-CH_2CH_2-$.

El anión Y^- puede ser cualquier anión adecuado incluyendo un carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, fosfato etc. Preferiblemente el anión es un carboxilato, particularmente un carboxilato alifático u olefínico de entre 1 y 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, el carboxilato es un carboxilato alifático de entre 1 y 3 átomos de carbono tales como HCO_2^-, $CH_3CO_2^-$, $CH_3CH_2CO_2^-$. Se prefiere especialmente $CH_3CO_2^-$.

El grupo R de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) es un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o aromático con entre 7 y 23 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo contiene entre 11 y 21 átomos de carbono, y más preferiblemente entre 12 y 20 átomos de carbono, por ejemplo entre 13 y 19 átomos de carbono, tal como 14, 15 16, 17 o 18 átomos de carbono. Se prefiere que el grupo hidrocarbilo sea alifático. También se prefiere que el hidrocarbilo sea insaturado. Los compuestos particularmente preferidos incluyen compuestos en los que el grupo R es un grupo hidrocarbilo alifático insaturado con entre 16 y 18 átomos de carbono, especialmente 17 átomos de carbono.

En una forma preferida de la presente invención, puede usarse cualquiera de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o combinación de los mismos junto con al menos uno de los compuestos de las fórmulas:

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_2 \qquad (IIa)$$

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_3 + Y^- \qquad (IIb)$$

en las que R' es un grupo hidrocarbilo ramificado de entre 8 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 10 y 15 átomos de carbono, e Y se selecciona independientemente de la definición mencionada anteriormente.

En una forma preferida alternativa de la presente invención, puede usarse cualquiera de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o combinación de los mismos junto con al menos uno de los compuestos de las fórmulas:

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_2 \qquad (IIIa)$$

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_3 + Y^- \qquad (IIIb)$$

en las que R' e Y se seleccionan cada uno independientemente de las definiciones mencionadas anteriormente.

También puede ser deseable emplear cualquiera de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o combinación de los mismos junto con compuestos (IIa) y/o (IIb) y también compuestos (IIIa) y/o (IIIb).

La invención también se refiere a compuestos novedosos de las fórmulas

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2 \qquad (Ia);$$

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2H^+ Y^- \qquad (Ib);$$

en las que X, Y, Z y R se seleccionan cada uno independientemente de las definiciones mencionadas anteriormente.

Pueden prepararse compuestos de fórmula (Ia) haciendo reaccionar en primer lugar un éster de ácido carboxílico preferido RC(O)-OM con una dialcanolamina $HN(Z\text{-}OH)_2$ para proporcionar el correspondiente alquilamido-dialcanol $RC(O)\text{-}N(Z\text{-}OH)_2$, en el que R y Z son tal como se definieron anteriormente y M es normalmente un alquilo inferior tal como metilo o etilo y, por ejemplo, representa el grupo alquilo de un éster derivado del componente de alcohol.

El éster de ácido carboxílico puede obtenerse comercialmente. Por ejemplo, puede ser una mezcla de éster metílico del ácido dodecanoico y éster metílico del ácido tetradecanoico en una razón en peso fuera del intervalo de aproximadamente 70:30 obtenida de Cognis. Alternativamente, puede ser el éster metílico del ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico también disponibles de una variedad de fuentes comerciales. Pueden obtenerse de Aldrich. La dialcanolamina puede ser, por ejemplo, dietanolamina, dipropanolamina, dibutanolamina, dipentanolamina o dihexanolamina incluyendo todos los respectivos isómeros.

Puede ser deseable preparar el alquilamido-dialcanol haciendo reaccionar el éster de ácido carboxílico con la dialcanolamina en proporciones molares iguales pero habitualmente puede ser preferible emplear un exceso molar de la dialcanolamina. Normalmente, la razón de éster con respecto a dialcanolamina estará en el intervalo de 1,25:1 a 1:7, preferiblemente de 1:1 a 1:5.

Los dos componentes pueden combinarse de manera deseable a una temperatura elevada, por ejemplo de al menos 50ºC y hasta 85ºC, por ejemplo entre 70ºC y 80ºC. De manera deseable, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura elevada de al menos 100ºC y habitualmente mayor, por ejemplo hasta 150ºC, de manera adecuada entre 110ºC y 130ºC. Debe formarse el alquilamido-dialcanol producto de la reacción y de manera deseable debe eliminarse por destilación el alcohol subproducto. Para facilitar la eliminación del subproducto, es por tanto deseable que el alcohol tiene un punto de ebullición relativamente bajo, y preferiblemente es metanol. Por consiguiente, el éster de ácido carboxílico preferido tendería a ser el éster metílico. Durante el transcurso de la reacción puede ser deseable añadir dialcanolamina adicional para mejorar la tasa de conversión. Esto puede realizarse a la misma temperatura que la reacción principal o alternativamente a una temperatura ligeramente menor, por ejemplo, entre 75ºC y 120ºC, normalmente al menos 85ºC. El tiempo de reacción total puede ser de entre 60 minutos y 360 minutos, por ejemplo entre 90 minutos y 180 minutos.

Una vez que se completa la reacción, el alquilamido-dialcanol puede separarse de la mezcla de reacción a la temperatura ambiental, por ejemplo entre 15º y 35ºC. Normalmente puede emplearse un disolvente adecuado, tal como un éter, por ejemplo terc-butil metil éter. Entonces puede añadirse un ácido adecuado a esta mezcla, por ejemplo ácido acético diluido (normalmente ácido acético al 1% en agua). El disolvente puede eliminarse de la

mezcla mediante evaporación, preferiblemente a vacío o presión reducida. El producto puede combinarse entonces con un disolvente y una base adecuados. Puede ser deseable emplear una base y un disolvente aprótico tal como tetrahidrofurano. Normalmente, la base puede ser un alcóxido de metal alcalino, preferiblemente un etóxido de metal alcalino o metóxido de metal alcalino, especialmente metóxido de sodio. La mezcla puede combinarse entonces con una resina adecuada tal como Ambosol, que es un ácido polisulfónico, y entonces tras agitación durante un periodo, por ejemplo hasta 60 minutos el producto puede separarse por filtración.

Alternativamente, el alquilamido-dialcanol puede prepararse mediante reacción de ácido carboxílico con la dialcanolamina. La reacción puede tener lugar entre 80 y 160ºC. Puede eliminarse por destilación el agua de reacción o eliminarse a vacío (15 - 100 mbar).

En la siguiente etapa, el alquilamido-dialcanol puede hacerse reaccionar con un nitrilo etilénicamente insaturado, que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono, para proporcionar un alquilamido-di-(alquil éter-nitrilo). Los nitrilos etilénicamente insaturados adecuados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, 2-n-propilacrilonitrilo, 2-iso-propilacrilonitrilo, 2-metil-1-butenonitrilo, 3-metil-1-butenonitrilo, 2,2-dimetil-1-butenonitrilo, 2,3-dimetil-1-butenonitrilo, 2-etil-1-butenonitrilo, 3-etil-1-butenonitrilo, 2-metil-1-butenonitrilo, 3-metil-1-butenonitrilo, 2,3-dimetil-1-butenonitrilo, 2-etil-1-butenonitrilo, 1-pentenonitrilo, 2-metil-1-pentenonitrilo, 3-metil-1-pentenonitrilo, 4-metil-1-pentenonitrilo, Preferiblemente, el nitrilo etilénicamente insaturado contener tres átomos de carbono´, es decir acrilonitrilo. Puede ser deseable llevar a cabo esta etapa en presencia de una base y un disolvente polar. Normalmente, la base puede ser un alcóxido de metal alcalino, preferiblemente un etóxido de metal alcalino o metóxido de metal alcalino, especialmente metóxido de sodio. El nitrilo etilénicamente insaturado puede añadirse en una cantidad equivalente al doble de la cantidad molar del alquilamido-dialcanol. Habitualmente, el nitrilo etilénicamente insaturado debe añadirse en un exceso estequiométrico a esta razón 2:1 ratio para garantizar que se hace reaccionar todo el alquilamido-dialcanol. A menudo, la razón molar del nitrilo etilénicamente insaturado con respecto al alquilamido-dialcanol puede ser superior a 2:1 y hasta 10:1, preferiblemente desde 2,5:1 hasta 5:1, de manera más deseable entre 2:1 y 4:1.

Puede ser deseable combinar el nitrilo etilénicamente insaturado con el alquilamido-dialcanol que ya contiene la base a lo largo de un periodo de entre 5 minutos y 75 minutos o más, preferiblemente entre 30 minutos y 60 minutos. Puede ser deseable controlar la tasa de combinación del nitrilo con el alcohol para garantizar que se logra una temperatura óptima. La temperatura de reacción puede ser de entre 10ºC y 60ºC. Puede ser deseable controlar la temperatura de manera que no supere los 50ºC. El tiempo de reacción puede ser a lo largo de un periodo de al menos 5 minutos y tan largo como 24 horas. Normalmente, la reacción será de al menos 5 minutos y a menudo de hasta 10 horas o más. Al final de la reacción puede ser deseable eliminar el nitrilo etilénicamente insaturado en exceso mediante medios convencionales, por ejemplo mediante evaporación a vacío. De manera adecuada, el nitrilo etilénicamente insaturado puede eliminarse a vacío con una presión reducida de entre 15 mbar y 100 mbar a una temperatura elevada de entre 30ºC y 60ºC durante un periodo de entre 30 minutos y 180 minutos y opcionalmente a una temperatura aumentada de al menos 65ºC y hasta 85ºC. Opcionalmente puede ser deseable usar una resina para eliminar cualquier cantidad traza del nitrilo. De manera deseable, el alquilamido-di-(alquil éter-nitrilo) resultante debe tener una pureza de al menos el 90% y a menudo al menos el 95%.

En una tercera etapa del procedimiento, el grupo nitrilo del alquilamido-di-(alquil éter-nitrilo) de la etapa dos se reduce a la correspondiente diamina. Esto puede lograrse mediante cualquier proceso convencional para la reducción de nitrilos a aminas. De manera deseable, el alquil éter-nitrilo debe hacerse reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de un catalizador adecuado incluye cobalto Raney. Esto puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente aprótico adecuado tal como tetrahidrofurano.

Normalmente, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo al menos 80ºC, de manera deseable al menos 90ºC, y posiblemente hasta 140ºC o más. Preferiblemente, la reacción se llevará a cabo a temperaturas de entre 100ºC y 130ºC. Además de temperaturas elevadas, a menudo puede ser deseable llevar a cabo el proceso a una presión aumentada, habitualmente de al menos 40 bar o más, por ejemplo al menos 45 bar. A menudo puede ser deseable aumentar la presión hasta niveles incluso mayores por ejemplo hasta 350 bar o mayor, por ejemplo entre 250 bar y 300 bar. Al final de la reacción habitualmente puede ser deseable eliminar el catalizador. Esto puede realizarse mediante medios de filtración convencionales.

De manera deseable, la alquilamido-di-(alquil éter-amina) resultante debe tener una pureza de al menos el 75%, más preferido al menos el 85% y a menudo al menos el 89% o el 90% o mayor.

Los compuestos de las fórmulas (Ib) pueden prepararse de manera conveniente mediante la adición de un compuesto ácido a la correspondiente alquil éter-amina de las fórmulas (Ia). El compuesto ácido protonará los grupos amina y entonces el radical ácido cargado negativamente formará el componente cargado negativamente Y^-. El compuesto ácido puede ser cualquier ácido adecuado, por ejemplo ácidos cuyos radicales se seleccionan del grupo que consiste en carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato y fosfato. Preferiblemente, el ácido es un ácido carboxílico, particularmente un ácido carboxílico alifático u olefínico que tiene entre uno y seis átomos de carbono. Más preferiblemente, un ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático que

tiene entre uno y tres átomos de carbono es decir ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefiere el ácido acético.

El compuesto ácido puede añadirse en una razón molar 2:1 con respecto al compuesto de alquilamido-di-(alquil éter-amina) de fórmula (Ia). Puede ser deseable añadir una menor cantidad del compuesto ácido que dará como resultado una protonación parcial y por tanto dará como resultado una mezcla del compuesto de fórmula (Ib) protonado y el correspondiente compuesto de alquilamido-di-(alquil éter-amina) de fórmula (Ia). También puede ser deseable añadir una mayor cantidad del compuesto ácido dando como resultado un exceso estequiométrico del compuesto ácido. Normalmente, la razón de compuesto ácido con respecto a alquilamido-di-(alquil éter-amina) puede ser de entre 1:20 y 5:1, por ejemplo entre 1:18 y 1:1, tal como de 1:18 a 1:12 o alternativamente entre 1:5 y 1:1.

El compuesto ácido puede añadirse a lo largo de un periodo de tiempo de entre un minuto y 45 minutos al alquilamido-di-(alquil éter-amina), por ejemplo entre cinco minutos y 30 minutos. El compuesto resultante de las fórmulas (Ib) respectivamente formará de manera deseable como disolución homogénea que permanecerá transparente y líquido durante el almacenamiento.

Pueden prepararse compuestos de fórmula (IIa) haciendo reaccionar en primer lugar un alcohol R'OH con acrilonitrilo. Puede ser deseable llevar a cabo esta etapa en presencia de una base y un disolvente polar. Normalmente, la base puede ser un alcóxido de metal alcalino, preferiblemente un etóxido de metal alcalino o metóxido de metal alcalino, especialmente metóxido de sodio. El acrilonitrilo puede añadirse en una cantidad molar equivalente al alcohol. Habitualmente, debe añadirse el acrilonitrilo en un exceso estequiométrico para garantizar que se hace reaccionar todo el alcohol. A menudo la razón molar del acrilonitrilo con respecto al alcohol puede ser superior a 1:1 y hasta 10:1, preferiblemente desde 1,5:1 hasta 5:1, de manera más deseable entre 1:1 y 2:1.

El alcohol R'OH puede ser cualquier alcohol ramificado o cualquier alcohol graso lineal con entre 8 y 18 átomos de carbono. Se prefieren los alcoholes ramificados R'OH. Los alcoholes ramificados R'OH pueden obtenerse comercialmente de BASF, Exxon, Shell o DOW. Pueden obtenerse alcoholes lineales de Cognis, Sasol o Shell.

Puede ser deseable combinar el acrilonitrilo con el alcohol que ya contiene la base a lo largo de un periodo de entre 5 minutos y 75 minutos o más, preferiblemente entre 30 minutos y 60 minutos. Puede ser deseable controlar la tasa de combinación del nitrilo con el alcohol para garantizar que se logra una temperatura óptima. La temperatura de reacción puede ser de entre 10ºC y 60ºC. Puede ser deseable controlar la temperatura de manera que no supere los 50ºC. El tiempo de reacción puede ser a lo largo de un periodo de al menos 10 minutos y tan largo como 24 horas. Normalmente, la reacción será de al menos 60 minutos y a menudo de hasta 10 horas o más. Al final de la reacción puede ser deseable eliminar el acrilonitrilo en exceso mediante medios convencionales, por ejemplo mediante evaporación a vacío. De manera adecuada, el acrilonitrilo puede eliminarse a vacío con una presión reducida de entre 15 mbar y 100 mbar a una temperatura elevada de entre 30ºC y 60ºC durante un periodo de entre 30 minutos y 60 minutos y opcionalmente a una temperatura aumentada de al menos 65ºC y hasta 85ºC. Opcionalmente puede ser deseable usar una resina para eliminar cualquier cantidad traza del nitrilo. De manera deseable, el alquil éter-nitrilo resultante debe tener una pureza de al menos el 90% y a menudo al menos el 95%.

En una segunda etapa del procedimiento, el grupo nitrilo del alquil éter-nitrilo de la etapa uno se reduce a la correspondiente amina. Esto puede lograrse mediante cualquier proceso convencional para la reducción de nitrilos a aminas. De manera deseable, el alquil éter-nitrilo debe hacerse reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de un catalizador adecuado incluye cobalto Raney. Esto puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente aprótico adecuado tal como tetrahidrofurano.

Normalmente, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo al menos 80ºC, de manera deseable al menos 90ºC, y posiblemente hasta 140ºC o más. Preferiblemente la reacción se llevará a cabo a temperaturas de entre 100ºC y 130ºC. Además de temperaturas elevadas, a menudo puede ser deseable llevar a cabo el proceso una presión aumentada habitualmente de al menos 40 bar o más, por ejemplo al menos 45 bar. A menudo puede ser deseable aumentar la presión hasta niveles incluso mayores por ejemplo hasta 350 bar o mayor, por ejemplo entre 250 bar y 300 bar. Al final de la reacción habitualmente puede ser deseable eliminar el catalizador. Esto puede realizarse mediante medios de filtración convencionales.

De manera deseable, la alquil éter-amina resultante debe tener una pureza de al menos el 85% y a menudo al menos el 89% o el 90% o mayor.

En un procedimiento alternativo para producir la alquil éter-amina mencionada anteriormente el respectivo alcohol puede hacerse reaccionar con un óxido de alquileno C2-6 para producir el correspondiente alquil éter-alcohol. En una primera etapa, un alcohol R'OH, en el que el grupo R' es tal como se definió anteriormente puede hacerse reaccionar de manera adecuada con 1 eq. de óxido de alquileno como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,2-penteno y/o óxido de 1,2-hexeno. Por tanto, se mezcla el alcohol

R'OH con una base como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio o una disolución acuosa del mismo y se elimina el agua de reacción a vacío reducido (de 15 a 100 mbar) a temperatura elevada (80 - 120ºC) durante el tiempo adecuado. Esto podría durar entre 0,5 y 3 horas. Entonces se purga el recipiente de reacción varias veces con nitrógeno y se calienta hasta 100 - 160ºC. Se añade el óxido de alquileno de tal manera que la temperatura de reacción no supere los 180ºC. Opcionalmente puede neutralizarse la base con un ácido (por ejemplo, ácido acético) y puede retirarse la sal resultante mediante simple filtración. La reacción conduce a una mezcla que muestra una distribución de peso molecular con un grado de alcoxilación promedio de 1. La reacción de alcoxilación también puede estar catalizada por aminas como imidazol o aminas terciarias o catalizadores de doble metal. En una segunda etapa, puede mezclarse el producto de la reacción anterior con un catalizador adecuado opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico como tetrahidrofurano. Se purga el recipiente de reacción varias veces con nitrógeno para eliminar el aire. Después de eso se añaden amoniaco (1-200 eq) e hidrógeno (4 - 200 eq.) hasta una presión de 50 bar. Se calienta la reacción con agitación hasta 200ºC. La presión debe mantenerse por debajo de 280 bar. Se añade hidrógeno adicional (en caso de caída de presión) y se agita a lo largo de un periodo hasta 24 h. Se enfría la reacción hasta 40ºC, se elimina el gas y se purga el recipiente varias veces con nitrógeno. El catalizador puede eliminarse por filtración y el disolvente puede eliminarse a vacío. La conversión del grupo alcohol en un grupo amino primario es de al menos el 85% o incluso mayor.

Los compuestos de las fórmulas (IIb) pueden prepararse de manera conveniente mediante la adición de un compuesto ácido a la correspondiente alquil éter-amina de las fórmulas (IIa). El compuesto ácido protonará el grupo amina y entonces el radical ácido cargado negativamente formará el componente cargado negativamente Y^-. El compuesto acídico puede ser cualquier ácido adecuado, por ejemplo ácidos cuyos radicales se seleccionan del grupo que consiste en carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, y fosfato. Preferiblemente el ácido es un ácido carboxílico, particularmente un ácido carboxílico alifático u olefínico que tiene entre uno y seis átomos de carbono. Más preferiblemente un ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático que tiene entre uno y tres átomos de carbono es decir ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefiere el ácido acético.

El compuesto acídico puede añadirse en una equivalencia molar al compuesto de alquil éter-amina de fórmula (IIa). Puede ser deseable añadir una menor cantidad del compuesto acídico que dará como resultado una protonación parcial y por tanto dará como resultado una mezcla del compuesto de fórmula (IIb) protonado y el correspondiente compuesto de alquil éter-amina de fórmula (IIa). También puede ser deseable añadir una mayor cantidad del compuesto acídico dando como resultado un exceso estequiométrico del compuestoacídico. Normalmente, la razón de compuesto acídico con respecto a alquil éter-amina puede ser de entre 1:10 y 1,5:1, especialmente entre 1:7 y 1:1.

El compuesto acídicopuede añadirse a lo largo de un periodo de tiempo entre un minuto y 45 minutos a la alquil éter-amina, por ejemplo entre cinco minutos y 30 minutos. El compuesto resultante de las fórmulas (IIb) respectivamente formará de manera deseable como disolución homogénea que permanecerá transparente y líquida durante el almacenamiento.

Las alquil éter-diaminas de las fórmulas (IIIa) pueden sintetizarse haciendo reaccionar la respectiva alquil éter-amina de las fórmulas (IIa) con acrilonitrilo.

El acrilonitrilo puede añadirse en una cantidad molar equivalente a la alquil éter-amina. Habitualmente, el nitrilo etilénicamente insaturado debe añadirse en un exceso estequiométrico para garantizar que reaccione toda la alquil éter-amina. A menudo la razón molar del acrilonitrilo con respecto a la amina puede ser superior a 1:1 y hasta 10:1, preferiblemente desde 1,5:1 hasta 5:1, de manera más deseable entre 1:1 y 2:1.

Puede ser deseable combinar el acrilonitrilo con la alquil éter-amina a lo largo de un periodo de entre 5 minutos y 75 minutos o más, preferiblemente entre 10 minutos y 45 minutos. Puede ser deseable controlar la tasa de combinación del nitrilo con el alcohol para garantizar que se logra una temperatura óptima. La temperatura de reacción puede ser de entre 10ºC y 60ºC. Puede ser deseable controlar la temperatura de manera que no supere los 50ºC. El tiempo de reacción puede ser a lo largo de un periodo de al menos 5 minutos y tan largo como 24 horas. Normalmente la reacción será de al menos 5 minutos y a menudo de hasta 10 horas o más. Al final de la reacción puede ser deseable eliminar el acrilonitrilo en exceso mediante medios convencionales, por ejemplo mediante evaporación a vacío. De manera adecuada, el acrilonitrilo puede eliminarse a vacío con una presión reducida de entre 15 mbar y 100 mbar a una temperatura elevada de entre 40ºC y 60ºC durante un periodo de entre 30 minutos y 60 minutos y opcionalmente a una temperatura aumentada de al menos 65ºC y hasta 85ºC. Opcionalmente puede ser deseable usar una resina para eliminar cualquier cantidad traza del nitrilo. De manera deseable, el alquil éter-aminoalquil-nitrilo resultante debe tener una pureza de al menos el 55% y a menudo al menos el 60%

En una segunda etapa del procedimiento, el grupo nitrilo del alquil éter-aminoalquil-nitrilo de la etapa uno se reduce a la correspondiente amina. Esto puede lograrse mediante cualquier proceso convencional para la reducción de nitrilos a aminas. De manera deseable, el alquil éter-aminoalquil-nitrilo debe hacerse reaccionar con hidrógeno en

presencia de un catalizador adecuado. Un ejemplo de catalizadores adecuados incluye cobalto Raney. Esto puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente aprótico adecuado tal como tetrahidrofurano.

Normalmente, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo al menos 80ºC, de manera deseable al menos 90ºC, y posiblemente hasta 140ºC o más. Preferiblemente la reacción se llevará a cabo a temperaturas de entre 100ºC y 130ºC. Además de temperaturas elevadas, a menudo puede ser deseable llevar a cabo el proceso una presión aumentada habitualmente de al menos 40 bar o más, por ejemplo al menos 45 bar. A menudo puede ser deseable aumentar la presión hasta niveles incluso mayores por ejemplo hasta 350 bar o mayor, por ejemplo entre 250 bar y 300 bar. Al final de la reacción habitualmente puede ser deseable eliminar el catalizador. Esto puede realizarse mediante medios de filtración convencionales.

De manera deseable, la alquil éter-diamina resultante debe tener una pureza de al menos el 55% y a menudo al menos el 60% o mayor.

En un procedimiento alternativo para producir las alquil éter-diaminas mencionadas anteriormente, puede hacerse reaccionar la correspondiente alquil éter-amina respectiva con un óxido de alquileno C2-6 de manera similar a la descrita anteriormente para alquil éter-aminas para producir el correspondiente alquil éter-amino alcohol.

Los compuestos de las fórmulas (IIIb) pueden prepararse de manera conveniente mediante la adición de un compuesto acídico a las correspondientes alquil éter-diaminas de fórmula (IIIa). El compuesto ácido protonará el grupo amina y entonces el radical ácido cargado negativamente formará el componente cargado negativamente Y^-. El compuesto acídico puede ser cualquier ácido adecuado, por ejemplo, ácidos cuyos radicales se seleccionan del grupo que consiste en carboxilato, sulfato, sulfonato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, y fosfato. Preferiblemente el ácido es un ácido carboxílico, particularmente un ácido carboxílico alifático u olefínico que tiene entre uno y seis átomos de carbono. Más preferiblemente un ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático que tiene entre uno y tres átomos de carbono es decir ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefiere el ácido acético.

El compuesto acídico puede añadirse en una equivalencia molar al correspondiente compuesto de alquil éter-diamina de fórmula (IIIa). Puede ser deseable añadir una menor cantidad del compuesto acídico que dará como resultado una protonación parcial y por tanto dará como resultado una mezcla del compuesto de fórmula (IIIb) protonado respectivo y el correspondiente compuesto de alquil éter-diamina de fórmula (IIIa). También puede ser deseable añadir una mayor cantidad del compuesto acídico dando como resultado un exceso estequiométrico del compuesto acídico. Normalmente, la razón de compuesto acídico con respecto a alquil éter-diamina puede ser de entre 1:25 y 1,5:1, especialmente entre 1:20 y 1:1.

El compuesto acídico puede añadirse gota a gota a lo largo de un periodo de tiempo entre un minuto y 45 minutos a la alquil éter-amina, por ejemplo entre cinco minutos y 30 minutos. El compuesto resultante de fórmula (IIIb) se formará de manera deseable como una disolución homogénea que permanecerá transparente y líquida durante el almacenamiento.

La presente invención también se refiere al uso de al menos uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) como colectores de flotación para enriquecer un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato.

Según la presente invención, cualquiera de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) proporcionan mejores resultados en el enriquecimiento del material de hierro. Puede darse preferencia a usar una combinación de estos compuestos. Por ejemplo puede usarse un alquilamido-di-(alquil éter-amina) compuesto (Ia) en combinación con el correspondiente compuesto (Ib) protonado. Los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) también pueden usarse junto con cualquiera de los compuestos (IIa) y/o (IIb) y/o (IIIa) y/o (IIIb) mencionados anteriormente o combinaciones de estos compuestos.

La invención se refiere además a composiciones adecuadas para su uso en el enriquecimiento de un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato que comprende de al menos uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib). Dichas composiciones pueden comprender adicionalmente cualquiera de los compuestos (IIa) y/o (IIb) y/o (IIIa) y/o (IIIb) o combinaciones de los mismos.

También se reivindica el uso de dicha composición como formulaciones colectoras para enriquecer un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato.

Cuando se usan los compuestos de la invención o formulaciones que los contienen como colectores o en formulaciones colectoras en un procedimiento de flotación inversa se logra una retirada selectiva de silicato mucho mejor en comparación con alquil éter-aminas comercialmente disponibles u otras conocidas u otros colectores conocidos. La presente invención proporciona la retirada mejorada de silicato sin experimentar una pérdida

aumentada del mineral de hierro. De hecho, los colectores de la presente invención permiten que se retenga una mayor proporción del hierro y que se retire una mayor proporción del silicato.

En el procedimiento según la invención para enriquecer un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato mediante flotación inversa, pueden usarse equipos de planta de flotación inversa convencional. En general la mena de hierro puede combinarse con agua o líquido acuoso adecuado y mezclarse usando medios de mezclado mecánicos para formar una suspensión homogénea. El procedimiento de flotación se lleva a cabo normalmente en una o más celdas de flotación. El colector se introducirá normalmente en la suspensión en la celda de flotación. Normalmente, el colector acondicionará la mena de hierro dispersada de la suspensión. Un periodo de acondicionamiento adecuado tenderá a ser de al menos un minuto y algunas veces de hasta 10 ó 15 minutos. Tras el periodo de acondicionamiento, puede inyectarse aire en la base de la celda de flotación y las burbujas de aire así formadas tenderán a elevarse hasta la superficie y generar una espuma sobre la superficie. La inyección de aire puede continuarse hasta que no se forme más espuma, lo que puede ser durante al menos un minuto y hasta 15 ó 20 minutos. La espuma puede recogerse y retirarse. La suspensión residual puede tratarse de nuevo de manera similar al menos una vez. En algunos casos, puede ser deseable tratar adicionalmente la suspensión residual de nuevo de manera similar al menos una vez, por ejemplo, entre 4 y 6 tratamientos. No obstante, generalmente no será necesario tratar adicionalmente la suspensión residual de nuevo.

El procedimiento de flotación puede realizarse en un intervalo de pH convencional. Esto puede ser en el intervalo de entre 5 y 12, tal como entre 9 y 11. Esto tiende a proporcionar que los minerales presenten la carga de superficie correcta.

Puede usarse un agente depresor convencional, tal como un polisacárido hidrófilo, en una cantidad convencional suficiente para cubrir el hierro o la superficie en una cantidad requerida. Normalmente, un polisacárido hidrófilo adecuado incluye diferente clases de almidones.

También puede ser deseable incluir un regulador de espuma en el sistema para mejorar la eficacia. No obstante, tales reguladores de espuma no son esenciales. Los ejemplos de reguladores convencionales incluyen metilisobutilcarbinol y alcoholes que tienen entre seis y 12 átomos de carbono, tales como etilhexanol, y alcoholes alcoxilados.

Pueden incluirse aditivos convencionales adicionales en el sistema de flotación, tales como agentes reguladores del pH, co-colectores y aceites extendedores.

Las menas de hierro típicas adecuadas para el tratamiento según la invención incluyen menas de hematita y magnetita. La invención es particularmente adecuada para hematita. Además, la invención es adecuada para el procesamiento de menas de hierro, por ejemplo hematitas que contienen altos contenidos de sílice, por ejemplo al menos el 20% en peso de mena de hierro, a menudo al menos el 30%, e incluso al menos el 40% o más, por ejemplo hasta el 60 % o el 70% o más.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Síntesis

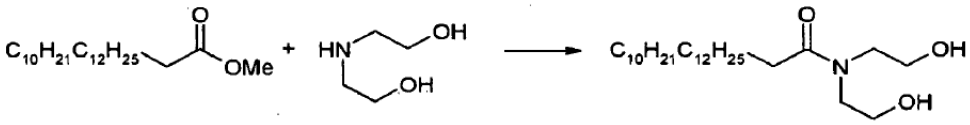
Se han transformado los siguientes ácidos grasos en las correspondientes alquilamidoéter-diaminas mediante reacción de un éster metílico de ácido graso con dietanolamina, seguido por la conversión con acrilonitrilo y reducción del grupo nitrilo a grupo amino. Se trataron opcionalmente los compuestos con ácido acético después de eso.

Tabla 1

Éster metílico de ácido graso	**Descripción**
Edenor 1270 ME	Producto adquirido de Cognis, mezcla de éster metílico del ácido dodecanoico y tetradecanoico en una razón promedio de 70:30
Éster metílico de ácido oleico	Éster metílico de ácido oleico adquirido de Aldrich

Síntesis de amido-éter-diamina de ácido C12-C14:

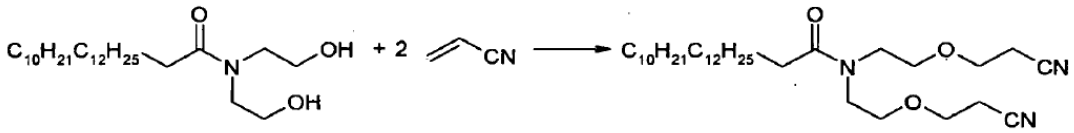
a) Amidación



Se agitó Edenor Me C1270 (224 g, 1 mol) en un matraz de fondo redondo de 1 l bajo corriente de nitrógeno (30 l / h) a 75ºC. Se añadió dietanolamina (315 g, 3 mol) y se produjo la separación de fases. Se aumentó la temperatura hasta 120ºC y se eliminó por destilación la primera cantidad de MeOH. La reacción se volvió homogénea y mostró tras 48 h de agitación una tasa de conversión del 70%. Se disminuyó la temperatura hasta 90ºC y se añadió una cantidad adicional de dietanolamina (210 g, 2 mol). Tras agitación durante 60 h, desapareció la señal del grupo éster en IR. Se enfrió la reacción hasta 21ºC, se diluyó con terc-butil metil éter (450 g) y se extrajo con ácido acético diluido (ácido acético al 1% en agua, 4 x 300 g). Tras eliminar el terc-butil metil éter a vacío se mezcló el producto con tetrahidrofurano y disolución de NaOMe (al 30% en MeOH, 13,3 g). Tras agitación durante 10 min, se añadió Ambosol (15 g), se agitó durante 30 min y se filtró (Seitz K 900). Se ha analizado el producto:

- RMN de protón (RMN de protón en $CDCl_3$: δ = 0,85, t, 3 H (CH3), δ = 1,2 - 1,65, m, 18,6 H (CH2), δ = 2,2 - 2,4, m, 2 H (CH2CO), δ = 2,5 - 2,9, m, 1H, δ = 3,4 - 3,9, m, 7 H) confirmó el producto deseado, no pudo detectarse la señal aislada de éste metílico
- CG mostró una señal del 7% que podría ser éster metílico
- el índice de amina era de 0,19 mmol/g
- el índice de acidez era de 0,0095 mmol/g

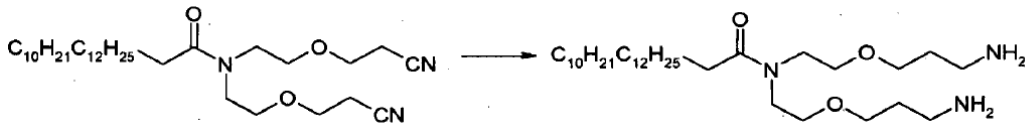
b) Adición



En un matraz de fondo redondo de 1 l, se agitó el producto de amidación anterior (149 g, 0,5 mol) con NaOMe (disolución al 30% en MeOH, 0,75 g, 0,004 mol) en presencia de tetrahidrofurano (181 g) a 21ºC. Se añadió acrilonitrilo (106 g, 2,0 mol) de tal manera que se mantuviese la temperatura por debajo de 50ºC. La reacción fue lenta al principio, pero mostró un comportamiento exotérmico tras cierto tiempo. Se aumentó la temperatura desde 21ºC hasta 48ºC. Se agitó la reacción durante la noche. Se eliminó a vacío (20 mbar) el exceso de acrilonitrilo a 50ºC (y después a 75ºC) en un plazo de 30 min. Se añadió Ambosol (3% en peso) y se filtró la mezcla (filtro 900 k Seitz). El análisis mostró los siguientes valores:

- RMN de protón (RMN de protón en CDCl3: δ = 0,85, t, 3 H (CH3), δ = 1,2 - 1,65, m, 18,6 H (CH2), δ = 2,35, m, 2 H (CH2CO), δ = 2,6, m, 4 H (CH2CN), δ = 3,5 - 3,75, m, 12 H (CH2O, CH2NCO)) confirmó la estructura y mostró una tasa de conversión casi completa
- está presente el 7% de compuesto desconocido según CG

c) Reducción

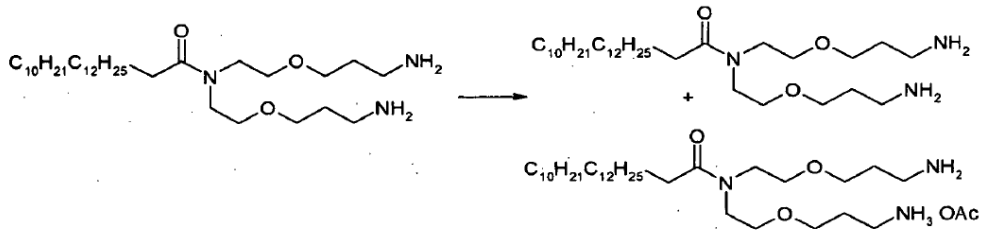


En un autoclave de 300 ml, se agitó tetrahidrofurano (15 g) con cobalto Raney (2 g), entonces se purgó 3 veces con nitrógeno y se agitó a 500 rpm. Se añadió hidrógeno (12,8 l) hasta que la presión alcanzó 50 bar y se calentó el reactor hasta 120ºC. Durante 60 min, se añadió de manera continua (velocidad de flujo de 1 ml/min) el producto de adición anterior (58,5 g, 0,145 mol; diluido con 10 ml de THF). Se aumentó la presión hasta 72 bar. Se añadió hidrógeno adicional (28,3 l) hasta que se alcanzó una presión de 280 bar. Se agitó la mezcla durante 35 h en estas condiciones. Se mantuvo la presión a 280 bar (se añadieron 13,25 l). Se enfrió el reactor hasta temperatura

ambiente y se liberó suavemente la presión. Se purgó el autoclave con nitrógeno (10 bar). Se retiró el catalizador por filtración (Seitz K 900). Según el título de amina, CG y RMN de protón (RMN de protón en $CDCl_3$: δ = δ = 0,85, t, 3 H (CH3), δ = 1,2 - 1,65, m, 18,6 H (CH2), δ = 1,70, t, 2 H (CH2), δ = 1,90, t , 2 H (CH2), δ = 2,35, 2 H (CH2CO), δ = 2,75, t, 2 H (CH2), δ = 3,25, m, 2 H (CH2), δ = 3,4 - 3,6, m, 12 H) se lograron los siguientes valores:

- el 4,8% de nitrilo sin reaccionar según el título de amina
- el grupo amida sobrevivió por completo a las condiciones
- RMN de protón confirmó la estructura
- no se observó formación de dímeros.

d) Protonación parcial



Se calentó el producto de reducción anterior (7 g, 0,017 mol,) hasta 60ºC y se agitó a esta temperatura. Se añadió gota a gota ácido acético (0,05 g, 0,0009 mol) y se agitó durante otros 10 min. El producto final es un líquido transparente.

Se produjeron las demás muestras de manera similar, como la amido éter-diamina de ácido C12-C14.

Prueba de flotación

Se aplicó el siguiente protocolo de flotación para los diferentes colectores.

Se vertieron 500 g de mena de hierro (hematita) secada en un recipiente de flotación de 1 l de una celda de flotación de laboratorio (MN 935/5, HUMBOLDT WEDAG). Se añadió 1 l de agua del grifo y se homogeneizó la suspensión resultante mediante agitación durante dos minutos (3000 rpm). Se mezclaron en la misma 25 ml de una disolución de almidón de maíz recién preparada al 1% en peso (= 500 g/t de mena). Posteriormente, se inyectaron 25 µl del colector líquido (= 50 g/t de mena), de ajustó el pH a 10 (con disolución de NaOH al 50% en peso) y se acondicionó la suspensión durante 5 minutos. Se inició el flujo de aire (80 l/h) y se recogió la espuma hasta que no se formó más espuma estable. Se detuvo el flujo de aire y se añadieron otros 25 µl de colector y se acondicionó durante 5 minutos, antes de reiniciarse el flujo de aire. Se repitió este procedimiento hasta que se llevaron a cabo cinco etapas de adición. Se secó la espuma de flotación de cada etapa, se pesó y se caracterizaron los minerales obtenidos mediante análisis elemental a través de fluorescencia de rayos X (XRF). Para las pruebas, se han usado dos menas de hematita diferentes con diferentes niveles de sílice.

Tabla 2

		pH	peso g	peso %	Fe	$Fe_{rec.}$	$Fe_{rec.}$ (residuo)	Si	SiO_2	SiO_2 (residuo)	$SiO_{2\ rec.}$
Flotigam EDA Oxipropilamina iC12 + ácido acético al 50% (Monoamina comparativa)	Espuma 1	10,5	8	1,6%	25,3%	1,1%	**98,9%**	24,8%	53,1%	**43,7%**	1,9%
	Espuma 2	10,4	51	10,1%	15,8%	4,3%	**94,7%**	34,4%	73,6%	**40,3%**	17,0%
	Espuma 3	10,3	57	11,3%	10,2%	3,1%	**91,6%**	38,7%	82,8%	**34,0%**	21,3%
	Espuma 4	10,0	28	5,5%	7,6%	1,1%	**90,5%**	40,1%	85,8%	**30,0%**	10,9%
	Espuma 5	9,9	42	8,3%	9,3%	2,1%	**88,4%**	39,3%	84,1%	**22,9%**	16,0%
	Residuo	-	319	63,2%	52,3%	**88,4%**		10,7%	**22,9%**		33,0%
	Total	-	505	100,0%	37,4%	100,0%		20,5%	43,8%		100,0%
Aerosurf MG-83 Oxipropil-1,3-propanodiamina iC13 + ácido acético al 5% (Diamina comparativa)	Espuma 1	10,3	63	12,5%	9,9%	3,2%	**96,8%**	38,8%	83,0%	**38,4%**	23,5%
	Espuma 2	10,2	151	29,9%	11,4%	8,9%	**87,8%**	38,1%	81,5%	**16,1%**	55,4%
	Espuma 3	9,5	31	6,1%	18,7%	3,0%	**84,8%**	32,6%	69,7%	**9,7%**	9,7%
	Espuma 4	9,4	51	10,1%	51,3%	13,6%	**71,3%**	11,7%	25,0%	**5,9%**	5,7%
	Espuma 5	9,0	9	1,8%	59,2%	2,8%	**68,5%**	6,8%	14,5%	**5,6%**	0,6%
	Residuo	-	200	39,6%	66,1%	**68,5%**		2,6%	**5,6%**		5,0%
	Total	-	505	100,0%	38,2%	100,0%		20,6%	44,0%		100,0%
Lilaflot D 817M	Espuma 1	1,02	47	9,3%	9,7%	2,4%	**97,6%**	38,8%	83,0%	**39,3%**	17,9%

Oxipropil-1,3-propanodiamina iC12 + ácido acídico al 20-40% molar (Diamina comparativa)	Espuma 2	10,0	43	8,5%	11,9%	2,7%	**95,0%**	37,5%	80,2%	**35,0%**	15,8%
	Espuma 3	9,6	11	2,2%	7,5%	0,4%	**94,5%**	40,9%	87,5%	**33,6%**	4,4%
	Espuma 4	9,6	16	3,2%	10,5%	0,9%	**93,6%**	38,7%	82,8%	**31,6%**	6,1%
	Espuma 5	9,5	16	3,2%	16,5%	1,4%	**92,3%**	34,6%	74,0%	**29,7%**	5,4%
	Residuo	-	371	73,6%	47,7%	**92,3%**		13,9%	**29,7%**		50,5%
	Total	-	504	100,0%	38,1%	100,0%		20,3%	43,4%		100,0%
N,N-Di-(6-amino-3-oxihexil)-dodecil-amida + ácido acídico al 20% molar (Producto 1)	Espuma 1	10,5	18	3,6%	19,7%	1,9%	**98,1%**	30,6%	65,5%	**43,7%**	5,3%
	Espuma 2	10,4	84	16,7%	9,7%	4,3%	**93,9%**	39,1%	83,6%	**35,4%**	31,3%
	Espuma 3	10,0	63	12,5%	6,7%	2,2%	**91,7%**	41,4%	88,6%	**25,5%**	24,9%
	Espuma 4	9,9	36	7,1%	8,2%	1,5%	**90,1%**	40,4%	86,4%	**18,3%**	13,9%
	Espuma 5	9,7	43	8,5%	21,4%	4,8%	**85,3%**	31,2%	66,7%	**10,3%**	12,8%
	Residuo	-	260	51,6%	62,6%	**85,3%**		4,8%	**10,3%**		11,9%
	Total	-	504	100,0%	37,9%	100,0%		20,8%	44,5%		100,0%
N,N-Di-(6-amino-3-oxihexil)-9-octa-decenilamida + ácido acídico al 5% molar (Producto 2)	Espuma 1	10,4	0	0,0%	0,0%	0,0%	**100,0%**	0,0%	0,0%	**47,3%**	0,0%
	Espuma 2	10,4	12	2,4%	21,4%	1,3%	**98,7%**	29,5%	63,1%	**43,2%**	3,4%
	Espuma 3	10,3	82	16,3%	7,8%	3,3%	**95,4%**	40,5%	86,6%	**34,6%**	32,3%
	Espuma 4	10,0	125	24,9%	5,5%	3,6%	**91,8%**	42,4%	90,7%	**9,8%**	51,6%
	Espuma 5	9,9	39	7,8%	27,1%	5,5%	**86,3%**	27,2%	58,2%	**2,1%**	10,3%
	Residuo	-	245	48,7%	68,1%	**86,3%**		1,0%	**2,1%**		2,4%
	Total	-	503	100,0%	38,4%	100,0%		20,4%	43,7%		100,0%
N,N-Di-(6-amino-3-oxihexil)-9-octa-decenilamida + ácido acídico al 20% molar (Producto 3)	Espuma 1	10,1	0	0,0%	0,0%	0,0%	**100,0%**	0,0%	0,0%	**43,2%**	0,0%
	Espuma 2	10,1	5	1,0%	18,5%	0,5%	**99,5%**	31,5%	67,4%	**43,0%**	1,6%
	Espuma 3	10,1	67	13,4%	6,2%	2,1%	**97,4%**	41,6%	89,0%	**35,7%**	27,6%
	Espuma 4	10,1	123	24,6%	6,7%	4,2%	**93,1%**	41,4%	88,6%	**14,4%**	50,4%
	Espuma 5	10,0	42	8,4%	17,0%	3,7%	**89,5%**	34,0%	72,7%	**5,1%**	14,1%
	Residuo	-	263	52,6%	66,0%	**89,5%**		2,4%	**5,1%**		6,3%
	Total	-	500	100,0%	38,8%	100,0%		20,2%	43,2%		100,0%

Tal como puede observarse en la tabla 2, los compuestos reivindicados suministran mejores resultados en comparación con los productos comerciales Flotigam, Aerosurf o Lilaflot. Los compuestos comerciales conducen a altos contenidos de SiO_2 (superiores al 20%) en el residuo. Una vez que el nivel el menor, entonces el nivel de Fe precioso es inferior al 70%. Los compuestos reivindicados son mucho más selectivos, por ejemplo, en el caso del producto 2 sólo hay un 2,1% de SiO_2 en el residuo mientras que el contenido de Fe es del 86,3%.

Tabla 3

		pH	peso g	peso %	Fe	$Fe_{rec.}$	$Fe_{rec.}$ (residuo)	Si	SiO_2	SiO_2 (residuo)	$SiO_{2\ rec.}$
Flotigam EDA Oxipropilamina iC12 + ácido acético al 50% (Monoamina comparativa)	Espuma 1	10,6	2	0,4%	7,2%	0,1%	**99,9%**	40,9%	87,5%	**33,4%**	1,0%
	Espuma 2	10,4	3	0,6%	7,2%	0,1%	**99,8%**	40,9%	87,5%	**33,1%**	1,5%
	Espuma 3	10,3	10	2,0%	7,2%	0,3%	**99,5%**	40,9%	87,5%	**32,0%**	5,2%
	Espuma 4	10,3	21	4,2%	4,2%	0,4%	**99,1%**	43,4%	92,8%	**29,2%**	11,5%
	Espuma 5	10,2	22	4,4%	3,9%	0,4%	**98,8%**	43,4%	92,8%	**26,1%**	12,0%
	Residuo	-	447	88,5%	50,4%	**98,8%**		12,2%	**26,1%**		68,7%
	Total	-	505	100,0%	45,2%	%100,0		15,7%	33,6%		100,0%
25% de [(Oxipropilamina de Guerbet C10 + (oxipropilamina C12/C14) 1:1 + ácido acético al 20% molar] 75% de [N,N-di-(6-amino-3-oxihexil)-9-octa-decenil-amida + ácido acético al 40% molar]	Espuma 1	10,3	10	2,0%	13,3%	0,6%	**99,4%**	36,0%	77,0%	**33,4%**	4,5%
	Espuma 2	10,2	58	11,6%	4,8%	1,2%	**98,2%**	42,8%	91,6%	**25,6%**	31,1%
	Espuma 3	9,6	83	16,7%	4,3%	1,6%	**96,6%**	43,2%	92,4%	**9,6%**	44,9%
	Espuma 4	9,6	30	6,0%	13,9%	1,9%	**94,7%**	36,2%	77,4%	**3,1%**	13,6%
	Espuma 5	9,5	17	3,4%	51,2%	3,9%	**90,9%**	11,5%	24,6%	**1,9%**	2,5%
	Residuo	-	300	60,2%	68,2%	**90,9%**		0,9%	**1,9%**		3,4%
	Total	-	498	100,0%	45,2%	100,0%		16,0%	34,3%		100,0%
75% de [(Oxipropilamina de Guerbet C10 + (oxipropilamina C13/C15) 1:1 + ácido acético al 5% molar] 25% de [N,N-di-(6-amino-3-oxihexil)-9-octa-decenil-amida + ácido acético al 40% molar]	Espuma 1	10,5	3	0,6%	12,3%	0,2%	**99,8%**	37,0%	79,2%	**34,4%**	1,4%
	Espuma 2	10,5	14	2,8%	12,3%	0,8%	**99,1%**	37,0%	79,2%	**33,2%**	6,3%
	Espuma 3	10,4	50	9,9%	4,5%	1,0%	**98,1%**	42,9%	91,8%	**26,5%**	26,1%
	Espuma 4	9,9	49	9,7%	3,3%	0,7%	**97,4%**	43,8%	93,7%	**18,0%**	26,1%
	Espuma 5	9,9	66	13,0%	7,1%	2,1%	**95,3%**	41,0%	87,7%	**3,9%**	33,0%
	Residuo	-	324	64,0%	66,6%	**95,3%**		1,8%	**3,9%**		7,1%
	Total	-	506	100,0%	44,7%	100,0%		16,2%	34,7%		100,0%

Tal como puede observarse en la tabla 3, las formulaciones reivindicadas funcionan mejor que un producto comercial como Flotigam. Se logran niveles de SiO_2 bastante bajos (~2-4%) mientras que el contenido de Fe es superior al 90% en el residuo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para enriquecer un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato mediante flotación inversa, que comprende añadir un colector o una composición de colector que comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas

$$RC(O)N(Z\text{-}OX\text{-}NH_2)_2 \quad \text{(Ia)};$$

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2H^+ Y^- \quad \text{(Ib)};$$

en las que

X es un grupo alquileno alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Z es un grupo alquileno alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;

Y^- es un anión; y

R es un resto hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o aromático que tiene entre 7 y 23 átomos de carbono.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grupo R es un resto hidrocarbilo insaturado, preferiblemente, en el que el resto RC(O)- se selecciona del grupo que consiste en oleico, linoleico y/o linolénico.

3. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que X es un resto $-CH_2CH_2CH_2-$ y Z es/son grupo(s) alquileno lineal(es) o ramificado(s), preferiblemente un resto $-CH_2CH_2-$.

4. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que Y^- es $CH_3CO_2^-$.

5. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el colector o la composición de colector que comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) se usa junto con compuestos de las fórmulas

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_2 \quad \text{(IIa)}$$

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_3^+Y^- \quad \text{(IIb)}$$

en las que R' es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado de entre 8 y 18 átomos de carbono, preferiblemente ramificado y preferiblemente entre 10 y 15 átomos de carbono, e Y es independientemente tal como se define en la reivindicación 1.

6. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el colector o la composición de colector que comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) se usa junto con compuestos de las fórmulas

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_2 \quad \text{(IIIa)}$$

$$R'O\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_3^+Y^- \quad \text{(IIIb)}$$

en las que R' es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado de entre 8 y 18 átomos de carbono, preferiblemente ramificado y preferiblemente de entre 10 y 15 átomos de carbono, e Y es independientemente tal como se define en la reivindicación 1.

7. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el colector o la composición de colector que comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) se usa junto con compuestos de las fórmulas (IIa) y/o (IIb) junto con compuestos de las fórmulas (IIIa) y/o (IIIb).

8. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento comprende flotación por espuma.

9. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que se emplea un espumante adicional, preferiblemente o bien un alcohol alifático ramificado con 10 o menos átomos de carbono; y/o bien un polialcoxilato;

y/o bien un etoxilato de alquilo.

10. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la mena de hierro es hematita.

11. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que se usa un depresor, preferiblemente, en el que el depresor es un almidón.

12. Compuesto de las fórmulas

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2 \qquad (Ia);$$

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2H^+ Y^- \qquad (Ib);$$

en las que X, Y, Z y R se seleccionan cada uno independientemente de las definiciones facilitadas en las reivindicaciones 1 a 4.

13. Composiciones adecuadas para su uso en el enriquecimiento de un mineral de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato que comprende al menos uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) y/o (Ib) definidas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

14. Uso de los compuestos según las reivindicaciones 12 o composición según la reivindicación 13, como colector de flotación en el enriquecimiento de un material de hierro a partir de una mena de hierro que contiene silicato.

15. Método para la preparación de un compuesto de fórmula:

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2 \qquad (Ia),$$

en la que R, X y Z se definen según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

que comprende las etapas de:

i) hacer reaccionar un éster de ácido carboxílico RC(O)-OM con una dialcanolamina $HN(Z\text{-}OH)_2$ para formar un alquilamido-dialcanol $RC(O)\text{-}N(Z\text{-}OH)_2$, en el que M es un grupo alquilo;

ii) hacer reaccionar el alquilamido-dialcanol de la etapa (i) con un nitrilo etilénicamente insaturado que contiene de 3 a 6 átomos de carbono para formar un alquilamido-di-(alquil éter-nitrilo) $RC(O)\text{-}N(Z\text{-}O\text{-}X{\equiv}N)_2$;

iii) reducir el alquilamido-di-(alquil éter-nitrilo) de la etapa (ii) para formar el compuesto de fórmula (Ia).

16. Método para la preparación de un compuesto de fórmula:

$$RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2H^+ Y^- \qquad (Ib);$$

en la que X, Y, Z y R se seleccionan cada uno independientemente de las definiciones facilitadas en las reivindicaciones 1 a 4,

que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto de fórmula $RC(O)N(Z\text{-}O\text{-}X\text{-}NH_2)_2$ con un compuesto ácido HY para formar el compuesto de fórmula (Ib).