



ES 470773 A1
FECHA DE PRESENTACION
14 JUN. 1978

JUN. 1979

PATENTE DE INVENCION

Concedida el Registro de acuerdo con lo que figura en la presente memoria y según el contenido de la memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO P 27 27 053.7	32 FECHA de 15 de Junio 1.977	33 PAIS Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION <u>PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CONDENSADOS SILICEOS DE CUELLO PARA TUBOS ALCALINO-TERREOS.-</u>		
71 SOLICITANTE (S) FIRMA SOU-CHEMIE AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MUNICH (REP.FED.DE ALEMANIA), Lenbachplatz, 5		
72 INVENTOR (ES) Rudolf Fahn y Nikolaus Fandori		
73 TITULAR (ES) FIRMA SOU-CHEMIE AG.		
74 REPRESENTANTE M.V. DE LA TORRE.-		

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de formadores silíceos de complejos de iones alcalinotérreos mediante efecto de adsorción.-

5 Ya es sabido que los minerales arcillosos de la clase de las, Montmorillonitas y Beidellitas constituyen unos intercambiadores naturales de cationes y son como tales capaces de li-
ger ó unir los iones alcalino térreos y de los metales pesados. Las bentonitas naturales, por ejemplo, tienen una capacidad de
10 canje de iones de aproximadamente 80 hasta 160 mval/100 gra. El intercambiador de los iones se basa en una carga electronegati-
va del excedente de silicatos de capa de Montmorillonita, la principal parte componente de las bentonitas. Por la aplicación
natural e isomorfa en la capa octaedra de, por ejemplo, los iones
15 del aluminio trivalentes por unos iones bivalentes, en su mayor parte de magnesio, ó bien también en la capa tetraedra de los iones tetraivalentes de silicio por, ejemplo, los iones tri-
valentes del aluminio, se produce un déficit electropositivo en la carga de las láminas de silicato, el cual es compensado, por
20 ejemplo, por los iones alcalinos ó bien alcalinotérreos.-

En el caso de los minerales de la clase de las Montmorillonitas y de las beidellitas, que son activados mediante ácidos, están disueltos los iones de la capa octaedra pudiendo ser
variadas según sea la concentración de los ácidos, según sea la
25 temperatura, el tiempo, así como según la presión la cantidad de iones de la capa de octaedra, los cuales se asocian con la solu-

c-ion, así como la cantidad de iones de la capa tetraedra, que son solubles en el ácido. En tal caso aumentan la superficie específica y el número de los poros microscópicos, mientras que se reduce al mismo tiempo la capacidad de canje ó intercambio de iones.-

Para muchas aplicaciones, sin embargo, resulta conveniente combinar la buena capacidad de absorción, que es consecuencia de la elevada superficie específica, con una buena capacidad de canje de iones. Esto se aplica generalmente en todos aquellos casos en los que, aparte de la unión de los cationes, se pretende conseguir también un ligazón con ó bien la adsorción de aquellas moléculas que pueden ser no polares ó bien polares en mayor ó menor grado. En tal caso se trata, por ejemplo, de las moléculas de los colorantes, de los productos teñidos de la polimerización, de las sustancias de albúmina así como de los enucleamientos ó impurezas en las grasas y de los aceites.-

Otros campos de aplicación son las aguas residuales que parte de las impurezas catódicas contienen por ejemplo, también aceites, grasas y otras materias químicas como son las sustancias de albúmina, los fenoles, los restos de disolventes, etc, etc. Unos problemas similares se presentan en el lavado, en el que deben ser eliminados, por un lado, los iones alcalinos-térreos que en el agua de lavado están contenidos como endurecedores, así como, por la otra parte las partículas de impurezas, de los colorantes y de las grasas, las que han sido separadas de los objetos lavados.-

La presente invención se basa en la tarea de proporcionar una composición de sustancias de silicatos, que posea, -
55 por una parte una buena capacidad de adsorción así como, por --
otra parte, una buena capacidad para la formación de complejos
para iones alcalino-térreos.-

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que una tal
composición de sustancias se obtiene porque una materia, de la
60 que se dispone por la activación de ácidos partiendo de un ming
rel de la clase de las Montmorillonitas y Beidellitas, es "car-
gada" con álcali.-

Por éste motivo la presente invención tiene por obje-
to facilitar un formador silíceo de complejos para iones, alcali-
65 linotérreos, el cual tiene efecto de adsorción y que está carag
terizado por el hecho de que el mismo puede ser fabricado por la
"carga" de una materia que se obtiene por la activación median-
te ácidos de un mineral de la clase de las Montmorillonitas y -
Beidellitas con álcali.-

70 Los minerales de la clase de las Montmorillonitas y -
Beidellitas se han explicado con más detalles, por ejemplo, en
la "Ullmanns Enziklopädie der Technischen Chemie" (Enciclopedia
Ullmanns de la Técnica Química), Tomo 17, Página 593 hasta 594.
Esta clase ó grupo comprende las Montmorillonitas (el mineral más
75 importante de las bentonitas), la hectorita, la beidellita, la
cazonite y las nontronitas.-

Según la experiencia se emplea como material de parti-
da con preferencia una bentonita activada mediante ácidos, que
a continuación es "cargada" ó sea, tratada, con álcali. La ele-

80 boración de las bentonitas activadas mediante ácidos es, como --
tal, ya conocida. Para efectuar la activación, la materia de par-
tida es disgregada con preferencia dentro de un ácido mineral co-
mo el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico ó bien el ácido ní-
trico. También es posible el empleo de los ácidos orgánicos como
85 por ejemplo, el ácido acético. La disgregación de ácido puede --
ser efectuada en una suspensión diluida ó bien por el tratamien-
to de una masa de arcilla plástica mediante un ácido concentrado.
Existe asimismo la posibilidad de realizar la activación de la --
arcilla plástica mediante el ácido en la fase gaseosa como, por
90 ejemplo, con el cloruro de hidrógeno ó bien con el dióxido de --
azufre. Después de la activación, la materia es lavada ó con agua
ó bien con un ácido diluido, para luego ser secada.-

De acuerdo con la presente invención, se ha mostrado --
como especialmente apropiada una materia activada en ácido, con
95 un contenido en SiO_2 de aproximadamente el 68 hasta el 74% de pe-
so; con un contenido en Al_2O_3 ($+\text{Fe}_2\text{O}_3$) de aproximadamente el 15
hasta el 20% de peso; con un contenido en tierras alcalinas-($\text{CaO}+$
 MgO) de aproximadamente el 1 hasta el 4% de peso; así como con un
contenido en álcali ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) de aproximadamente el 1 hasta el
100 2% de peso, mientras que el resto es agua ligada que tiene una --
superficie específica de aproximadamente 200 hasta 350 m^2/gr . La
superficie específica se determina, por lo general, según el mé-
todo de BET.-

De una forma preferentemente se parte de una materia,
105 activada mediante el ácido, con un tamaño de partículas no supe-
rior de aproximadamente 50 μ . Un material de ésta clase se puede

110 obtener, por ejemplo, por el hecho de que se eliminan las partículas gruesas de más de 50μ , con preferencia de más de aproximadamente 15 hasta 20μ , por medio de un tratamiento del hidrociclón. En éste caso, se puede someter a la clasificación por hidrociclón ó el material de partida que todavía no está activado, ó bien la materia una vez efectuada la activación mediante el ácido. Con preferencia se realiza éste tratamiento con un material ya tratado por el ácido, dado que de éste modo se consigue también en las suspensiones concentradas todavía un buen efecto de separación. Las partículas gruesas que se han separado están constituidas, por regla general, por partículas de cuarzo, por partículas de mica, de feldespatos, de piritas y por partículas de hematita que acusan una capacidad mínima de adsorción y de ligazón, respectivamente, para los iones. Estas partículas gruesas también estorbarían debido a su mayor dureza para muchas aplicaciones. En el caso de la aplicación de los formadores de complejos para los lavados (lavanderías), por ejemplo, éstas partículas gruesas conducirían a una mayor abrasión de las fibras.

115

120

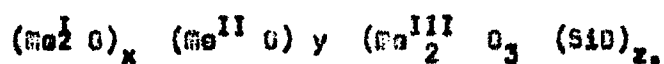
125

Para efectuar la "carga" del material activado mediante ácidos, se emplea con preferencia un hidróxido de álcali, un carbonato de álcali, un fosfato alcalino, ó bien un borato alcalino. La "carga" se realiza preferentemente por el hecho de que el material activado por ácido se unido con una sustancia algalina para formar una mezcla seca; no obstante, la misma carga también puede ser efectuada por el tratamiento con una suspensión acuosa ó bien con una pasta acuosa, a una temperatura de aproximadamente 25 hasta 100°C .

130

135 Por la "carga" de álcali" se entiende, de acuerdo con
la presente invención, tanto el intercambio de los iones de H -
en la superficie y entre las capas, como asimismo la reacción -
con los grupos ácidos del material activado mediante ácido. Como
añadidura, ésta concepción ó denominación comprende también el
140 ligazón con el efecto de adsorción, así como el almacenamiento
intra-cristalino de la sustancia alcalina dentro de la red de -
la materia.-

El formador de complejo de acuerdo con la presente in-
vención puede ser caracterizado, de una forma general, por la -
145 fórmula empírica de



en la que los símbolos tienen el siguiente significado:

Me^I = Sodio y potasio (siendo la proporción entre Na₂O y K₂O —
con preferencia de aproximadamente 10 hasta 100 : 1).-

150 Me^{II} = Magnesio y calcio (siendo la proporción entre MgO y CaO
con preferencia de aproximadamente 0,5 hasta 3 : 1).-

Me^{III} = Aluminio y hierro (siendo la proporción entre Al₂O₃ y -
Fe₂O₃ con preferencia de aproximadamente 3 hasta 6 : 1).

x = 1,5 hasta 6, con preferencia 3 hasta 5.-

155 y = 0,2 hasta 1, con preferencia 0,3 hasta 0,5.-

z = 6,2 hasta 8, con preferencia 7,5 hasta 8.-

El formador de complejo de acuerdo con la presente in-
vención también puede existir en la forma de una suspensión acu-
sa. Una suspensión de ésta clase comprende aproximadamente 100
160 hasta 200 grs. de partícula sólidas insolubles por cada litro.-

Los formadores de complejos conforme a la presente invención tienen dentro de una zona de pH de aproximadamente 9 hasta 11 una capacidad de unión ó ligazón para los iones de calcio entre aproximadamente 700 y 1000 mval/grs.100, en éste caso, la capacidad de unión se incrementa, por lo general, con unas más elevadas temperaturas. La capacidad de unión de los formadores de la presente invención para complejos de iones de calcio es, por lo tanto, mayor por un número elevado a la décima potencia que la capacidad de intercambio de iones de las bentonitas naturales, la cual está alrededor de 70 hasta 100 mval/100 grs., - - aproximadamente.-

Seguidamente se explica la presente invención, de una forma no limitativa, por medio de los ejemplos relacionados a continuación.-

175 Ejemplos Núm. 1.

La arcilla de bentonitas en bruto, procedentes de los yacimientos bávaros en la cuenca de Roosburgo-Mainburgo-Landshut, se mezcla con 280 hasta 1.000, preferentemente con 840 mval, de ácido mineral, con preferencia con el ácido clorhídrico, en relación con 100 grs. de arcilla seca, y la misma es calentada a 95°C, -- aproximadamente durante 5 hasta 10 horas, pero con preferencia durante 8 horas. Las partes componentes que han entrado en la solución son separadas de la materia sólida, en conjunto con el resto del ácido. Después del lavado de las bentonitas activadas mediante ácido, hasta llegar a un valor pH de 4 - 5, las mismas son secadas y molidas. La materia sólida que de éste modo se ha obtenido, es sometida a un tratamiento de álcali, siendo añadidas

190 en éste caso a la materia sólida unas combinaciones alcalinas ta
les como los hidróxidos ó bien los carbonatos, con preferencia --
 Na_2CO_3 y en unas cantidades de aproximadamente 20 hasta 80 partes
de peso por cada 100 partes de peso de la materia sólida. En el
caso de emplear unas combinaciones alcalinas sólidas, éstas son
195 molidas en conjunto con la materia sólida. Al ser empleadas unas
soluciones de las combinaciones de álcali, una solución concentra
da es mezclada, con preferencia, por amasado, con una pasta de --
la materia sólida. A continuación, éste producto es secado y molli
do.-

Ejemplo Núm. 2.

200 Para la fabricación de formadores de partículas muy fi
nas y sobre la base de silicatos para complejos, la bentonita que
conforme al ejemplo Núm. 1 ha sido activada mediante ácido, se li
brada después del calentamiento por el tratamiento en el hidrocl
205 orión de los minerales acompañantes como el cuarzo, la mica, el fol
deapato, las piritas, etc, etc, que normalmente están contenidos
en las bentonitas. Después de la eliminación de las partes compo
nentes gruesas, la materia sólida de partículas finas es tal como
en el caso del ejemplo 1- separada de la suspensión, lavada, se
cada y molida, siendo asimismo sometida a un tratamiento de álca
210 li. Con ello se obtiene un producto que en cuanto a la capacidad
de unión del Ca acusa un más elevado rendimiento, dado que el --
mismo contiene, en comparación con el producto del ejemplo Núm.
1, unas cantidades más reducidas de partes inactivas.-

Ejemplo Núm. 3.

215 Un formador silíceo de complejos, de partículas finas similares

el ejemplo Núm. 2, se obtiene si la materia sólida, que conforme al ejemplo Núm. 1 ha sido separada del resto del ácido, es de nuevo puesta en suspensión con agua (aproximadamente 200 gr/litro.) para luego ser sometida a un tratamiento por hidrociclón. El contenido de materia sólida de la fracción de partículas finas procedente del hidrociclón, cuyas partículas son, en el 98% de los casos, más reducidas que 20μ , es separada, y la materia sólida es el igual que en el ejemplo Núm. 1 secada, molida y sometida a un tratamiento alcalino que, a título de ejemplo, puede ser como sigue:

- 3a: Mezcla en molienda del 25% de peso de sosa anhidra molida.
- 3b: Mezcla en molienda del 50% de peso de sosa anhidra molida.
- 3c: Mezcla por amasado del 20% de peso de NaOH en la suspensión acuosa.
- 3d: Mezcla por amasado del 40% de peso de NaOH en la suspensión acuosa.-

Con respecto a los puntos 3c y 3d:

La cantidad calculada de NaOH es presentada en forma de un hidróxido sódico al 20%. En ésta solución se amasa el producto seco. La pasta que se obtiene se seca a 80°C., para ser seguidamente molida.-

Ejemplo de aplicación.

200 litro. de agua con una dureza de sal cálcica Ca de 30°dh (= 300 mgs. de CaO por litro) son calentados, dentro de un vaso centrífugo y con una constante agitación, a una temperatura de 90°C, y 65°C., respectivamente, y a 40°C. Ahora se añade 0,2 gr. del producto conforme a la presente invención, efectuándose la completa dispersión del mismo por la agitación. A continuación,

245 la suspensión es ajustada, por medio de 0,5 n-NaOH, al valor pH
 10 siendo la misma agitada durante 10 minutos. En su caso, las -
 pérdidas de líquido a causa de la evaporación han de ser compen-
 sadas por la adición de agua destilada. A continuación de ello,
 la solución es enfriada a la temperatura de ambiente, para ser -
 250 centrifugada. De la restante solución clara se determina la dureza
 restante por medio de una determinación del Ca de tipo com-
 plexométrico. La capacidad de unión de Ca de la sustancia activa
 oxanta de agua, se calcula de la siguiente forma:

$$K = \frac{A - R}{S \times T}$$

255 K = Capacidad de unión ó ligazón de Ca (mg de CaO/gr. de sustan-
 cia activa.-

A = Concentración de salida del agua dura empleada (360 mgs. de
 CaO/litros

260 R = Contenido residual de la solución centrifugada (mg de CaO/
 litro.)-.

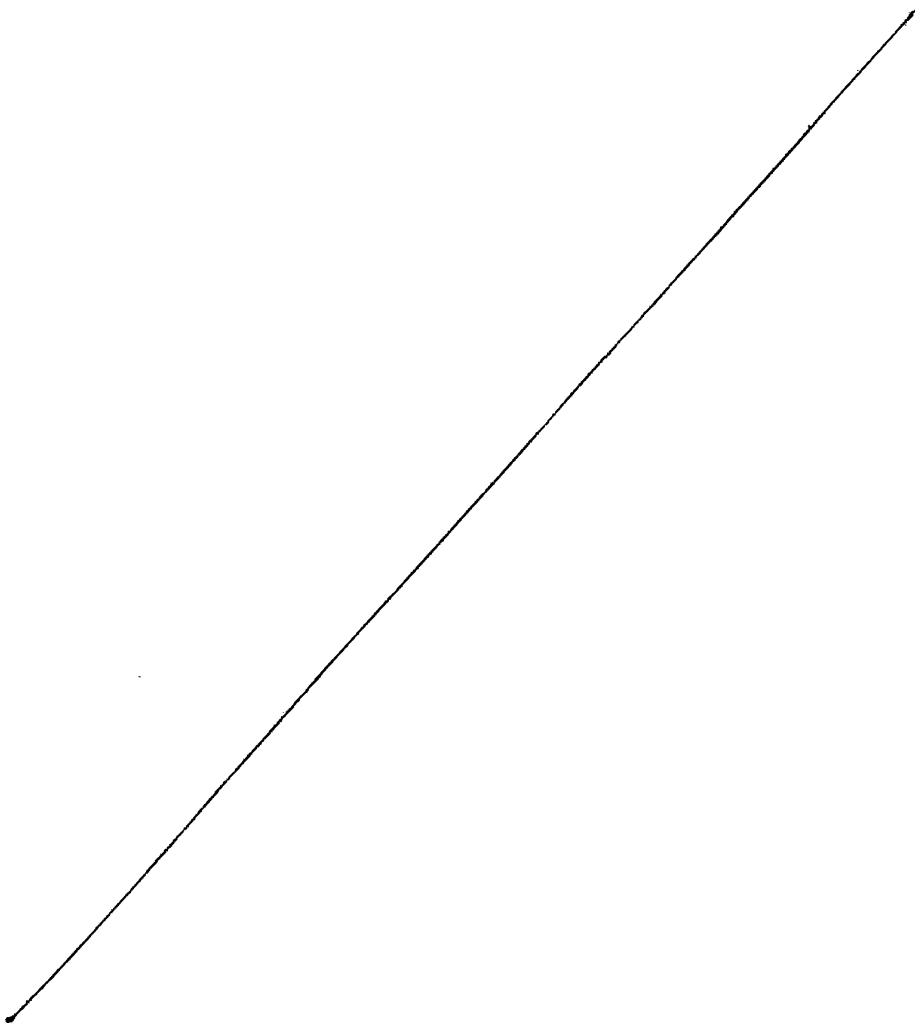
S = Concentración del formador silíceo de complejos = 1 gr/litro.

T = Contenido de sustancia seca del formador de silicatos para -
 complejos (después del secado a 105°C. hasta la constancia -
 de peso).-

265	Ejemplos	Capacidad de unión de Ca mg de CaO/gr. de sustancia activa.	Temperatura °C.
	3a	271	90
	3b	209	90
	3b	274	65
	3b	276	40
270	3b	259	20
	3c	221	90
	3d	249	90

275 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de -
la presente invención se hace constar que en la misma podrán --
ser variables los materiales y dimensiones, y en general aque--
llos otros detalles accesorios o secundarios que no altere, cam
bien ó modifiquen la esencialidad propuesta.-

280 Los términos en que queda redactada ésta memoria son
ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpre
tar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-



REIVINDICACIONES

285 1B.- Procedimiento para la fabricación de formadores silíceos de complejos para iones alcalinotérreos, caracterizado por ser fabricados por la "carga", es decir, el tratamiento de álcali, de un material que se ha obtenido por la activación mediante ácidos de un mineral procedente del grupo de las Montmorillonitas y Beidollitas.-

290 2A.- Procedimiento; según reivindicación 1, caracterizado por el empleo de bentonitas activadas con ácidos como materia de salida.-

3B.- Procedimiento; conforme a las reivindicaciones 1 ó bien 2, caracterizados por la fórmula bruta de:

295 $(Me^I_2O)_x (Me^{II}O)_y Me^{III}_2O_3 (SiO_2)_z$, en la que los símbolos tienen el siguiente significado:

Me^I = Sodio y potasio (siendo la proporción entre Na_2O y K_2O con preferencia de, aproximadamente, 10 hasta 100 : 1).-

Me^{II} = Magnesio y calcio (siendo la proporción entre MgO y CaO con preferencia de, aproximadamente, 0,5 hasta 3:1).-

300 Me^{III} = Aluminio y hierro (siendo la proporción entre Al_2O_3 y Fe_2O_3 con preferencia de, aproximadamente, 3 hasta 6:1).-

x = 1,5 hasta 6, con preferencia 3 hasta 5.-

y = 0,2 hasta 1, con preferencia 0,3 hasta 0,5.-

z = 0,2 hasta 8, con preferencia 5 hasta 8.-

305 4B.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el formador tiene la forma de una solución acuosa con un contenido en sustancias sólidas insolubles

de aproximadamente 100 hasta 200 gr. por litro.-

310 58.- Procedimiento; conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque un material, que se obtiene por la activación mediante ácido de un mineral de la clase de las Montmorillonitas y Beidellitas, es cargado, es decir, tratado con álcali.-

315 68.- Procedimiento; conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque como material de partida se emplean las bentonitas activadas mediante ácido.-

320 78.- Procedimiento; conforme a la reivindicación 5,6 bien 6, caracterizado porque se parte de un material activado mediante ácido, con un contenido de SiO_2 de aproximadamente 68 hasta el 74% en peso, con un contenido de Al_2O_3 (+ Fe_2O_3) de aproximadamente el 15 hasta el 20% en peso, con un contenido de una tierra alcalina ($CaO+MgO$) de aproximadamente el 1 hasta el 4% en peso y un contenido un álcali (Na_2O+K_2O) de aproximadamente el 1 hasta el 2,1 en peso, mientras que el resto es agua ligada que tiene una superficie específica de aproximadamente 200 hasta -
325 350 $m^2/gr.-$

88.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 5 hasta 7, caracterizado porque se parte de un material activado mediante ácido, con un tamaño de partículas de no más de aproximadamente 50 $\mu.-$

330 98.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 5 hasta 8, caracterizado porque se parte de un mineral tratado con ácido, en el que las partes de partículas gruesas de más de 15 hasta 20 μ , aproximadamente, han sido eliminadas por medio de -

un tratamiento por hidroxidación.-

335 10^o.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 5 - hasta 9, caracterizado porque la "carga", o sea el tratamiento, del material activado con ácido es realizada por una mezcla en seco ó bien en húmedo con un hidróxido alcalino, un carbonato - alcalino, un fosfato de álcali ó bien un borato de álcali.-

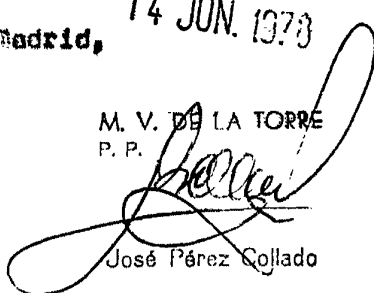
340 11^o.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 5, hasta 10, caracterizado porque la carga, es decir, el tratamiento del material activado por ácido es realizada en suspensión - acuosa ó bien en forma de pasta, a aproximadamente 25 hasta 100 °C de temperatura.-

12^o.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE FORMADORES SILICEOS DE COMPLEJOS PARA IONES ALCALINO-TERRAS".-

Consta la presente memoria descriptiva de quince hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara,•

Madrid, 14 JUN. 1973

M. V. DE LA TORRE
P. P.


José Pérez Collado