



20 DIC. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | |
|----|-----------------------|----|
| ES | NUMERO | A1 |
| | 470368 | |
| | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 31 MAYO 1978 | |

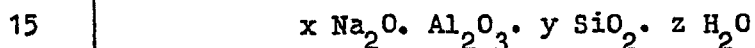
PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|
| PRIORITYS: | | |
| 31 NUMBER | 32 DATE | 33 COUNTRY |
| 23049 | 31 de mayo de 1.977 | Inglaterra |
| 47 DATE OF PUBLICATION | 51 INTERNATIONAL CLASSIFICATION | 52 PATENT OF WHICH THIS IS A DIVISION |
| | CO1B; B015 | |
| 54 TITLE OF THE INVENTION | | |
| PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ZEOLITA A | | |
| 71 APPLICANT(S) | | |
| ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN & COMPANY LIMITED. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| John Keay House, St. Austell, Cornwall P125 4DJ, Inglaterra. | | |
| 72 INVENTOR(S) | | |
| ANDREW PAUL FERRIS. | | |
| 73 PROPRIETOR(S) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTATIVE | | |
| GOMEZ-ACEBO. | | |

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de una zeolita sintética, en particular zeolita A.

5 Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados, cristalinos, del grupo I ó II de los elementos de la Tabla Periódica y consisten en una red tridimensional de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 enlazados entre sí mediante corte de todos los átomos de oxígeno. Muchas zeolitas son de utilidad como tamices moleculares y pueden tener también altas capacidades
10 de intercambio de cationes.

Una zeolita sintética que tiene una capacidad intercambiadora de cationes especialmente elevada es la conocida como zeolita A. La zeolita A se puede representar por la fórmula:



en donde x es de 0,8 a 1,2, y es de 1,8 a 2 y z es de 0 a 5,1. En virtud de su elevada capacidad intercambiadora de cationes, la zeolita A es muy útil para ablandar el agua intercambiando sus iones Na^+ por iones Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua dura. Ya se ha
20 propuesto la utilización de zeolita A en composiciones detergentes para sustituir los fosfatos condensados que hasta el presente han sido empleados para la precipitación de los iones calcio y magnesio, debido a que el empleo de fosfato en los detergentes tiene un efecto perjudicial sobre el ambiente.

25 En las Patentes USA Nos. 2.992.068; 3.065.054; 3.100.684; 3.114.603; 3.119.659; 3.185.544; y 3.370.917. Se describen procedimientos para la producción de zeolitas a partir de metacaolín. Estos procesos conocidos tienen el inconveniente de que la zeolita producto obtenida resulta contener
30 frecuentemente una cantidad significativa de iones extraños

que están altamente coloreados, por ejemplo el ión Fe^{3+} . Como resultado, la blancura del producto zeolita (medida en términos de la reflectancia a la luz violeta del producto zeolita) se reduce y no se puede mejorar por medio de los reactivos convencionales blanqueantes o complejantes.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación, a partir de un mineral del grupo de la candita, de una zeolita A que tiene un contenido en iones extraños decolorantes sustancialmente inferior y, por tanto, una mejor blancura que los productos de los procesos conocidos.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar zeolita A a partir de un mineral del grupo de la candita, cuyo proceso comprende las siguientes etapas:

(a) calcinar un mineral del grupo de la candita que está sustancialmente libre de agregados y que prácticamente no tiene asociado con el mismo ningún hierro superficial ni más de 0,5 % en peso de hierro intersticial, efectuándose la calcinación a una temperatura del orden de 550 a 925°C y durante un tiempo tal que la pérdida tras ignición durante 2 horas a 1.000°C de una muestra del mineral calcinado sea inferior al 1% en peso, para formar un mineral de candita calcinado;

(b) preparar una mezcla acuosa del mineral de candita calcinado y una solución acuosa de hidróxido sódico de concentración no inferior a 5M aproximadamente, es decir no inferior a 5 molar aproximadamente, siendo tales las proporciones de mineral de candita calcinado e hidróxido sódico en la mezcla acuosa que la relación molar Na_2O/SiO_2 sea del orden de 0,5 a 1,5;

(c) calentar la mezcla acuosa a una temperatura de 60 a 100°C durante un tiempo de 2 a 8 horas, para formar la zeolita A deseada; y

(d) separar zeolita A cristalina de la mezcla acuosa.

5 El mineral del grupo de la candita empleado como material de partida del proceso de esta invención puede ser, por ejemplo, nacrita, diquita o haloisita, pero ventajosamente se utiliza caolinita.

10 Se ha encontrado que es importante que la cantidad de hierro u otras impurezas decolorantes, presentes en el mineral del grupo de la candita a partir del cual se obtiene el mineral de candita calcinado, sea lo más pequeña posible. Por ejemplo, el hierro puede estar presente en un caolín en dos formas diferentes: puede existir sobre la superficie de las
15 partículas de caolinita como partículas de impurezas o puede encontrarse dentro de la red cristalina de las partículas del caolín en forma de impurezas intersticiales. En la primera forma, el hierro es accesible a los reactantes y deberá eliminarse en la forma más completa posible, por ejemplo tratando
20 el caolín con exceso de un agente reductor, tal como ditionito sódico o de zinc, sulfito sódico o hidrazina. En la segunda forma, la cantidad de hierro u otra impureza decolorante presente, se puede reducir separando de la caolinita, en la mayor medida posible, las impurezas decolorantes tales como mica, turmalina, montmorillonita y formas impuras de titanía que están
25 presentes en el caolín. La cantidad de impurezas decolorantes presentes se puede reducir por diversos métodos, pero dos métodos convenientes consisten en (a) pasar una suspensión acuosa desfloculada del caolín a través de un separador magnético y
30 (b) eliminar prácticamente todas las partículas que tienen un

diámetro esférico equivalente superior a un valor dado, obteniéndose buenos resultados en el caso de que se eliminen todas aquellas partículas que tienen un diámetro esférico equivalente superior a 2 micras. En general, se ha encontrado que es necesario que el mineral del grupo de la candita no tenga, asociado con el mismo, prácticamente ningún hierro superficial ni más de 0,5 % en peso de hierro intersticial.

Igualmente, se ha encontrado que al objeto de obtener la mejor brillantez y capacidad intercambiadora de cationes en la zeolita A, es importante que el mineral del grupo de la candita esté prácticamente libre de agregados. Si es necesario, el mineral debe someterse a molienda de alta energía antes de la calcinación, para reducir el número de agregados presentes. La cantidad de energía que se necesita disipar en el mineral, para esta finalidad, depende del tipo de molino utilizado, pero se ha encontrado que en general debe ser de por lo menos 80 kJ.kg^{-1} y preferiblemente del orden de 100 a 400 kJ.kg^{-1} . Con preferencia, el mineral se muele hasta que no puede obtenerse ya ninguna mejora adicional en la brillantez del mineral. Puede observarse que se puede obtener una mejora adicional en la brillantez y capacidad intercambiadora de cationes de una zeolita A, sometiendo el mineral de candita calcinado a una molienda de alta energía, pero dicho procedimiento debe ser evitado normalmente en el caso de que el mineral sin calcinar haya sido molturado suficientemente antes de la calcinación.

El mineral de candita calcinado se puede obtener en una forma adecuada por calcinación del mineral a una temperatura del orden de 550 a 925°C durante un tiempo que oscila desde un cuarto de hora a 20 horas, de modo que la pérdida

tras la ignición durante 2 horas a 1.000°C de una muestra del mineral calcinado sea inferior a 1% en peso y con preferencia inferior a 0,1 % en peso. Convenientemente, el mineral se cal-
cina a una temperatura superior a 800°C, pero no superior a
5 925°C, durante un tiempo del orden de media hora a 6 horas. Si
la calcinación se efectúa a temperatura superior a unos 925°C,
el producto es una espinela en defecto que tras el tratamiento
con soluciones de hidróxido sódico proporciona zeolita Y y no
zeolita A. Si la calcinación se efectúa a temperaturas por de-
10 bajo de unos 550°C, el producto formado tras el tratamiento
del material calcinado con hidróxido sódico, es zeolita HS.

En la etapa (b) del proceso de la invención, la
concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico es
con preferencia de 5 a 6 M aproximadamente (correspondiente a
15 proporciones molares de H_2O/Na_2O del orden de 23 a 19 aproxima-
damente), si bien pueden utilizarse soluciones con mayores con-
centraciones de hidróxido sódico. Las proporciones de mineral
de candita calcinado y de hidróxido sódico en la mezcla son
preferiblemente tales que la relación molar Na_2O/SiO_2 sea del
20 orden de 0,8 a 1,2.

Después de la etapa (b) y antes de la etapa (c),
se pueden llevar a cabo una o más operaciones para separar de
la mezcla cualquier ión extraño decolorante que se haya disuelto
del mineral de candita calcinado por la solución concentrada
25 de hidróxido sódico; dichas operaciones pueden comprender, por
ejemplo, el calentamiento de la mezcla acuosa a una temperatura
de 60 a 100°C, preferiblemente de 90 a 95°C, con el fin de di-
solver los iones extraños decolorantes, formando la mayor parte
de estos últimos una suspensión coloidal que se puede separar
30 de la suspensión acuosa del mineral de candita calcinado por

filtración, o el tratamiento de la mezcla acuosa a una temperatura de 150 a 100°C con un agente reductor, tal como ditionito sódico o de zinc, o sulfito sódico o hidrazina, o con un agente complejante para los iones extraños decolorantes, tal como ácido fosfórico o un compuesto amino, por ejemplo etilendiamina, glicina o EDTA. Después de dicha operación, la mezcla acuosa tratada se diluye convenientemente con agua hasta que la concentración de hidróxido sódico es de 5 a 6 M aproximadamente. En la etapa (c) del proceso de la invención, la temperatura a la cual se calienta la mezcla acuosa es con preferencia de 80 a 100°C y más preferiblemente de 80 a 90°C y la mezcla se mantiene ventajosamente a dicha temperatura durante un tiempo de 2 a 6 horas.

En la etapa (d) del proceso según la invención, la zeolita A cristalizada se separa convenientemente de la mezcla acuosa por filtración o centrifugado.

La torta de cristales de zeolita A, obtenida tras terminar la etapa (d), se lava preferiblemente hasta estar libre de especies disueltas, re-enlechando la torta en agua a temperatura ambiente o a una temperatura de hasta 100°C y filtrando o centrifugando la lechada por segunda vez. Es importante el no lavar la zeolita A en un grado tal que la concentración de los iones sodio en la solución descienda a un nivel muy bajo. Si esto sucede, la brillantez de la zeolita A comienza a descender de nuevo. Se ha encontrado que es mejor lavar la zeolita A hasta que la concentración de iones sodio en la solución de lavado es de 500 a 10.000 ppm (gramos de sodio por millón de ml de solución).

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se trata un caolín con ditonito sódico para separar hierro superficial asociado con el mismo, siendo la cantidad de hierro intersticial presente en el caolín inferior a 0,5 % en peso. El caolín se mueve durante un tiempo suficiente para disipar en la arcilla más de 1000 kJ.kg^{-1} de arcilla. El caolín se calcina luego a una temperatura de 600°C durante 16 horas y se encuentra que la pérdida tras la ignición durante 2 horas a 1.000°C de una muestra de la arcilla calcinada es inferior a 0,1 % en peso.

El metacaolín así obtenido se pulveriza y se mezclan 80 g del producto en polvo con 90 ml de una solución de hidróxido sódico 15M. La mezcla acuosa resultante se calienta a una temperatura del orden de 90 a 95°C . La relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la mezcla es de 0,94. Se forma una suspensión coloidal de hidróxido férrico que se separa del metacaolín por filtración. El hidróxido férrico coloidal se elimina por filtración fina y el filtrado claro se diluye hasta que la concentración de hidróxido sódico en la solución es equivalente a 3 M, volviéndose a mezclar entonces con el metacaolín. La lechada resultante se calienta a una temperatura de 90 a 95°C durante 5 horas y la zeolita A, que cristaliza durante este periodo, se separa por filtración, se lava por resuspensión en agua, se filtra de nuevo y se seca. La zeolita A resulta tener una reflectancia de 90,8 cuando se mide a una longitud de onda de 457 nm, de acuerdo con las normas I.S.O. Nos. 2469, 2470 y 2471.

Con fines comparativos, una muestra de zeolita A preparada de acuerdo con el proceso descrito en la Patente USA No. 3.114.603 (en donde el metacaolín se mezcla con solución de

hidróxido sódico 2M aproximadamente) resulta tener una reflectancia, a una longitud de onda de 457 nm, de 87,1 según las citadas normas I.S.O.

EJEMPLO 2

5 Se mezclan 80 g del metacaolín preparado en la forma descrita en el ejemplo 1 con 90 ml de una solución de hidróxido sódico 15 M a temperatura ambiente, y el hierro que se disuelve del metacaolín se precipita como hidróxido férrico coloidal. El precipitado coloidal se trata con solución de
10 ditionito sódico para reducir el hierro a estado ferroso y a continuación con ácido ortofosfórico para formar fosfato ferroso que es estable y solamente está coloreado de modo ligero. La lechada se diluye entonces con agua hasta que la concentración de hidróxido sódico en la solución es equivalente
15 a 3 M y la lechada diluida se calienta a una temperatura de 90 a 95°C durante 5 horas. La zeolita que cristaliza durante este periodo se separa por filtración, se lava por resuspensión en agua caliente, se filtra de nuevo y se seca. La zeolita A resulta tener una reflectancia, a una longitud de onda de
20 457 nm de 91,6, de acuerdo con las normas I.S.O.

EJEMPLO 3

 Se mezclan 80 mg del metacaolín preparado en la forma descrita en el ejemplo 1, con 90 ml de una solución de hidróxido sódico 10 M y se calienta a una temperatura de
25 90-95°C durante 5 horas. La zeolita A cristaliza durante este periodo y se separa por filtración, se lava por resuspensión con agua caliente, se filtra de nuevo y se seca. La zeolita A resulta tener una reflectancia, a una longitud de onda de 457 nm, de 90,7 de acuerdo con las normas I.S.O.

EJEMPLO 4

Un caolín parcialmente refinado procedente de South Devon, que tiene una distribución del tamaño de partícula tal que el 76 % en peso consiste en partículas con un diámetro esférico equivalente inferior a 2 micras, se trata en suspensión acuosa, a un pH de 2,8, con 4,5 kg de ditonito sódico por tonelada de caolín seco, al objeto de eliminar prácticamente la totalidad del hierro superficial del caolín. El pH se eleva entonces a 4,5 con hidróxido sódico. La suspensión de caolín tratado se desflocula luego con 0,13 % en peso, basado en el peso de caolín seco, de un agente dispersante de silicato sódico que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,4, y el pH se ajusta a 8,5 con hidróxido sódico. La suspensión desfloculada se somete entonces a sedimentación gravitacional durante un tiempo suficiente para sedimentar prácticamente la totalidad de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente superior a 2 micras, con lo cual el hierro intersticial presente en el caolín se reduce a menos de 0,5 % en peso.

La suspensión del caolín refinado se flocula (reducción del pH de la suspensión a 4 con ácido clorhídrico), se filtra y la torta de filtración se seca a 80°C. El caolín seco se muele entonces durante un tiempo que, por experimentación, proporciona el máximo incremento en brillantez del polvo. El producto molido se divide en tres porciones (1), (2) y (3), que se calcinan en un horno de mufla bajo las siguientes condiciones:

Porción (1) a 600°C durante 16 horas

Porción (2) a 750°C durante 4 horas

Porción (3) a 870°C durante 4 horas.

Cada porción del metacaolín así obtenido se muele entonces durante un tiempo suficiente para conseguir el máximo

incremento en brillantez del polvo. A continuación se agitan muestras de 80 g de cada porción de metacaolín molido en:

(a) 450 ml de solución de hidróxido sódico 3M (relación molar $H_2O/Na_2O = 38,1$), ó

(b) 270 ml de solución de hidróxido sódico 5M (relación molar $H_2O/Na_2O = 23,2$);

y se mantiene durante 3 horas a 85°C para convertir el metacaolín en zeolita A. En cada caso, la relación molar Na_2O/SiO_2 es de 0,94 aproximadamente. La zeolita A se separa de la solución y, en cada caso, se lava la zeolita A con agua hasta que la concentración de ión sódico en la solución de lavado es de 500 a 10.000 ppm.

La reflectancia a la luz de longitud de onda 457 nm y 574 nm se mide a continuación para la zeolita A seca según las normas ISO Nos. 2469, 2470 y 2471. La capacidad intercambiadora de cationes de la zeolita A se mide también por agitación vigorosa de 1 g de zeolita seca A durante 15 minutos a 22°C en 1 litro de una solución que contiene 0,594 g de cloruro de calcio (300 mg de óxido de calcio por litro), ajustándose el pH de la solución a 10 con hidróxido sódico diluido. La suspensión se filtra entonces y se determina la concentración de ión calcio en la fase acuosa por valoración con EDTA. La cantidad de calcio adsorbido por la zeolita A (capacidad intercambiadora de cationes) se encuentra por diferencia y se expresa como miliequivalentes de ión calcio por 100 g de zeolita A seca (meg./100 g).

Los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

| Condiciones de calcina- ción | Hidróxido sódico 3M | | | Hidróxido sódico 5M | | |
|---------------------------------|--|---------------|---|--|---------------|---|
| | % reflectan- cia a la luz de lon- gitud de onda: | | Capaci- dad in- tercam- biadora de cationes | % reflectan- cia a la luz de lon- gitud de onda: | | Capacidad intercam- biadora de catio- nes |
| | <u>457 nm</u> | <u>574 nm</u> | <u>meg/100g</u> | <u>457 nm</u> | <u>574 nm</u> | <u>meg/100 g</u> |
| 600°C durante 16 horas | 88,1 | 94,4 | 527 | 89,0 | 94,4 | 541 |
| 750°C durante 4 horas | 88,5 | 94,5 | 501 | 89,7 | 94,8 | 551 |
| 870°C durante 4 horas | 89,1 | 94,7 | 532 | 90,5 | 95,3 | 563 |

Estos resultados demuestran que las propiedades de la zeolita A se mejoran a medida que la temperatura de calcina-
ción del caolín inicial se eleva dentro de la gama de 550 a 925°C,
y que por otra parte se obtienen los mejores resultados cuando
el metacaolín se hace reaccionar con hidróxido sódico 5M en lugar
de 3M.

EJEMPLO 5

Otra muestra del mismo caolín inicial que el usado
en el ejemplo 4, se trata con ditionito sódico del mismo modo,
al objeto de eliminar practicamente la totalidad del hierro su-
perficial del caolín. La suspensión de caolín tratado se divide
entonces en tres porciones.

Una porción se desflocula con 0,13 % en peso, basado
en el peso de caolín seco, del mismo agente dispersante de sili-
cato sódico usado en el ejemplo 4 y el pH se ajusta a 8,5 con hi-
dróxido sódico. La suspensión desfloculada se somete entonces a
una clasificación del tamaño de partículas por sedimentación gra-

5 vitacional durante un tiempo suficiente para sedimentar prácticamente la totalidad de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente superior a 2 micras, con lo cual el hierro intersticial presente en el caolín se reduce a menos de 0,5% en peso. La suspensión de caolín refinado se flocula entonces reduciendo el pH a 4 con ácido clorhídrico.

10 La segunda porción se desflocula del mismo modo que la primera, pero se somete entonces a un proceso de separación magnética para separar las impurezas que contienen hierro intersticial. La suspensión se pasa tres veces a través de una cámara de separación rellena de lana de acero inoxidable ferromagnético con una proporción de vacíos de 95% en volumen, empleando un campo magnético con una intensidad de 13 kilogauss (1,3 tesla). Las impurezas magnetizables, tales como mica y
15 turmalina, que llevan hierro, quedan retenidas en el relleno dejando en suspensión a la caolinita más pura. De este modo, el hierro intersticial presente en el caolín se reduce de nuevo a un nivel inferior al 0,5 % en peso. Esta suspensión se flocula entonces reduciendo el pH a 4 con ácido clorhídrico.

20 La tercera porción no se somete a tratamiento adicional.

25 Cada porción se filtra y la torta de filtración obtenida se seca a 80°C. Las arcillas secas se muelen del modo descrito en el ejemplo 4 y a continuación se calcinan para producir metacaolín en un horno de mufla a 600°C durante 16 horas. En cada caso, el metacaolín se somete a una molienda adicional en la forma descrita en el ejemplo 4. A continuación se agitan muestras de 80 g de cada metacaolín en 270 ml de solución de
30 hidróxido sódico 5M (relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,94$) y se mantiene durante 3 horas a 85°C para convertir el metacaolín en zeolita

A. La zeolita A se separa de la solución y, en cada caso, la zeolita A se lava con agua hasta que la concentración de ión sodio en la solución de lavado es de 500 a 10.000 ppm. La zeolita A se filtra y se seca a continuación.

5

La reflectancia a la luz de longitudes de onda 457 y 574 nm se mide a continuación (según las normas ISO adecuadas) para el caolín inicial tratado, metacaolín y zeolita A. Los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente Tabla 2:

TABLA II

10

| Tratamiento del caolín inicial | Caolín tratado | | Metacaolín | | Zeolita A | |
|--|--|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | % reflectancia a la luz de longitud de onda de | | | | | |
| | <u>457 nm</u> | <u>574 nm</u> | <u>457 nm</u> | <u>574nm</u> | <u>457nm</u> | <u>574nm</u> |
| Ditionito sódico solamente | 85,7 | 88,9 | 83,6 | 90,9 | 84,5 | 91,8 |
| Ditionito sódico + separación magnética | 87,3 | 90,9 | 88,5 | 93,9 | 88,4 | 93,9 |
| Ditionito sódico + clasificación del tamaño de partícula | 86,7 | 90,3 | 87,6 | 93,4 | 88,3 | 93,9 |

15

Estos resultados demuestran que se consiguen mejoras sustanciales en la blancura de la zeolita A en el caso de que el caolín inicial se trate previamente a la calcinación al objeto de separar las impurezas conteniendo hierro.

EJEMPLO 6

20

Un caolín parcialmente refinado procedente de Cornwall, que tiene una distribución del tamaño de partícula tal que el 76 % en peso consiste en partículas con un diámetro

esférico equivalente inferior a 2 micras, se suspende en agua y la suspensión obtenida se divide en dos porciones.

5 Una de las porciones se trata con suficiente ácido sulfúrico para reducir el pH a 2,8 y a continuación con 2,7 kg de ditionito sódico por tonelada de caolín seco con el fin de separar prácticamente la totalidad del hierro superficial del caolín.

La otra porción no se trata con ditionito sódico.

10 Ambas porciones se filtran y las tortas de filtración obtenidas se secan a 80°C. El caolín seco se muele hasta que no se obtiene ninguna mejora más en la brillantez y cada porción se subdivide luego en tres porciones (1), (2) y (3), las cuales se calcinan en un horno de mufla bajo las siguientes condiciones:

- 15 Porción (1) a 600°C durante 16 horas
Porción (2) a 750°C durante 4 horas
Porción (3) a 870°C durante 4 horas.

20 En cada caso, el metacaolín se somete a una molienda adicional en la forma descrita en el ejemplo 4. A continuación se agitan muestras de 80 g de cada metacaolín en 270 ml de hidróxido sódico 5M y se mantiene durante 3 horas a 85°C para convertir el metacaolín en zeolita A. La zeolita A se separa de la solución y, en cada caso, la zeolita A se lava con agua hasta que la concentración de ión sodio en la solución de lavado es de 500 a 10.000 ppm. Se mide la reflectancia a la luz
25 de longitud de onda 457 nm para cada zeolita A seca, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 3 siguiente:

TABLA 3

| Tratamiento del caolín inicial | Calcinado a | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|
| | 600°C | 750°C | 870°C |
| | % de reflectancia a la luz de longitud de onda 457 nm | | |
| Ditionito sódico | 83,4 | 84,3 | 85,6 |
| Sin ditionito sódico | 75,5 | 77,7 | 82,0 |

5

Estos resultados demuestran que la brillantez de la zeolita A se mejora grandemente en el caso de que el caolín inicial se trate para separar el hierro superficial, especialmente cuando el caolín ha de calcinarse a una temperatura relativamente baja.

10

EJEMPLO 7

Otra muestra del mismo caolín inicial que el usado en el ejemplo 4, se trata de la forma descrita en el ejemplo 4, calcinándose el caolín tratado, refinado y molido en el horno de mufla a 870°C durante 4 horas para formar metacaolín. A continuación se agitan muestras de 80 g del metacaolín molido en 270 ml de solución de hidróxido sódico 5M y se mantiene durante 3 horas a 85°C para convertir el metacaolín en zeolita A.

15

Se lavan muestras de la zeolita A con agua caliente en diferentes grados, de modo que permanezcan diversas cantidades de ión sodio en la solución de lavado final. Las muestras de zeolita A se filtran y se secan y se mide entonces la reflectancia a la luz de longitud de onda 457 nm de acuerdo con las normas ISO adecuadas. Los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente Tabla 4.

20

25

TABLA 4

| <u>Concentración ion sodio (ppm)</u> <u>en la solución de lavado final</u> | <u>% reflectancia a la luz</u> <u>de longitud de onda 457 nm</u> |
|---|---|
| 90 | 87,0 |
| 150 | 87,7 |
| 250 | 89,3 |
| 800 | 90,5 |
| 950 | 89,8 |
| 7000 | 90,2 |
| 50000 | 88,7 |

EJEMPLO 8

Otra muestra del mismo caolín inicial del ejemplo 4, se trata con ditionito sódico y a continuación se somete a sedimentación gravitacional durante un tiempo suficiente para sedimentar prácticamente la totalidad de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente superior a 2 micras, en la forma descrita en el ejemplo 4. De este modo, se separa prácticamente la totalidad del hierro superficial y el contenido en hierro intersticial se reduce a un nivel inferior a 0,5% en peso.

La suspensión de caolín refinado se flocula reduciendo el pH a 4 con ácido clorhídrico, se filtra y la torta de filtración se seca a 80°C. El caolín seco se divide entonces en dos porciones, A y B. La porción A se muele bajo las condiciones que proporciona la máxima brillantez y la porción B no se muele. Ambas porciones A y B se calcinan luego durante 4 horas a 870°C. El metacaolín producido por calcinación de la porción A se divide de nuevo en dos porciones, A(1) y A(2). La porción A(1) se muele durante un tiempo que, según se ha encontrado, proporciona la máxima brillantez del metacaolín y las porciones A(2) y B no se muelen. A continuación se agitan muestras de 80 g de cada metacaolín en 270 ml de hidróxido só-

5 dico 5M y se mantiene durante 3 horas a 85°C para convertir el metacaolín en zeolita A. En cada caso, la zeolita A se lava con agua hasta que la concentración de ión sodio de la solución de lavado es de 500 a 10.000 ppm. La reflectancia a la luz de longitudes de onda 457 y 574 nm se mide a continuación para cada zeolita seca A de acuerdo con las normas ISO adecuadas, ofreciéndose los resultados obtenidos en la siguiente Tabla 5:

TABLA 5

| | | % reflectancia a la luz de longitud de onda | |
|----|----------------|---|---------------|
| 10 | <u>Porción</u> | <u>457 nm</u> | <u>574 nm</u> |
| | A(1) | 90,5 | 95,3 |
| | A(2) | 89,6 | 95,0 |
| | B | 83,9 | 89,2 |

15 Estos resultados demuestran que la molienda del caolín antes de la calcinación y la molienda del metacaolín, contribuyen a la brillantez final de la zeolita A, pero la contribución más importante a la mejora de la brillantez se encuentra en la molienda del caolín antes de la calcinación.

EJEMPLO 9

20 Una muestra de haloisita que tiene una distribución del tamaño de partícula tal que el 90% en peso consiste en partículas con un diámetro esférico equivalente inferior a 1 micra y prácticamente sin hierro superficial y con un contenido total en hierro de 0,2 % en peso de Fe_2O_3 , se muele durante un tiempo tal que la molienda adicional no proporciona ya mejora alguna en la brillantez del polvo seco, y el polvo se divide en dos porciones (1) y (2), que se calcinan en un horno de mufla bajo las siguientes condiciones:

- 30 Porción (1) a 600°C durante 4 horas, y
 Porción (2) a 870°C durante 4 horas

Cada porción de la haloisita calcinada se muele entonces durante un tiempo suficiente para conseguir el incremento máximo en brillantez del polvo. A continuación se agitan muestras de 80 g de cada porción de haloisita calcinada en:

- (a) 450 ml de solución de hidróxido sódico 3M; y
- (b) 270 ml de solución de hidróxido sódico 5M;

durante 3 horas a 85°C, para convertir la haloisita calcinada en zeolita A. En cada caso, la zeolita A se lava con agua hasta que la concentración en ión sodio de la solución de lavado es de 500 a 10.000 ppm.

A continuación se mide la reflectancia a la luz de longitudes de onda 457 y 574 nm y la capacidad intercambiadora de cationes de cada zeolita A seca, de acuerdo con los métodos descritos en el ejemplo 4. Los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente Tabla 6:

TABLA 6

| Condiciones de cal- cinación | Hidróxido sódico 3M | | | Hidróxido sódico 5M | | |
|---------------------------------|---|---|-----|--|---|-----|
| | % reflec- tancia a la luz de longi- tud de onda <u>457 nm 574nm</u> | Capaci- dad in- tercam- biadora de ca- tiones <u>meg/100g</u> | | % reflec- tancia a la luz de longi- tud de onda <u>457nm 574nm</u> | Capaci- dad in- tercam- biadora de ca- tiones <u>meg/100g</u> | |
| 600°C durante 4 horas | 83,3 | 90,4 | 500 | 84,4 | 91,1 | 450 |
| 70°C durante 4 horas | 89,2 | 93,7 | 260 | 90,7 | 95,0 | 490 |

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar zeolita A, a partir de un mineral del grupo de la candita, caracterizado porque comprende las etapas:

5 (a) calcinar un mineral del grupo de la candita que está sustancialmente libre de agregados y que prácticamente no tiene asociado con el mismo ningún hierro superficial ni más de 0,5 % en peso de hierro intersticial, efectuándose la calcinación a una temperatura del orden de 550 a 925°C y durante un tiempo tal que la pérdida tras ignición durante 2
10 horas a 1.000°C de una muestra del mineral calcinado sea inferior al 1% en peso, para formar un mineral de candita calcinado;

15 (b) preparar una mezcla acuosa del mineral de candita calcinado y una solución acuosa de hidróxido sódico de concentración no inferior a 5M aproximadamente, es decir no inferior a 5 molar aproximadamente, siendo tales las proporciones de mineral de candita calcinado e hidróxido sódico en la mezcla acuosa que la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sea del orden de 0,5
20 a 1,5;

 (c) calentar la mezcla acuosa a una temperatura de 60 a 100°C durante un tiempo de 2 a 8 horas, para formar la zeolita A deseada; y

 (d) separar zeolita A cristalina de la mezcla acuosa.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho mineral del grupo de la candita se trata con un agente reductor para separar prácticamente la totalidad del hierro superficial.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque antes de la etapa (a) se separan, del mineral del grupo de la candita, prácticamente todas las par-

tículas que tienen un diámetro esférico equivalente superior a 2 micras.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque antes de la etapa (a) el mineral del grupo de la candita se pasa a través de un separador magnético para reducir el contenido en hierro intersticial del mineral a menos de 0,5 % en peso.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque antes de la etapa (a) el mineral del grupo de la candita se muele durante un tiempo y bajo condiciones tales que se disipe en dicho mineral una cantidad de energía del orden de 100 a 400 kJ.kg⁻¹ de mineral.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mineral del grupo de la candita se calcina a una temperatura superior a 800°C.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (b), la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico es de 5 a 6 M.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (b), las proporciones de mineral de candita calcinado y de hidróxido sódico en la mezcla acuosa son tales que la relación molar Na₂O/SiO₂ es de 0,8 a 1,2.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (c), la mezcla acuosa se calienta a una temperatura de 80 a 90°C y se mantiene a dicha temperatura durante un período de 2 a 6 horas.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el mineral del grupo de la candita es un caolín.

5 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zeolita A cristalina separada, obtenida de la etapa (d), se lava con agua hasta que la concentración de iones sodio en la solución de lavado es de 500 a 10.000 g de sodio por millón de ml de solución.

10 12.- Procedimiento para preparar zeolita A, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

31 MAY 1978

ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN & COMPANY
LIMITED.


D. M. GÓMEZ ACEBO Y P...
p. p. Firmados J. Gómez