

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 277**

51 Int. Cl.:

B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
D21C 9/16 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01)
D21C 9/18 (2006.01)
D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/EP2012/076249**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110419**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12809811 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2807304**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de molibdato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato**

30 Prioridad:

24.01.2012 DE 102012200990

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.12.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1- 11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DIETZ, THOMAS;
HOPF, BERND y
GRIMMER, RALF**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 594 277 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 para la recuperación de molibdato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato

5 La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de molibdato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato.

El blanqueo de celulosa con peróxido de hidrógeno se lleva a cabo habitualmente en medio alcalino, ya que en ácidos se forman radicales a temperatura elevada, que conducen a reacciones secundarias no deseadas, como la degradación de celulosa. No obstante, bajo empleo de un catalizador apropiado es posible una deslignificación y un blanqueo con peróxido de hidrógeno también bajo condiciones ácidas.

10 El documento US 4 427 490 describe la deslignificación y el blanqueo de celulosa kraft con peróxido de hidrógeno en ácidos, catalizados mediante wolframato sódico o molibdato sódico.

15 El documento WO 2009/133053 describe un procedimiento para la recuperación de molibdato o wolframato a partir de una disolución acuosa, que es apropiado para la recuperación de molibdato o wolframato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato o wolframato. En este procedimiento se adsorbe molibdato o wolframato a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 6 en un material soporte insoluble en agua, cationizado inorgánico, y se desorbe de nuevo del material soporte en una disolución acuosa a un valor de pH en el intervalo entre 6 y 14. La separación del material soporte tras la adsorción y tras la desorción se efectúa en cada caso mediante sedimentación, filtración o centrifugado.

20 N. Sameer et al., Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 428-433 describen un procedimiento para la recuperación de molibdato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato, en la que para la separación de molibdato se precipita una sal de molibdato poco soluble a un valor de pH de 3 a 4,5, con dodecilamina o bromuro de cetiltrimetilamonio, se filtra la sal precipitada y se disuelve de nuevo en hidróxido sódico diluido, y la dodecilamina o sal de cetiltrimetilamonio liberada en la disolución de la sal se extrae de la disolución obtenida con isobutanol. Como alternativa para la filtración se investigó una flotación de la sal precipitada con dodecilamina, que posibilitaba, sin embargo, solo una recuperación de un 83 % de molibdato.

25 Sorprendentemente, ahora se descubrió que en la recuperación de molibdato a partir de disoluciones obtenidas en la deslignificación de celulosa con un material soporte, descrita en el documento WO 2009/133053, que comprende un silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria, el material soporte se puede separar mediante flotación en el intervalo de pH tanto ácido, como también alcalino, sin tener que añadir un agente tensioactivo a tal efecto.

30 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la recuperación de molibdato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato, que comprende los pasos:

- 35 a) deslignificación de celulosa en una mezcla acuosa que contiene un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 10 a 2000 ppm de molibdeno en forma de molibdato, referido respectivamente a la masa de celulosa anhidra, a una temperatura de 30 a 100°C y un valor de pH de 1 a 7,
- b) separación de celulosa deslignificada a partir de la mezcla obtenida en el paso a), bajo obtención de una disolución acuosa,
- 40 c) puesta en contacto de la disolución acuosa obtenida en el paso b) con un material soporte, que comprende un silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria, a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 7, bajo obtención de una mezcla de material soporte cargado con molibdato y una disolución acuosa empobrecida en molibdato,
- d) separación de material soporte cargado con molibdato a partir de la mezcla obtenida en el paso c) mediante flotación, bajo obtención de una disolución acuosa empobrecida en molibdato,
- 45 e) puesta en contacto del material soporte cargado con molibdato con una disolución acuosa a un valor de pH en el intervalo entre 7 y 14, bajo obtención de una mezcla de material soporte empobrecido en molibdato y una disolución acuosa cargada con molibdato,
- f) separación de material soporte empobrecido en molibdato a partir de la mezcla obtenida en el paso e), bajo obtención de una disolución acuosa cargada con molibdato, y
- g) recirculación en el paso a) de la disolución acuosa cargada con molibdato obtenida en el paso f).

50 Según la invención, el concepto molibdato comprende tanto molibdato de un núcleo MoO_4^{2-} , como también molibdatos de varios núcleos, como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, y molibdatos de varios núcleos que contienen heteroátomos, como $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

El procedimiento según la invención comprende en un paso a) una deslignificación de celulosa, en la que se hace

reaccionar celulosa en una mezcla acuosa con peróxido de hidrógeno y molibdeno como catalizador en forma de molibdato.

5 En la deslignificación de celulosa bajo adición de molibdato como catalizador se emplea un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 4 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,3 a un 1 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa de celulosa anhidra. Se emplea molibdato como catalizador en una cantidad de 10 a 2000 ppm, preferentemente 30 a 700 ppm, y de modo especialmente preferente 50 a 500 ppm de molibdeno, referido a la masa de celulosa anhidra. Mediante la selección de cantidades de peróxido de hidrógeno y molibdato en estos intervalos se obtiene una deslignificación y un blanqueo de celulosa eficaces, y se obtiene una tendencia al amarilleamiento reducida.

10 La deslignificación de celulosa bajo empleo de molibdato como catalizador se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 100°C, preferentemente 60 a 95°C, y de modo especialmente preferente 75 a 95°C, seleccionándose el valor de pH en el intervalo de 1 a 7, preferentemente 2 a 6, y de modo especialmente preferente 2,5 a 5,5. La selección de las condiciones de reacción ocasiona una deslignificación y un blanqueo de celulosa rápidos y eficaces. Además, bajo adición de molibdato en estas condiciones de reacción, la deslignificación se puede combinar con otras etapas de procedimiento para la deslignificación y el blanqueo con una demanda adicional apenas reducida de energía y/o productos químicos para el ajuste de temperatura y/o valor de pH.

15 En la deslignificación en el paso a) se puede añadir aún dióxido de cloro adicionalmente a peróxido de hidrógeno. En este caso, se puede emplear dióxido de cloro junto con peróxido de hidrógeno. No obstante, como se describe en el documento EP 2 345 760 A1, en una etapa de blanqueo se deslignifica en primer lugar con dióxido de cloro, y tras reacción de más de un 90 % de dióxido de cloro empleado, con peróxido de hidrógeno y molibdato como catalizador.

20 En un paso b) siguiente a la deslignificación, la celulosa deslignificada se separa de la mezcla obtenida en el paso a), bajo obtención de una disolución acuosa. La separación se efectúa preferentemente mediante filtración, en especial mediante filtración con un filtro de tambor, una prensa de filtración o una prensa helicoidal. Los procedimientos de filtración apropiados son conocidos por el especialista en el campo de blanqueo de celulosa.

25 La disolución acuosa obtenida en el paso b), a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 7 en un paso c) subsiguiente, se pone en contacto con un material soporte que comprende un silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria, obteniéndose una mezcla de material soporte cargado con molibdato y una disolución acuosa empobrecida en molibdato.

30 En el paso c) se efectúa la puesta en contacto de la disolución acuosa que contiene molibdato a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 7, preferentemente en el intervalo de 3 a 6, de modo especialmente preferente en el intervalo de 3,5 a 5. El ajuste de un valor de pH en estos intervalos posibilita una recuperación casi completa de molibdato a partir de la disolución acuosa con un consumo reducido en agentes reguladores de valor de pH. En la puesta en contacto, el material soporte se distribuye en la disolución acuosa que contiene molibdato, preferentemente con un agitador o un dispersador. La puesta en contacto se puede efectuar a cualquier temperatura, son apropiadas temperaturas en el intervalo de 0 a 100°C. El material soporte se emplea en el paso c) preferentemente en una cantidad de 10 a 1000 partes en peso de material soporte por parte en peso de molibdeno. De modo especialmente preferente se emplean 50 a 500, y en especial 100 a 300 partes en peso de material soporte por parte en peso de molibdeno.

35 El material soporte empleado en el paso c) del procedimiento según la invención comprende un silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria. El material soporte comprende preferentemente más de un 30 % en peso, preferentemente más de un 50 % en peso de silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria.

40 En este caso son apropiados como silicatos estratificados, por ejemplo, caolines, esmectitas, ilitas, bentonitas (montmorillonitas), hectoritas, pirofillitas, atapulgitas, sepiolitas y laponitas, preferentemente bentonitas, hectoritas y atapulgitas, de modo especialmente preferente bentonita.

45 La sal amónica cuaternaria empleada presenta preferentemente al menos un resto alquilo apolar con 6 a 24, de modo especialmente preferente 10 a 22 átomos de carbono, para impedir una disolución de iones amonio cuaternarios del soporte en ácidos, y posibilitar una flotación sin adición de agentes tensioactivos.

50 Bentonitas, hectoritas y atapulgitas sometidas a intercambio iónico con sales amónicas cuaternizadas son adquiribles comercialmente: bentonita de quaternio-18 bentonita como Bentone 34 de Rheox Corp. y como Claytone 34, Claytone 40 y Claytone XL de Southern Clay; estearalconio bentonita como Tixogel LG de United Catalysts, como Bentone SD-2 de Elementis Specialties y como Claytone AF y Claytone APA de Southern Clay; quaternio-18/benzalconio bentonita como Claytone GR, Claytone HT y Claytone PS de Southern Clay; quaternio-18 hectorita como Bentone 38 de Rheox Corp.; ditaloilbenzalconio hectorita hidrogenada como Bentone SD-3 de Rheox Corp.;

estearalconio hectorita como Bentone 27 de Rheox Corp.; así como atapulgita cationizada como Vistrol 1265 de Cimbar. Estos silicatos estratificados sometidos a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria se pueden emplear en el procedimiento según la invención tanto como polvo, como también en forma de dispersiones en un aceite o un disolvente orgánico adquiribles en el comercio.

5 Además de las bentonitas, hectoritas y atapulgitas habituales en el comercio, sometidas a intercambio iónico con iones tetraalquilamonio, se pueden emplear también los correspondientes materiales sometidos a intercambio iónico con ésteres de ácido alcanolaminograso cuaternizados, en especial bentonita sometida a intercambio iónico con éster de ácido mono- y di-graso de dimetildietanolamonio, así como éster de ácido mono-, di- y tri-graso de metiltrietanolamonio. En este caso se emplean preferentemente ésteres correspondientes con ácidos grasos saturados, en especial ácidos grasos saturados con 12 a 18 átomos de carbono.

En un paso d) subsiguiente, a partir de la mezcla obtenida en el paso c) se separa el material soporte cargado con molibdato mediante flotación, y se obtiene una disolución acuosa empobrecida en molibdato.

15 Para la separación mediante flotación se pueden emplear todos los procedimientos de flotación conocidos por el especialista, como por ejemplo una flotación por gasificación o una flotación por descompresión. Preferentemente se emplea una flotación por gasificación, en la que se conduce el gas a través de la mezcla del paso c). De modo especialmente preferente, en la flotación se conduce aire a través de la mezcla obtenida en el paso c). La flotación se puede llevar a cabo en células de flotación conocidas por el estado de la técnica. Para la separación de material soporte cargado con molibdato se puede emplear una o varias etapas de flotación conectadas en serie. De modo preferente, tras la flotación de la disolución empobrecida en molibdato se filtra adicionalmente para separar lo más completamente posible el material soporte cargado con molibdato.

20 Sorprendentemente, el material soporte cargado con molibdato se puede separar de modo conveniente y en una fracción elevada mediante flotación, también sin adición de un agente tensioactivo espumante. Mediante regulación de la cantidad de espuma y para la mejora de la separación, en la flotación se pueden añadir adicionalmente agentes auxiliares de flotación conocidos por el especialista, como por ejemplo agentes auxiliares de floculación, agentes tensioactivos espumantes o antiespumantes.

30 Frente a la separación mediante sedimentación, filtración o centrifugado, conocida por el documento WO 2009/133053, la separación de material soporte cargado con molibdato mediante flotación tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo con instalaciones menores y más sencillas, y requiere menor energía para la separación. Mediante una combinación de flotación y subsiguiente filtración se puede conseguir una recuperación elevada de material soporte cargado con molibdato, con un gasto de energía reducido.

35 En la separación mediante flotación, el material soporte cargado con molibdato se separa en forma de una espuma acuosa, que se denomina también producto de flotación. Esta espuma acuosa se transforma preferentemente en una suspensión acuosa concentrada, y se filtra la suspensión acuosa resultante para separar el material soporte cargado con molibdato del agua contenida en el producto de flotación. En este caso, la espuma se puede transformar en una suspensión acuosa concentrada mediante reposo o mediante otro método conocido por el especialista para procedimientos de flotación. En la filtración del producto de flotación, en comparación con la filtración de la mezcla total descrita en el documento WO 2009/133053 se filtra una corriente volumétrica sensiblemente más reducida, de modo que se puede emplear una instalación de filtración mucho menor, que tiene una demanda de energía más reducida.

40 Para la mejora de una filtración que sigue a la flotación se pueden añadir agentes auxiliares de filtración insolubles en agua durante o tras la flotación. Como agentes auxiliares de filtración insolubles en agua son apropiados los agentes auxiliares de filtración conocidos por el estado de la técnica, que pueden ser de naturaleza sintética o natural, orgánica o inorgánica. Un agente auxiliar de filtración inorgánico apropiado es, a modo de ejemplo, el gel de sílice adquirible bajo el nombre comercial Celite 503 de la firma Merck. Un agente auxiliar de filtración natural orgánico apropiado es, a modo de ejemplo, celulosa, que es adquirible bajo el nombre comercial Jelucel HM 200 de la firma Jelu.

45 El material soporte cargado con molibdato en el paso c) y separado en el paso d) se pone en contacto con una disolución acuosa a un valor de pH en el intervalo entre 7 y 14 en el paso e), mediante lo cual se desprende molibdato del material soporte y se obtiene una mezcla de material soporte empobrecido en molibdato y una disolución acuosa cargada con molibdato.

50 En este caso, el valor de pH se selecciona preferentemente en el intervalo de 7 a 12, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 8 a 11. El ajuste de un valor de pH en estos intervalos posibilita un desprendimiento casi completo de molibdeno del material soporte con un consumo reducido en agentes reguladores del valor de pH. En la puesta en contacto se distribuye el material soporte cargado con molibdato en la disolución acuosa, preferentemente con un agitador o un dispersador. La puesta en contacto se puede efectuar a cualquier

temperatura, son apropiadas temperaturas en el intervalo de 0 a 100°C.

5 En un paso f) subsiguiente, el material soporte empobrecido en molibdato se separa de la disolución acuosa cargada con molibdato. La separación se puede efectuar con todos los procedimientos de separación sólido-líquido conocidos por el especialista, a modo de ejemplo mediante sedimentación, filtración o centrifugado. En una forma de ejecución preferente, el material soporte empobrecido en molibdato se separa mediante filtración. En una forma de ejecución alternativa preferente, el material soporte empobrecido en molibdato se separa mediante flotación. La flotación se puede efectuar en este caso como se describe para el paso d). El material soporte empobrecido en molibdato se puede separar de modo conveniente y en una fracción elevada mediante flotación, también a un valor de pH en el intervalo alcalino, sorprendentemente sin adición de un agente tensioactivo espumante.

10 El material soporte separado, empobrecido en molibdato, se puede lavar adicionalmente con una disolución acuosa con un valor de pH entre 6 y 14, para completar el desprendimiento de molibdato del material soporte. El líquido de lavado resultante en el lavado se reúne preferentemente con la disolución acuosa cargada con molibdato.

La disolución acuosa cargada con molibdato, obtenida en el paso f), se devuelve al paso a) a continuación.

15 El material soporte empobrecido en molibdato, separado en el paso f), se devuelve preferentemente al paso c) del procedimiento y se emplea de nuevo para la recuperación de molibdato.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento reivindicado, pero sin limitar el objeto de la invención.

Ejemplo

20 Se llevaron 831,3 g de celulosa de eucalipto, correspondientes a 200 g de celulosa absolutamente anhidra, con un índice Kappa de 13,0, un contenido de blancura de un 54,0 % ISO y un valor de amarilleamiento de 30,3, a una densidad de sustancia de un 10 % en peso con agua, un 0,5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 500 ppm de molibdeno en forma de molibdato sódico (referido a celulosa absolutamente anhidra), y se ajustó el valor de pH con ácido sulfúrico a pH 3,0. La mezcla se calentó 120 min a 90°C en una bolsa de plástico en baño de agua. Después se añadió agua, de modo que se obtuvo una suspensión con un 4 % en peso de densidad de sustancia, y se separó por filtración la celulosa a través de un embudo de filtración con papel filtrante. La celulosa tratada tenía un
25 índice Kappa de 5,2, un contenido de blancura de un 53 % ISO y un valor de amarilleamiento de 31,1. El filtrado obtenido tenía un valor de pH de 3,7. El filtrado contenía 19 ppm de molibdeno, lo que correspondía a un 95 % de la cantidad empleada.

30 A 600 g de filtrado aún caliente a 70°C se añadieron en un vaso de precipitados de 1000 ml 6,0 g de bentonita modificada catiónicamente BENTONE® SD-2 (Elementis Specialties), y se agitó 2 minutos con un agitador magnético. La suspensión se trasladó entonces a un embudo Büchner con fondo de fritas de vidrio (diámetro 130 mm, altura 98 mm, frita de vidrio tipo G1 con 100 a 160 µm de tamaño de poro), que estaba colocado con un tapón de goma perforado en una botella de succión, en la que se condujo aire con 2,2 l/min a través del fondo de fritas de vidrio a través de la tubuladura de succión. En el embudo Büchner se formó mediante flotación una espuma de color marrón claro en la superficie de líquido, que se retiró con una cuchara y se trasladó a un vaso. Después de 2
35 minutos de flotación se concluyó la alimentación de aire, tras lo cual el líquido se descargó en la botella de succión en el intervalo de pocos segundos. El líquido contenía 1,0 ppm de molibdeno, que corresponde a una separación de molibdeno de un 95 %. La espuma de flotación reunida se filtró a través de un embudo de filtración con papel filtrante, y la torta de filtración se secó mediante succión.

40 Una fracción de 2,4 g de torta de filtración desecada al aire se suspendió en 83 g de agua, y se calentó bajo agitación a 70°C en una placa calefactora con motor agitador magnético. Después se ajustó un pH de 8 mediante adición de hidróxido sódico, y se agitó 2 minutos más. A continuación se hizo flotar la suspensión en un embudo Büchner como se describe en el párrafo anterior. Se formó una espuma de color marrón claro en la superficie de líquido, que se retiró con una cuchara y se trasladó a un vaso. Después de 2 minutos de flotación se concluyó la alimentación de aire, tras lo cual el líquido se descargó en la botella de succión en el intervalo de pocos segundos.
45 La espuma de flotación reunida se filtró a través de un embudo de filtración con papel filtrante, la torta de filtración se lavó con dos porciones de 8 g de agua con pH 8 respectivamente, y a continuación se secó por succión. Se reunió el agua de lavado con el agua de flotación y el filtrado de espuma de flotación, y se determinó el contenido en molibdeno. A partir del contenido en molibdeno se calcula una cuota de recuperación de molibdeno de un 88 %, referida a la cantidad de molibdeno empleada para la deslignificación.

50 Otra fracción de 2,4 g de torta de filtración desecada al aire se suspendió en 39 g de agua, y se calentó bajo agitación a 70°C en una placa de calefacción con motor agitador magnético. Después se ajustó un pH de 8 mediante adición de hidróxido sódico y se agitó 15 minutos más. A continuación se filtró la suspensión a través de un embudo de filtración con papel filtrante, la torta de filtración se lavó con dos porciones de 4 g de agua con pH 8 respectivamente, y a continuación se secó por succión. Se reunió el agua de lavado con el filtrado y se determinó el

contenido en molibdeno. A partir del contenido en molibdeno se calcula una cuota de recuperación de molibdeno de un 90 %, referida a la cantidad de molibdeno empleada para la designificación.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la recuperación de molibdato en una deslignificación de celulosa con peróxido de hidrógeno catalizada con molibdato, que comprende los pasos:
- 5 a) deslignificación de celulosa en una mezcla acuosa que contiene un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 10 a 2000 ppm de molibdeno en forma de molibdato, referido respectivamente a la masa de celulosa anhidra, a una temperatura de 30 a 100°C y un valor de pH de 1 a 7,
 - b) separación de celulosa deslignificada a partir de la mezcla obtenida en el paso a), bajo obtención de una disolución acuosa,
 - 10 c) puesta en contacto de la disolución acuosa obtenida en el paso b) con un material soporte, que comprende un silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria, a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 7, bajo obtención de una mezcla de material soporte cargado con molibdato y una disolución acuosa empobrecida en molibdato,
 - d) separación de material soporte cargado con molibdato a partir de la mezcla obtenida en el paso c) mediante flotación, bajo obtención de una disolución acuosa empobrecida en molibdato,
 - 15 e) puesta en contacto del material soporte cargado con molibdato con una disolución acuosa a un valor de pH en el intervalo entre 7 y 14, bajo obtención de una mezcla de material soporte empobrecido en molibdato y una disolución acuosa cargada con molibdato,
 - f) separación de material soporte empobrecido en molibdato a partir de la mezcla obtenida en el paso e), bajo obtención de una disolución acuosa cargada con molibdato, y
 - 20 g) recirculación en el paso a) de la disolución acuosa cargada con molibdato obtenida en el paso f).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el paso d), en la flotación, se conduce aire a través de la mezcla obtenida en el paso c).
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en el paso d), tras la flotación, se filtra adicionalmente la disolución acuosa empobrecida en molibdato.
- 25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el paso d) se separa material soporte cargado con molibdato mediante flotación como espuma acuosa, se transforma la espuma acuosa en una suspensión acuosa concentrada, y se filtra la suspensión acuosa concentrada.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el paso f) se separa material soporte empobrecido en molibdeno mediante flotación.
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material soporte comprende más de un 30 % en peso, preferentemente más de un 50 % en peso de silicato estratificado sometido a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el silicato estratificado es una bentonita, hectorita o atapulgita.
- 35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la sal amónica cuaternaria presenta al menos un resto alquilo apolar con 6 a 24, preferentemente 10 a 22 átomos de carbono.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se devuelve al paso c) material soporte separado en el paso f), empobrecido en molibdato.
- 40 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en el paso a) la mezcla acuosa contiene un 0,2 a un 4 % en peso, preferentemente un 0,3 a un 1 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa de celulosa anhidra.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en el paso a) la mezcla acuosa contiene 30 a 700 ppm, preferentemente 50 a 500 ppm de molibdeno, referido a la masa de celulosa anhidra, en forma de molibdato.
- 45 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que en el paso a) se efectúa una deslignificación de celulosa a una temperatura de 60 a 95°C, preferentemente 75 a 95°C.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que en el paso a) se efectúa la deslignificación de celulosa a un valor de pH de 2 a 6, preferentemente 2,5 a 5,5.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que en el paso c) el valor de pH se sitúa en el intervalo de 3 a 6, y preferentemente en el intervalo de 3,5 a 5.

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que en el paso e) el valor de pH se sitúa en el intervalo de 7 a 12, y preferentemente en el intervalo de 8 a 11.

5 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que en el paso c) se emplean 10 a 1000, preferentemente 50 a 500 partes en peso de material soporte por parte en peso de molibdeno.