



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 340**

51 Int. Cl.:
C01B 33/40 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
C11B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00931623 .3**
96 Fecha de presentación : **31.05.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1120379**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2001**

54 Título: **Partículas de arcilla activada que tiene formas similares, método para su producción y su uso.**

30 Prioridad: **01.06.1999 JP 11-154165**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es:
MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS Ltd.
1-21, Nihonbashi-Muromachi 4-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-0022, JP

72 Inventor/es: **Hatano, Masashi;**
Yamamoto, Hitoshi y
Kuse, Daisuke

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 366 340 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

Partículas de arcilla activada que tiene formas similares, método para su producción y su uso

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a partículas con forma regular de arcilla activada, a un método para producir las mismas y a su uso. Más particularmente, la invención se refiere a partículas de arcilla con forma regular, de arcilla activada que comprenden un producto tratado con ácido de esmectita dioctaédrica que tiene macroporos, que presentan excelente propiedad de adsorción y propiedad de filtración en combinación, y que exhiben excelente rendimiento de decoloración y rendimiento catalítico, a un método para la producción de las mismas y a su uso.

Se sabe que desde tiempos antiguos los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica exhiben propiedad adsorbente y propiedad decolorante. En Gran Bretaña, estos minerales se han denominado arcilla esméctica o tierras blanqueante.

Desde tiempos antiguos se conoce la producción de las denominadas arcillas activadas que tienen mayores áreas superficiales específicas mediante el tratamiento de minerales de arcilla de esmectita con un ácido. Por ejemplo, la publicación de patente japonesa examinada (Kokoku) N^o. 335/1948 divulga un método para producir arcilla activada mediante amasado y molienda de arcilla ácida o arcilla similar en agua hasta un tamaño de 0,5 a 30 mm sin que se produzca colapso, introduciendo la arcilla resultante en el interior de un recipiente resistente a ácidos y calentando y haciendo circular un ácido inorgánico en el interior para activar la arcilla.

La publicación de patente japonesa examinada (Kokoku) N^o. 2960/1957 divulga un método para producir arcilla activada granular mediante la adición de ácido sulfúrico sobre arcilla ácida para conformarla y, posteriormente, secado hasta que se puede moler, seguido de molienda, tamizado para retener las partículas de tamaño pre-determinado y activación de las partículas de forma convencional.

La publicación de patente japonesa examinada (Kokoku) N^o. 11209/1970 divulga un método de tratamiento de arcilla de silicato de alúmina para producir arcilla activada o sílice en forma de polvo fino mediante el tratamiento de arcilla de silicato de alúmina que contiene componentes básicos solubles en ácido con un ácido, en el que se añade a la arcilla de silicato de alúmina una disolución acuosa ácida en una cantidad no mayor que la cantidad de una disolución acuosa ácida con la cual las partículas de arcilla de la dispersión comienzan a precipitar, formándose partículas de arcilla en la dispersión debido a la adición de un ácido, o un ácido en una cantidad de 1,0 a 1,5 equivalentes con respecto a los componentes de metal básicos que se van a retirar, los componentes de metal básicos de la arcilla se hacen reaccionar con el ácido de la dispersión y, posteriormente, se aísla el producto de reacción de la disolución de dispersión, las partículas del producto de reacción se tratan en medio acuoso a un pH no mayor que 1, y los componentes de metal básicos se sacan del producto.

De acuerdo con la producción convencional de arcilla activada por medio del tratamiento con un ácido, se ajustan las condiciones de tratamiento tal como ajustando la concentración de ácido, la temperatura, el tiempo de tratamiento, etc., de forma que los componentes básicos solubles en ácido de los minerales de arcilla sean eluidos al menos parcialmente para mejorar el rendimiento de decoloración y para aumentar el área superficial específica.

Entre los usos de la arcilla activada, el uso como agente de refinado para aceites y grasas requiere una buena propiedad para adsorber materias colorantes tales como clorofila y similares presentes en las grasas o aceites, así como una buena propiedad filtrante para separar las grasas refinadas y los aceites de la arcilla residual desde el punto de vista de la producción.

No obstante, en la arcilla activada convencional la propiedad de adsorber materias colorantes no es compatible con la propiedad filtrante, y de momento no se conoce ninguna arcilla que satisfaga ambas propiedades en grado suficiente.

Esto es, se mejora la propiedad para adsorber materias colorantes a medida que el diámetro de partícula de la arcilla activada se hace más fino. Por otra parte, la propiedad filtrante disminuye en grado manifiesto a medida que el diámetro de partícula se hace más fino.

Divulgación de la invención

Los presentes inventores han producido con éxito partículas con forma regular de arcilla activada que forman macroporos en su interior, conservando la estructura fina de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica y que tiene diámetros controlados dentro del intervalo en el que exhiben excelente propiedad filtrante y han comprobado el hecho de que las partículas de arcilla con forma regular exhiben excelente propiedad adsorbente y propiedad filtrante en combinación.

El objeto de la presente invención, por tanto, es proporcionar partículas de arcilla activada con forma regular

obtenidas tratando esmectita dioctaédrica con un ácido, que tienen macroporos en las partículas, que presentan excelente propiedad adsorbente y propiedad filtrante en combinación, y que exhiben excelente rendimiento de decoloración y rendimiento catalítico, y un método para la producción de las mismas.

5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir de forma fácil y eficaz las partículas con forma regular de arcilla activada que tienen las propiedades anteriormente mencionadas sin usar ningún aparato o medio particular.

10 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas mediante tratamiento de minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica con un ácido, en el que las partículas con forma regular presentan un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 10 a 60 μm , medido por un método de difracción láser, tiene un volumen de poros de radio de poro de 1000 a 70.000 angstroms de 0,63 a 1,00 cc/g, medido según método de porosidad de intrusión de mercurio, y que tienen un área superficial específica BET de 250 a 400 m^2/g .

15 Resulta deseable que las partículas con forma regular de arcilla activada presenten una circularidad (A) definida por medio de la siguiente fórmula (1),

$$A = \{\sqrt{(R_1 \times R_2)}\} / R_1 \quad \text{--- (1)}$$

20 en la que R_1 representa el radio de un círculo circunscrito a lo largo del contorno de una partícula de una de sus micro-fotografías de barrido electrónico, y R_2 representa el radio de su círculo inscrito, de 0,8 a 1,0.

25 Resulta deseable que las partículas con forma regular de arcilla activada tengan una textura de tipo pieza fina arrugada, específica de montmorillonita y una textura porosa de tipo cráter en la micro-fotografía de barrido electrónico.

30 Resulta deseable que las partículas con forma regular de arcilla activada presenten un pico de difracción a $2\theta = 19$ a 20 grados, específico de montmorillonita y un pico de difracción a $2\theta = 25$ a 26 grados, específico de yeso, en la difracción de rayos-X (Cu - α).

De acuerdo con la presente invención, además de proporciona un método para producir partículas con forma regular de arcilla activada que comprende las etapas de:

35 ajustar el tamaño de partícula de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica para que tengan un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 1 a 10 μm , medido por un método de difracción láser; mezclar un compuesto inorgánico soluble en ácidos o que se descompone en ácidos hasta su producto molido, en el que el compuesto inorgánico soluble en ácidos o que se descompone en ácidos se mezcla hasta el producto molido en una cantidad de 1 a 15 % en peso, en términos de su producto seco;

40 someter a granulado la mezcla en partículas de forma regular que tienen un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 10 a 60 μm , medido por un método de difracción láser; y tratar las partículas con forma regular con un ácido al tiempo que se mantiene la forma de las mismas.

45 De acuerdo con el método de producción de la invención, resulta deseable que:

1. el compuesto inorgánico que se descompone en ácidos sea carbonato de calcio;
 2. la mezcla se someta a granulado sometiendo una suspensión de la mezcla a granulado seco por pulverización; y
 3. las partículas regulares se tratan con un ácido sumergiéndolas en una disolución acuosa de un ácido mineral mantenida a una temperatura de 60 a 100 °C.
- 50

De acuerdo con la presente invención, se proporciona además un agente de refinado para grasas o aceites, que comprende la arcilla activada anteriormente mencionada.

55 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un soporte de catalizador que comprende la arcilla activada anteriormente mencionada.

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 muestra micro-fotografías de barrido electrónico de la estructura de partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención (aumento de 1000 veces en ambas Figuras 1(A) y 1(B));

La Figura 2 muestra micro-fotografías de barrido electrónico de la estructura de partículas convencionales de

arcilla activada (aumento de 1000 veces en la Figura 2(A) y de 300 veces en la Fig. 2(B));

La Figura 3 muestra una micro-fotografía de barrido electrónico de la estructura interna de partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención (Fig. 3(A)) y una micro-fotografía de barrido electrónico de la estructura interna de la arcilla activada convencional (Fig. 3 (B)) (aumento de 1000 veces en ambas Figs. 3(A) y 3(B));

La Figura 4 muestra una distribución de tamaño de partícula de partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención;

La Figura 5 muestra una curva de la distribución fina de poros de las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención;

La Figura 6 es una imagen de difracción de rayos-X de las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención;

La Figura 7 es una imagen de difracción de rayos-X de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica usados como material de partida;

La Figura 8 es una imagen de difracción de rayos-X de las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención que han sido tratadas con etilenglicol; y

La Figura 9 es una vista en sección de un dispositivo de ensayo de decoloración.

“A” a “J” en la Figura 9 representan las siguientes partes.

- A: Rueda maestra
- B: Piñón
- C: Polea para combinar un motor
- D: Tubo de caucho
- E: Medidor de temperatura
- F: Varilla agitadora de vidrio
- G: Tubo de ensayo
- H: Baño de aceite
- I: Agitador ara el baño de aceite
- J: Calentador eléctrico

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Las partículas con forma regular de arcilla activada comprenden arcilla que se obtiene tratando minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica con un ácido, y presentan la característica de que las partículas tienen forma regular con un diámetro de partícula pre-determinado que contiene macroporos y presentan las superficies activadas necesarias para adsorber las materias colorantes o similares.

Las Figs. 1(A) y 1(B) adjuntas son micro-fotografías de barrido electrónico que muestran las estructuras de las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención, y las Figs. 2(A) y 2(B) son micro-fotografías de barrido electrónico de la arcilla activada que se ha empleado como agente de refinado para grasas y aceites.

La comparación de las fotografías anteriores indica que las partículas convencionales de arcilla activada presentan estructuras de partícula con forma irregular mientras que las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención presentan una estructura de partícula regular, próxima a la forma esférica, y que las partículas con forma regular de arcilla activada de la invención presentan una distribución de tamaño de partícula dentro de un intervalo considerablemente más estrecho que el de las partículas convencionales de arcilla activada.

Debido a esta estructura regular de partícula, las partículas de arcilla activada de la invención exhiben una excelente fluidez, como la de un polvo que fluye fácilmente, y se pueden manejar de manera favorable en forma de polvo.

La Fig. 4 es un diagrama que ilustra una distribución de tamaños de partícula de las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención, basada en el volumen, medido según un método de difracción láser. Las partículas con forma regular de arcilla activada presentan un diámetro medio (D_{50}) que se encuentra dentro de un intervalo relativamente amplio de 10 a 60 μm y, en particular, de 10 a 45 μm .

Las partículas de arcilla activada presentan diámetros que se encuentran dentro del intervalo anteriormente mencionado, exhiben un propiedad filtrante excelente y se pueden poner en contacto homogéneo y uniforme con el material objeto de tratamiento.

La Fig. 5 muestra una curva de distribución fina de poros de las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención, y en la que el eje de abcisas representa valores logarítmicos de radio de poro (angstroms) y el eje de ordenadas representa un cambio en el volumen de poro (cc/g)/un cambio en el valor logarítmico del radio de poro (angstroms), es decir, representa un valor diferenciado.

A partir de la Figura 5, resulta obvio que las partículas de arcilla activada de la invención presentan un pico grande de volumen poroso en la zona de radio de poro grande y, en particular, en la zona de radio de poro de 15000 a

50000 angstroms.

Las partículas de arcilla activada de la presente invención presentan un volumen poroso (PV) de radio poroso de 1000 a 70.000 angstroms de 0,63 a 1,00 cc/g, medido según un método de porosidad por intrusión de mercurio, manifestando muchos más macroporos en comparación con el volumen poroso (PV) de las partículas convencionales de arcilla activada de 0,55 cc/g.

Se piensa que debido esta cantidad mayor en los macroporos, las partículas de arcilla activada de la invención difunden a una mayor velocidad hacia el interior de los sitios de adsorción del material objeto de tratamiento, dando lugar a una mayor tasa y cantidad de adsorción.

Cuando el volumen poroso (PV) es menor que el intervalo anteriormente definido, la tasa de adsorción y la cantidad de adsorción tienden a disminuir, en comparación con la situación en la que el volumen poroso se encuentra dentro del intervalo anteriormente mencionado.

A pesar del mayor diámetro de partícula y mayor cantidad de macroporos, las partículas de arcilla activada de la presente invención presentan un área superficial específica BET de 250 a 400 m²/g y, en particular, de 300 a 400 m²/g, que en ningún caso es inferior a la de las partículas convencionales de arcilla activada.

Cuando el área superficial específica es menor que el intervalo anterior, la cantidad de adsorción tiende a hacerse más pequeña que cuando el área superficial específica se encuentra dentro del intervalo anteriormente mencionado. Cuando el área superficial específica excede el intervalo anteriormente mencionado, por otra parte, disminuya la afinidad hacia el material objeto de adsorción y, por tanto, la cantidad de adsorción tiende a disminuir.

Se constató que las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención presentan una estructura de partícula especial o una estructura regular próxima a la forma esférica. Además, las partículas con forma regular de arcilla activada de la invención presentan una circularidad (A) definida por medio de la fórmula (1),

$$A = \sqrt{(R_1 \times R_2)} / R_1 \quad \text{--- (1)}$$

en la que R₁ representa el radio de un círculo circunscrito a lo largo del contorno de partícula de una de sus microfotografías de barrido electrónico, y R₂ representa el radio de su círculo inscrito, de 0,8 a 1,0 y, en particular, de 0,85 a 1,0.

La circularidad está relacionada estrechamente con la propiedad filtrante y la manipulación del polvo. Cuando la circularidad es más pequeña que el intervalo anterior, la propiedad filtrante disminuye o el polvo se hace menos fácil de manejar.

La Fig. 3(A) es una micro-fotografía de barrido electrónico que muestra la estructura fina de las partículas con forma regular de arcilla activada de acuerdo con la presente invención, es decir, que muestra una estructura interna muy interesante. A partir de la micro-fotografía de barrido electrónico, resulta obvio que las partículas de arcilla activada de la presente invención presentan una textura de pieza fina de tipo arrugada específica de montmorillonita y una estructura porosa de tipo cráter.

Es decir, la montmorillonita presenta una estructura de una colección de un gran número de texturas de pieza fina de tipo arrugada (texturas de pieza fina curvadas). Es un hecho sorprendente que la estructura de la montmorillonita se mantenga considerablemente en las partículas de arcilla activada de la presente invención.

En las partículas convencionales de arcilla activada que se muestran en la Fig. 3(B), la textura de pieza fina de tipo arrugada se está extinguiendo debido a la molienda. No obstante, esta textura se mantiene en las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención para actuar de manera eficaz adsorbiendo la materia colorante y similares.

Además, la textura porosa de tipo cráter se forma en las partículas que sirven como conductos para el material a tratar y contribuye a aumentar la tasa de difusión en el interior de los puntos de adsorción.

La Fig. 6 es una imagen de difracción de rayos-Z de las partículas con forma regular de arcilla activada de acuerdo con la presente invención. La imagen de difracción de rayos-X (Cu - K α) prueba que las partículas exhiben un pico de difracción a $\theta = 19$ a 20 grados específico de montmorillonita y un pico de difracción a $\theta = 25$ a 26 grados específico de yeso. La función del yeso se describirá a continuación en relación con el método de producción.

De acuerdo con la presente invención, las partículas con forma regular de arcilla activada se producen a través de las etapas de:

Ajustar el tamaño de partícula de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica, uno de sus productos pre-tratado con un ácido o uno de sus productos tratados con un álcali (en los sucesivos también denominados simplemente arcillas de partida) para que tenga un diámetro medio basado en volumen (D50) de 1 a 10 µm, medido por un método de difracción láser;

5 Mezclar un compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido hasta su producto molido; Granular la mezcla para dar lugar a partículas regulares que tienen un diámetro medio basado en volumen (D₅₀) de 10 a 60 µm, medido por un método de difracción láser; y Tratar las partículas regulares con un ácido al tiempo que mantienen la forma de partícula.

10 De acuerdo con el método de la presente invención, la etapa de ajustar el tamaño de partícula de las arcillas de partida, la etapa de mezclar el compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido y la etapa de granulado de la mezcla se llevan a cabo antes de la etapa de tratamiento con el ácido.

15 En primer lugar, la etapa de ajustar el tamaño de partícula de las arcillas de partida es esencial e indispensable para producir arcilla activada que tiene un gran volumen de macroporos y un gran área superficial específica. Cuando el tamaño de partícula de las arcillas de partida es mayor que el del intervalo anterior, el volumen poroso y el área superficial específica tienden a disminuir y la propiedad para adsorber materia colorante también tiende a disminuir.

20 Para disminuir el tamaño de partícula de las arcillas de partida a un valor menor que el intervalo anterior, no obstante, se requiere un exceso de peligro para moler las arcillas de partida, lo que no resulta deseable desde el punto de vista económico. Además, la sobre-molienda no resulta deseable desde el punto de vista de las propiedades de la arcilla finalmente activada.

25 También es importante mezclar el compuesto inorgánico soluble en ácido que se descompone en ácido hasta obtener las arcillas de partida con tamaño de grano ajustado, desde el punto de vista de aumentar los macroporos de la arcilla activada. Tras mezclar el compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido con los granos de las arcillas de partida, se piensa que el compuesto inorgánico se eluye o se descompone con un ácido, en el momento en que los granos se tratan con un ácido, permitiendo que se formen los macroporos.

30 Tras el granulado de la mezcla de las arcillas de partida con tamaño de grano ajustado y el compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido para dar lugar a granos que tienen el diámetro de partícula anteriormente mencionado, se permite el control de la forma granular y el diámetro de grano de las partículas de arcilla finalmente activadas de manera que se encuentre dentro de los intervalos anteriormente mencionados, haciendo posible la mejora de la propiedad filtrante y permitiendo que las partículas entren en contacto homogéneo
35 con el material objeto de tratamiento.

40 En la presente invención, los gránulos de la mezcla formada de este modo se tratan con un ácido en una condición en la que se mantiene la estructura de las partículas regulares. Debido al tratamiento con un ácido, se activan las arcillas de partida, se eluye el compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido o se descompone con el ácido, y se permite la obtención de partículas de arcilla regulares activadas que tienen macroporos formados en las mismas, que tienen excelente propiedad de adsorción y propiedad filtrante en combinación, y que exhiben una excelente rendimiento de decoloración y rendimiento catalítico.

45 **Minerales de arcilla de partida**

La esmectita dioctaédrica presenta una estructura de capa laminada en la que las unidades de capa básica se laminan en la dirección del eje-c, presentando la capa unitaria básica una estructura de tres dimensiones en la que una capa octaédrica de AlO₆ se encuentra intercalada entre dos capas tetraédricas de SiO₄, el Al de la capa octaédrica AlO₆ se encuentra sustituido isomórficamente por Fe o Mg y el Si de las capas tetraédricas de SiO₄ se encuentra sustituido isomórficamente por Al. Entre las capas existen cationes metálicos para compensar la pérdida de carga eléctrica provocada por la sustitución isomórfica.

50 La Fig. 7 es un imagen de difracción de rayos-X de las arcillas de partida usadas para la producción de la arcilla activada de la Fig. 6. Las Figs. 6 y 7 indican que las arcillas de partida usadas para la invención y la arcilla activada producida a partir de ellas exhiben un pico de difracción nítido en el índice (11) de un plano, lo que sirve como muestra de la presencia de una estructura de tres capas básicas en las arcillas así como del hecho de que la estructura de tres capas básicas también permanece en la arcilla activada.

60 En la difracción de rayos-X de los cristales, se sabe que aparece un pico de intensidad en la interferencia cuando se satisface la siguiente fórmula de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \text{--- (2)}$$

en la que n es un grado, λ es una longitud de onda de rayos-X, d_{hkl} es un espaciado de (hkl) del cristal y θ es el ángulo de difracción.

5 El pico de reflexión plano de base (001) del mineral de arcilla es simétrico de derecha a izquierda, pero la reflexión (hk1) exhibe una simetría defectuosa de pico en grado manifiesto. Esto es porque, a través de las capas que se encuentra superpuestas en paralelo, las posiciones de las capas son irregulares unas con respecto a otras. Tal asimetría de pico es denominada reflexión de dos dimensiones y el índice (1) no asume un valor particular. Por tanto, el índice se denota por (hk). El índice (11) del plano al que se hace referencia en la presente memoria descriptiva conserva este significado.

10 Desde el punto de vista de la clasificación de los minerales de arcilla, los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica incluyen montmorillonita, beidelita, nontronita y volkonskoita. La montmorillonita incluye la denominada arcilla ácida y bentonita.

15 Se considera que la esmectita dioctaédrica se forma como ceniza volcánica o lava que sufre proceso de metamorfosis cuando existe afección por agua de mar.

A continuación se describe un ejemplo de una composición química de un mineral representativo de arcilla de partida.

| | | |
|----|--------------------------------|----------------|
| 20 | SiO ₂ | 64,4 % en peso |
| | Al ₂ O ₃ | 16,3 % en peso |
| | Fe ₂ O ₃ | 3,3 % en peso |
| | MgO | 6,5 % en peso |
| | CaO | 0,9 % en peso |
| | K ₂ O | 0,5 % en peso |
| | Na ₂ O | 1,4 % en peso |
| | Pérdida por incineración | 6,7 % en peso |

25 El mineral de arcilla de esmectita dioctaédrica usado como material de partida con frecuencia puede contener impurezas tales como arena de machaqueo, hierro, opal CT, cuarzo, etc. Para retirar dichas impurezas, se lleva a cabo un proceso de refinado, tal como una separación de arena de machaqueo, flotación, separación magnética y similar.

30 Antes de ajustar el tamaño de partícula que se describirá posteriormente, se puede retirar el hierro por medio de tratamiento con un ácido, en grado ligero, o se pueden convertir las impurezas tales como opal CT en un ácido silícico soluble a través del tratamiento con un álcali, en grado ligero. La arcilla de partida pre-tratada de este modo se puede usar para el método de la presente invención.

Etapa para ajustar el tamaño de partícula

35 En la presente invención, se ajusta el tamaño de partícula de la arcilla de partida de manera tal que su diámetro medio basado en volumen (D_{50}) sea de 1 a 10 μm y, en particular, de 1 a 5 μm , medido a través de un método de difracción láser.

40 Se puede ajustar el tamaño de partícula sometiendo el mineral de arcilla de esmectita dioctaédrica a levigación hidráulica, levigación con aire o cualquier otra operación de clasificación, o someténdola a la operación de molienda.

45 Con el fin de mejorar la eficacia para el uso de la arcilla de partida, en general, se ajustan los tamaños de partícula por medio de molienda en seco o molienda en húmedo. La molienda se lleva a cabo usando un molino de pulverización fina tal como un molino de bolas, un molino tubular o similar.

45 Generalmente resulta deseable ajustar el tamaño de partícula por medio de molienda en húmedo de la arcilla de partida en forma de una suspensión acuosa que tiene una concentración de componentes sólidos de 5 a 25 % en peso.

50 La molienda se puede ejecutar en una única etapa o en muchas etapas. La operación de clasificación se puede ejecutar en combinación tras la operación de molienda o durante la operación de molienda.

Etapa de mezcla

55 En la presente invención, se mezcla un compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido en el mineral de partida del cual se ajusta el tamaño de partícula.

Como en el caso del compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido, se pueden usar metales alcalino térreos tales como calcio o magnesio, óxidos tales como óxido de cinc o de aluminio, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y metales tales como aluminio, hierro o similares que son solubles en ácido o que se

descomponen en ácido.

Cuando, por ejemplo, se usan carbonato de calcio entre ellos, se genera un gas de ácido carbónico debido a la descomposición con ácido que contribuye a aumentar los macroporos en la arcilla activada.

Cuando se usa carbonato de calcio como compuesto que se descompone en ácido, se obtiene otra ventaja además de la ventaja anterior. Es decir, cuando se tratan los gránulos de la arcilla de partida que contienen carbonato de calcio con ácido, se genera gas de ácido carbónico y, al mismo tiempo, se forma yeso. El yeso existe en los macroporos de las partículas con forma regular de arcilla activada y trabaja para evitar la contracción cuando las partículas con forma regular de arcilla activada se secan después de tratarlas con el ácido.

Además, el carbonato de calcio es insoluble en agua y puede estar presente en la mezcla en forma de partículas, ofreciendo la ventaja de que la mezcla de la arcilla de partida y el compuesto que se descompone en ácido se pueden preparar por medio de mezcla en húmedo.

De este modo, es particularmente recomendable usar carbonato de calcio desde el punto de vista de producir partículas con forma regular de arcilla activada que contiene macroporos de forma estable.

Es deseable que el compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido presente un diámetro de partícula (D_{50}) de, generalmente, 0,1 a 5 μm y, en particular, de 0,1 a 2 μm desde el punto de vista de producir partículas regulares que contiene macroporos.

La cantidad de compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido a mezclar es de 1 a 15 % en peso y, más típicamente, de 3 a 6 % en peso, en términos del producto seco del material de partida. Cuando esta cantidad es menor que el intervalo anterior, el tamaño de los macroporos no aumenta el grado suficiente. Cuando esta cantidad supera el intervalo anterior, por otra parte, las partículas pierden resistencia. La mezcla se lleva a cabo de manera tal que los dos se mezclan de forma homogénea usando, generalmente, un agitador durante 30 a 60 minutos.

Etapa de granulado

De acuerdo con la presente invención, la mezcla obtenida de este modo se somete a granulado para formar partículas regulares que tienen un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 10 a 60 μm y, en particular, de 10 a 45 μm , medido según un método de difracción láser.

No existe limitación particular sobre el medio de granulado de manera que se obtengan gránulos con el tamaño de partícula anteriormente mencionado. No obstante, en particular, preferentemente, se puede emplear un método de granulado por pulverización-secado de una suspensión acuosa de la mezcla. El método de granulado por pulverización-secado ofrece la ventaja de que se obtienen partículas de forma regular que tiene forma esférica o una forma casi esférica, permitiendo que el diámetro de partícula se ajuste para entrar dentro del intervalo mencionado anteriormente.

De manera general, la granulación por pulverización-secado se lleva a cabo usando una suspensión acuosa que tiene una concentración de componentes sólidos de 3 a 10 % en peso, atomizando y pulverizando la suspensión acuosa en una atmósfera seca a través de dos boquillas de fluido para llevar a cabo el granulado y el secado. De manera apropiada, la temperatura de la atmósfera seca es de aproximadamente 80 a aproximadamente 500 °C, y de manera apropiada el contenido en agua de las partículas formadas no es mayor que 15 % en peso.

Tratamiento con ácido

El tratamiento con ácido se lleva a cabo en un estado en el que las partículas regulares granuladas mantienen su forma de partícula.

El tratamiento con el ácido se lleva a cabo llenando un recipiente de tratamiento con los gránulos de la mezcla anterior y poniéndolos en contacto con una disolución acuosa ácida. Como en el caso de la disolución acuosa ácida, se pueden usar ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácidos similares y, en particular, ácido sulfúrico con una concentración, de manera apropiada, de aproximadamente 20 a aproximadamente 35 % en peso. Se escoge la temperatura de tratamiento en un intervalo de 60 a 100 °C y se escoge el tiempo de tratamiento en un intervalo de 3 a 20 horas de manera que se satisfagan los requisitos anteriormente mencionados con respecto a la arcilla activada.

En general, el tratamiento con ácido se lleva a cabo, preferentemente, introduciendo los gránulos en una disolución acuosa que contiene un ácido mineral mantenida a una temperatura de 60 a 100 °C y, preferentemente, de 70 a 95 °C desde el punto de vista de mantener las propiedades de las partículas con forma regular de arcilla activada dentro de los intervalos especificados por la presente invención.

El licor madre después del tratamiento con ácido contiene componentes básico tales como alúmina, magnesio, calcio, hierro y similares. Por tanto, se usa el licor madre como agente de coagulación de líquido inorgánico o como material de partida para yeso.

5 Tras recuperar el licor madre, el producto tratado con ácido se lava con agua, se seca y, si es necesario, se clasifica para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada como producto final. En la presente invención, resulta deseable que las sales solubles en agua presentes en el producto tratado con ácido se retiren de manera que la cantidad usado de raciales ácidos del ácido no sea mayor que 3 % en peso y, en particular, no sea mayor que 1 % en peso. Esto es porque, las sales solubles en agua presentes en el producto tratado con ácido afecten de manera negativa a la calidad del producto, a pesar de que sus cantidades sean muy pequeñas.

15 Si fuese necesario, el producto tratado con ácido obtenido se puede secar o quemar. Tras llevar a cabo el secado o la combustión, se considera que la concentración de grupos silanol disminuye sobre la superficie de la arcilla activada creando una estructura que se hincha ligeramente en agua. Resulta deseable que el secado o la combustión se lleven a cabo de manera general de 80 a 500 °C y, en particular, de 100 a 300 °C durante 0,5 a 10 horas y, en particular, de 0,7 a 5 horas.

Partículas con forma regular de arcilla activada y su uso

20 Las partículas con forma regular de arcilla activada de la invención presentan características como las descritas anteriormente.

A continuación se describe la composición química representativa de la arcilla activada, aunque la composición no se encuentra únicamente limitada a ella.

| | | |
|----|--------------------------------|----------------|
| 25 | SiO ₂ | 76,6 % en peso |
| | Al ₂ O ₃ | 10,4 % en peso |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,4 % en peso |
| | MgO | 2,5 % en peso |
| | CaO | 0,5 % en peso |
| | Pérdida por incineración | 6,5 % en peso |

La arcilla activada de la invención exhibe un pico de difracción de rayos-X de espaciado de 17 a 19 angstroms, medido en un estado de tratamiento con etilenglicol.

30 La Fig. 8 es una imagen de difracción de rayos-X de la arcilla activada de la presente invención, medida en un estado de tratamiento con etilenglicol. El tratamiento con etilenglicol es para hacer que el espaciado de reflexión en el plano de base del índice de un plano (001) se encuentre dentro del intervalo pre-determinado. Resulta obvio que la arcilla activada de la presente invención básicamente no está perdiendo la estructura de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica.

35 Como otra propiedad, la arcilla activada de la presente invención presenta una capacidad de intercambio catiónico de 30 a 55 meq/100 g.

40 La arcilla activada de la invención es eficaz como agente de refinado para grasas y aceites o para aceites minerales y, en particular, como agente de decoloración o agentes de des-acidificación para grasas y aceites o para aceites minerales.

45 Las grasas o los aceites a refinar pueden ser al menos uno de grasas vegetales o aceites, grasas animales y aceites y aceites minerales.

50 Las grasas o aceites que son materiales de partida son materiales ubicuos en el medio natural de animales y plantas y comprenden, como componente principal, un éster de ácido graso y glicerina, como queda ejemplificado por medio de los aceites vegetales y grasas tales como aceite cartamo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de semilla de palma, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de salvado de arroz, aceite de sésamo, aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de palo, aceite de tsubaki, aceite de cacahuete, aceite de capoc, aceite de coco, cera de Japón, aceite de girasol y aceite de maíz, aceites de pescado tales como aceite de sardina, aceite de arenque, aceite de calamar, aceite de saurio y aceites animales o grasas tales como aceite de hígado, aceite de ballena, aceite de ternera, grasa de mantequilla, aceite de caballo, grasa de cerdo y grasa de oveja, que se pueden usar solos o en combinación.

55 Como aceite mineral, a modo de ejemplo se puede mencionar una variedad de aceites lubricantes tales como aceite extraligero, aceite de refrigerador, aceite de dinamo, aceite de turbina, aceite de máquina, lubricante para motores de combustión interna marinos para barcos, lubricante para motores de gasolina, lubricante para motores diesel, aceite de cilindro, aceite de motor marino, aceite para engranajes, aceite de corte, aceite aislante, aceite para transmisiones automáticas, aceite de compresor, aceite de operación hidráulica, aceite de laminador y aceites

60

similares.

5 A la hora de llevar a cabo el refinado, se añade arcilla activada en estado en polvo, como agente de decoloración o como agente de refinado, sobre grasas o aceites o aceites minerales que se pretende decolorar o refinar, y se agitan de manera homogénea, de forma que los componentes colorantes y las impurezas presentes en las grasas o en los aceites o en los aceites minerales sean adsorbidos por las partículas de arcilla.

10 La arcilla con forma regular activada de la presente invención exhibe una excelente propiedad par adsorber materias colorantes e impurezas y además exhibe una propiedad filtrante excelente a la hora de separarlos a partir de grasas y aceites refinados.

15 Las grasas o aceites o aceites minerales se decoloran en condiciones conocidas. Por ejemplo, se añade un agente de decoloración o agente de refinado en una cantidad no mayor que 5 % en peso, con respecto a las grasas y aceites o aceites minerales, y se agitan las dos composiciones a 50 a 250 °C durante 5 a 30 minutos para completar la decoloración y el tratamiento de refinado.

20 Se suministra la mezcla tras el tratamiento de decoloración o de refinado a cualquier filtro a presión elevada o presión reducida, tal como prensa filtrante, filtro de cinta o filtro olva, filtro americano o filtro centrífugo, para provocar la separación en grasas refinadas o aceites o aceites minerales y el agente de decoloración o el agente de refinado que es la denominada arcilla residual. El agente de decoloración de la invención hace posible disminuir la cantidad de arcilla residual.

25 Las partículas con forma regular de arcilla activada de la presente invención se pueden usar como catalizador o como soporte de catalizador.

30 Es decir, las partículas con forma regular de arcilla activada exhiben la actividad de un ácido sólido que todavía tiene macroporos, y difunden a velocidad elevada en los puntos activos, exhiben una actividad mayor que la arcilla activada convencional y se pueden usar como catalizador para deshidratación, descomposición, polimerización e isomerización.

35 Las partículas con forma regular de arcilla activada se pueden usar como soporte de catalizador para transportar componentes metálicos catalíticos ampliamente conocidos tales como Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Pt y Cu, para ser usados como catalizador.

Ejemplos

A continuación se describen ejemplos de la invención. Las mediciones se tomaron de acuerdo con los siguientes métodos.

40 (1) Medición del diámetro medio de partícula

Se midió el diámetro medio de partícula (diámetro medio: μm) usando un analizador de partículas de tipo difracción láser (Mastersizer S) producido por Malbarn Co.

45 (2) Área superficial específica BET

Medida según el método BET usando Sorptomatic Series 1900 fabricado por Carlo Erba Co.

50 (3) Volumen de poros

Se midió el volumen de poros basándose en el método de porosidad de intrusión de mercurio usando un Autopore 9220 producido por Micromellitics Co.

55 (4) Micro-fotografía de tipo barrido electrónico (SEM)

Se tomó la micro-fotografía de tipo barrido electrónico usando un microscopio electrónico de barrido S-570 fabricado por Hitachi, Ltd.

60 (5) Circularidad

Se escogió una partícula típica a partir de una fotografía obtenida usando el microscopio de barrido electrónico (S-570 fabricado por Hitachi, Ltd) y se encontró la circularidad a partir de la fórmula siguiente (1),

$$A = \{ \sqrt{ (R_1 \times R_2) } \} / R_1 \quad \text{--- (1)}$$

en la que R1 representa el radio de un círculo circunscrito a lo largo del contorno de una partícula de su microfotografía de barrido electrónico, y R2 representa el radio de su círculo inscrito.

(6) Difracción de rayos-X

5 Medido para Cu- α en las siguientes condiciones usando un sistema Geyger-Flex RAD-18 fabricado por Rigaku Denki Co.

| | |
|----------------------|-------------------------|
| Objetivo | Cu |
| Filtro | Ni |
| Voltage del tubo | 35 kV |
| Corriente del tubo | 15 mA |
| Velocidad de barrido | 2 grados/minuto |
| Constante de tiempo | 1 s |
| Abertura | DS(SS) 1grado RS 0,3 mm |

10 (7) Difracción de rayos-X de una muestra tratada con etilenglicol

Se tomó una cantidad de la muestra seca a 110 °C durante 2 horas de 1,0 g a la que se añadieron 5 ml de una disolución acuosa de etilenglicol de 10 % usando una pipeta completa. Se agitó bien la mezcla con una varilla agitadora y se secó a 60 °C durante 12 horas. Se amasó el producto secó en un mortero de ágata y se sometió a difracción de rayos-X el polvo obtenido en las siguientes condiciones:

15

| | |
|----------------------|--------------------------|
| Objetivo | Cu |
| Filtro | Ni |
| Voltage del tubo | 40 kV |
| Corriente del tubo | 20 mA |
| Velocidad de barrido | 1 grado/minuto |
| Constante de tiempo | 2 s |
| Abertura | DS(SS) ½ grado RS 0,3 mm |

(8) Cantidad de ácido sólido

20 Medida de acuerdo con el método de medición de n-butilamina [referencia en la bibliografía: "CATALYST" vol. 11, N° 6, pp 210-216, 1969].

(9) Densidad de empaquetamiento

25 Medida en base al método de cilindro de hierro de acuerdo con JIS K 622.

(10) Composición química

30 Se analizaron la pérdida por incineración (pérdida-Ig), el dióxido de silicio (SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de hierro (Fe₂O₃), óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO) de acuerdo con JIS M 8855. Se midieron Na₂O y K₂O basándose en el método de absorción atómica. Se obtuvo la muestra estándar a medir mediante secado de 1 g de muestra a 110 °C durante 3 horas.

(11) pH

35 Se midió un valor de pH de la suspensión de acuerdo con JIS K 5101.26.

(12) Método de ensayo de decoloración y concentración residual de clorofila

40 Se usó el dispositivo de ensayo de decoloración mostrado en la Fig. 9 para evaluar el rendimiento del agente de adsorción en cuanto a la decoloración. Para más detalles, se hace referencia a Chemistry and Industry 4, 125, (1951). El dispositivo de ensayo de decoloración permite colocar ocho tubos de ensayo grandes de vidrio duro (contenido de 200 ml) en un baño de aceite. Se introduce una varilla agitadora corrugada que tiene un extremo inferior redondeado en el interior de cada tubo de ensayo y se ajusta su extremo inferior con un tubo de caucho de manera que entre en contacto con la parte inferior del tubo de ensayo en todo momento. Se hacen rotar las ocho varillas agitadoras por medio de los piñones de una rueda maestra central y, de este modo, se produce una rotación a la misma velocidad. Se unen paletas agitadoras a la parte inferior de la rueda maestra central del agitador del baño de aceite para mantener la temperatura uniforme en el baño de aceite. El dispositivo de ensayo de decoloración es capaz de someter a ensayo cualquier número de muestras hasta un máximo de ocho muestras.

50 Una vez des-acidificado, se coloca una cantidad de 50 g de aceite de colza en cada uno de los tubos de ensayo y se añade el agente adsorbente en una cantidad de 0,5 g (1 % con respecto al aceite) a cada una de ellas y se mezcla

bien con las varillas agitadoras para llevar a cabo el ensayo de decoloración. Se fijan los tubos de ensayo en el dispositivo de ensayo de decoloración, mantenido a 110 °C, se agitan durante 20 minutos, se sacan del dispositivo de ensayo de decoloración y se filtran las suspensiones de la mezcla de aceite y agente adsorbente para obtener los aceites decolorados.

5

Ensayo de decoloración

Se midieron los factores de transmisión de haz de luz blanca (valores relativos con el factor de transmisión del agua destilada como 100 %) de los aceites decolorados usando un colorímetro foto-eléctrico, Modelo 2C, fabricado por Hiram Rika-Kenkyjo Co., y se usaron los valores medidos de este modo como capacidades decolorantes de los agentes adsorbentes. Cuando mayor fueron los valores de factores de transmisión, mayor fue la capacidad decolorante del agente adsorbente.

10

Concentración residual de clorofila

15

Se midieron las concentraciones residuales de clorofila en los aceites decolorados a una longitud de onda de $\lambda = 670$ nm basándose en el espectro de absorción.

(13) Ensayo de filtración

20

Se coloca una cantidad de soja desacidificada de 50 g en un matraz de 100 ml, se calienta a 95 °C con agitación sobre un agitador magnético de tipo calentamiento y, posteriormente, se añaden 5 g de agente adsorbente de muestra (10 % relativo al aceite) seguido de agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se filtra la suspensión de la mezcla de aceite y agente adsorbente a una temperatura de 95 °C a presión reducida de 300 mm de Hg. Se considera que la velocidad de filtración es el tiempo durante el cual la suspensión de la mezcla de aceite y agente adsorbente se vierte en el interior de un embudo hasta que aparece la superficie completa de la torta filtrante.

25

Ejemplo 1

Se usó el mineral de arcilla de esmectita dioctaédrica que se muestra en la Tabla 1 como material de partida. Usando 500 g de este material de partida (40 % de contenido de agua), se preparó una suspensión que tenía una concentración de componentes sólidos de 20 % en peso, y se sometió a molienda en húmedo usando un molino de anillos. Una vez retiradas las impurezas con un tamiz, se sometió la suspensión a molienda en húmedo usando un pulverizador de tipo húmedo de granulado fino para asumir un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 5 μm . Se añadieron 131 g de suspensión que contenía carbonato de calcio con una concentración de componentes sólidos de 8 % en peso (5% en peso en términos de producto seco) a 1000 g de la suspensión pulverizada de este modo, y se agitó la mezcla usando un agitador durante 30 minutos. Se sometió la suspensión mixta a secado por pulverización para obtener gránulos (diámetro medio de partícula de 35 μm). Se trataron los gránulos obtenidos con ácido sulfúrico de concentración 35 % y se lavaron con agua y se secaron seguido de tamizado con un tamiz de tamaño de malla 150 para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 1 muestra los resultados. La Fig. 1(A) es su fotografía SEM. La circularidad (A) fue de 0,94. La Tabla 3 muestra los resultados favorables del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

35

40

Ejemplo 2

Se usó el mineral de arcilla de esmectita dioctaédrica que se muestra en la Tabla 1 como material de partida. Usando 500 g de esta material de partida (40 % de contenido de agua), se preparó una suspensión que tenía una concentración de componentes sólidos de 20 % en peso y se molió en húmedo usando un molino de anillos. Tras retirar las impurezas con un tamiz, se molió en húmedo la suspensión usando un pulverizador de tipo húmedo de granulado fino continuo para asumir un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 2 μm . Se añadieron 131 g de suspensión que contenía carbonato de calcio con una concentración de componentes sólidos de 8 % en peso (5% en peso en términos de producto seco) a 1000 g de la suspensión pulverizada de este modo, y se agitó la mezcla usando un homogeneizador a 600 rpm durante 60 minutos. Se sometió la suspensión mixta a secado por pulverización para obtener gránulos (diámetro medio de partícula de 39,1 μm). Se trataron los gránulos obtenidos con ácido sulfúrico de concentración 35 % y se lavaron con agua y se secaron seguido de tamizado con un tamiz de tamaño de malla 150 para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 1 muestra los resultados. La Tabla 3 muestra los resultados favorables del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración. La Fig. 1(B) es su fotografía SEM. La circularidad (A) fue de 0,91.

50

55

60

Ejemplo 3

Se llevó a cabo el procedimiento de la misma forma que en el Ejemplo 1 con la excepción de que se usó carbonato de magnesio en lugar de carbonato de calcio para obtener las partículas regulares de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 1 muestra los

65

resultados. La tabla 3 muestra los resultados favorables del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

Ejemplo 4

5 Se llevó a cabo el procedimiento de la misma forma que en el Ejemplo 2 con la excepción de que se usó cal fina (hidróxido de calcio) en lugar de carbonato de calcio para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 1 muestra los resultados. La tabla 3 muestra los resultados favorables del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

10

Ejemplo 5

15 Se llevó a cabo el procedimiento de la misma forma que en el Ejemplo 2 con la excepción de modificar la cantidad de suspensión que contenía 8 % en peso de carbonato de calcio por 441 g (15 % en peso en términos de producto seco) para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 1 muestra los resultados. La tabla 3 muestra los resultados favorables del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

15

Ejemplo comparativo 1

20

25 Se usó el mineral de arcilla de esmectita dioctaédrica que se muestra en la Tabla 2 como material de partida. Usando 500 g de este material de partida (40 % de contenido de agua), se preparó una suspensión que tenía una concentración de componentes sólidos de 20 % en peso, y se sometió a molienda en húmedo usando un molino de anillos. Una vez retiradas las impurezas con un tamiz, se sometió la suspensión a molienda en húmedo usando un pulverizador de tipo húmedo de granulado fino continuo para asumir un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 2 μ m. Se secó la suspensión por pulverización para obtener los gránulos. Se trataron los gránulos obtenidos con ácido sulfúrico de concentración 35 % y se lavaron con agua y se secaron seguido de tamizado con un tamiz de tamaño de malla 150 para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 2 muestra los resultados. La Fig. 3 muestra los resultados del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

25

30

Ejemplo comparativo 2

35 Se llevó a cabo el procedimiento de la misma forma que en el Ejemplo 2 con la excepción de modificar la cantidad de suspensión que contenía 8 % en peso de carbonato de calcio por 625 g (20 % en peso en términos de producto seco) para obtener las partículas con forma regular de arcilla activada. Se midieron las propiedades físicas de las partículas con forma regular de arcilla activada obtenidas. La Tabla 2 muestra los resultados. La tabla 3 muestra los resultados del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

35

Ejemplos comparativos 3 a 5

40 Se usaron las arcillas activadas disponibles comercialmente de las composiciones que se muestran en la Tabla 2. Se midieron las propiedades físicas de las arcillas activadas. La Tabla 2 muestra los resultados. La Tabla 3 muestra los resultados del ensayo de decoloración y del ensayo de filtración.

45

Tabla 1

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <u>Arcilla de partida</u> | | | | | |
| <u>Composición química (%)</u> | | | | | |
| Pérdida-Ig | 5,1 | ← | ← | ← | ← |
| SiO ₂ | 70,3 | ← | ← | ← | ← |
| Al ₂ O ₃ | 13,9 | ← | ← | ← | ← |
| Fe ₂ O ₃ | 2,5 | ← | ← | ← | ← |
| CaO | 0,8 | ← | ← | ← | ← |
| MgO | 4,5 | ← | ← | ← | ← |
| Na ₂ O | 1,6 | ← | ← | ← | ← |
| K ₂ O | 0,6 | ← | ← | ← | ← |
| Total | 99,3 | ← | ← | ← | ← |
| <u>Arcilla activada</u> | | | | | |
| <u>Composición química (%)</u> | | | | | |
| Pérdida-Ig | 6,1 | 6,2 | 6,0 | 6,2 | 6,1 |
| SiO ₂ | 81,3 | 81,3 | 81,4 | 81,1 | 81,0 |
| Al ₂ O ₃ | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 6,6 | 6,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,8 |
| CaO | 2,0 | 2,0 | 0,6 | 2,3 | 2,6 |

| | | | | | |
|-------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| MgO | 1,0 | 1,0 | 2,5 | 1,0 | 1,1 |
| Na ₂ O | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| K ₂ O | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,3 | 0,5 |
| Total | 98,7 | 98,9 | 99,1 | 98,6 | 98,0 |
| 5 % usp. pH | 2,4 | 2,7 | 2,7 | 3,0 | 2,9 |
| Diámetro medio de partícula (µm) | 35,0 | 39,1 | 35,7 | 28,5 | 14,5 |
| Densidad de empaquetamiento (g/ml) | 0,46 | 0,44 | 0,46 | 0,45 | 0,47 |
| Area superficial específica (m ² /g) | 338 | 332 | 335 | 326 | 344 |
| Volumen de poros (cc/g) 1000-70000 angstroms | 0,66 | 0,74 | 0,67 | 0,72 | 0,68 |
| Cantidad de ácido sólido (mmol/g) | | | | | |
| H ₀ ≤ -5,6 | 0,41 | 0,45 | 0,48 | 0,40 | 0,39 |
| -5,6 ≤ H ₀ ≤ -3,0 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| -3,0 ≤ H ₀ ≤ +1,5 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,02 |
| +1,5 ≤ H ₀ ≤ +3,3 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,03 |
| +3,3 ≤ H ₀ ≤ +4,8 | 0,47 | 0,46 | 0,45 | 0,46 | 0,43 |

Tabla 2

| | Ej. Comp. 1 | Ej. Comp. 2 | Ej. Comp. 3 (A)* | Ej. Comp. 4 (B)* | Ej. Comp. 5 (C)* |
|-------------------------------------------------|-------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <u>Arcilla de partida</u> | | | | | |
| <u>Composición química (%)</u> | | | | | |
| Pérdida-Ig | 5,1 | ← | | | |
| SiO ₂ | 70,3 | ← | | | |
| Al ₂ O ₃ | 13,9 | ← | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 2,5 | ← | | | |
| CaO | 0,8 | ← | | | |
| MgO | 4,5 | ← | | | |
| Na ₂ O | 1,6 | ← | | | |
| K ₂ O | 0,6 | ← | | | |
| Total | 99,3 | ← | | | |
| <u>Arcilla activada</u> | | | | | |
| <u>Composición química (%)</u> | | | | | |
| Pérdida-Ig | 6,3 | 6,0 | 5,0 | 10,6 | 5,2 |
| SiO ₂ | 82,5 | 81,0 | 84,2 | 70,8 | 81,0 |
| Al ₂ O ₃ | 6,9 | 6,7 | 6,5 | 7,6 | 7,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 4,7 | 1,9 |
| CaO | 0,6 | 2,9 | 0,4 | 1,9 | 0,8 |
| MgO | 0,7 | 0,8 | 1,3 | 1,3 | 2,2 |
| Na ₂ O | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| K ₂ O | 0,9 | 0,3 | 0,9 | 0,8 | 0,4 |
| <u>Arcilla activada</u> | | | | | |
| <u>Composición química (%)</u> | | | | | |
| Total | 99,0 | 98,9 | 99,5 | 98,1 | 98,9 |
| 5 % usp. pH | 2,7 | 2,8 | 3,0 | 2,6 | 3,3 |
| Diámetro medio de partícula (µm) | 34,5 | 12,9 | 22,1 | 32,3 | 27,9 |
| Densidad de empaquetamiento (g/ml) | 0,50 | 0,49 | 0,48 | 0,50 | 0,50 |
| Area superficial específica (m ² /g) | 303 | 338 | 321 | 305 | 300 |
| Volumen de poros (cc/g) 1000-70000 angstroms | 0,34 | 0,60 | 0,62 | 0,56 | 0,44 |
| Cantidad de ácido sólido (mmol/g) | | | | | |
| H ₀ ≤ -5,6 | 0,39 | 0,36 | 0,35 | 0,49 | 0,42 |
| -5,6 ≤ H ₀ ≤ -3,0 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,02 |
| -3,0 ≤ H ₀ ≤ +1,5 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| +1,5 ≤ H ₀ ≤ +3,3 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,01 |
| +3,3 ≤ H ₀ ≤ +4,8 | 0,44 | 0,40 | 0,41 | 0,45 | 0,40 |

*; producto comercial

5

Tabla 3

| | Factor de transmisión (%) | Concentración de residuo de clorofila (ppm) | Ensayo de filtración (min' s'') |
|-----------|---------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|
| Ejemplo 1 | 58,3 | 0,23 | 2'55'' |
| Ejemplo 2 | 62,1 | 0,20 | 1'25'' |

| | | | |
|-----------------------------------|------|------|---------|
| Ejemplo 3 | 57,7 | 0,33 | 2'34'' |
| Ejemplo 4 | 61,3 | 0,29 | 1'40'' |
| Ejemplo 5 | 61,8 | 0,27 | 5'20'' |
| Ej. Comp. 1 | 46,2 | 0,94 | 1'17'' |
| Ej. Comp. 2 | 57,5 | 0,43 | 11'48'' |
| Ej. Comp. 3 | 61,0 | 0,31 | 17'15'' |
| Ej. Comp. 4 | 58,0 | 0,42 | 10'3'' |
| Ej. Comp. 5 | 53,0 | 0,57 | 12'7'' |
| Aceite de colza desacidificado | 9,0 | 21,6 | --- |

Muestra de aceite; aceite de colza desacidificado

Cantidad añadida de arcilla : 1% en peso (con respecto al aceite de la muestra)

Aplicación industrial

- 5 Los presentes inventores han tenido éxito a la hora de producir partículas con forma regular de arcilla activada que forman macroporos en ellas, conservando la estructura fina de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica y con diámetros de partícula controlados que se encuentran dentro del intervalo en el que exhiben una excelente propiedad filtrante. Las partículas con forma regular de arcilla activada exhiben una excelente propiedad adsorbente y propiedad filtrante en combinación.
- 10 La invención además hace posible la producción sencilla y eficaz de partículas con forma regular de arcilla activada que tienen las propiedades anteriormente mencionadas sin usar ningún aparato o medio particular.

REIVINDICACIONES

5 1. Partículas con forma regular de arcilla activada que se obtienen tratando minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica con un ácido, en las que las partículas con forma regular presentan un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 10 a 60 μm , medido según un método de difracción láser, que tienen un volumen poroso de radio poroso de 1000 a 70.000 angstroms de 0,63 a 1,00 cc/g, medido según un método de porosidad por intrusión de mercurio y que tienen un área superficial específica BET de 250 a 400 m^2/g .

10 2. Las partículas con forma regular de arcilla activada de acuerdo con la reivindicación 1, en las que las partículas con forma regular de arcilla activada tienen una circularidad (A) definida por medio de la fórmula siguiente (1):

$$A = \{\sqrt{(R_1 \times R_2)}\} / R_1 \quad \text{--- (1)}$$

en la que R_1 representa el radio de un círculo circunscrito a lo largo del contorno de una partícula de una de sus micro-fotografías de barrido electrónico y R_2 representa el radio de su círculo inscrito, de 0,8 a 1,0.

15 3. Las partículas con forma regular de arcilla activada de la reivindicación 1 ó 2, en las que las partículas regulares de arcilla activada tienen una textura de pieza fina arrugada específica de montmorillonita y una textura porosa de tipo cráter en su micro-fotografía de barrido electrónico.

20 4. Las partículas con forma regular de arcilla activada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que las partículas con forma regular de arcilla activada presentan un pico de difracción 2θ de 19 a 20 grados, específico de montmorillonita y un pico de difracción a $2\theta =$ de 25 a 26 grados específico de yeso en la difracción de rayos-X (Cu- α).

25 5. Un método para producir partículas con forma regular de arcilla activada que comprende las etapas de:

Ajustar el tamaño de partícula de los minerales de arcilla de esmectita dioctaédrica para que tengan un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 1 a 10 μm , medido según un método de difracción láser;
 Mezclar un compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido hasta obtener su producto molido, en el que el compuesto inorgánico soluble en ácido o que se descompone en ácido se mezcla hasta
 30 obtener el producto molido en una cantidad de 1 a 15 % en peso en términos de su producto seco;
 Granular la mezcla en partículas de forma regular que tengan un diámetro medio basado en volumen (D_{50}) de 10 a 60 μm , medido según un método de difracción láser; y
 Tratar las partículas con forma regular con un ácido mientras que se mantiene la forma de las mismas.

35 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto inorgánico que se descompone en ácido es carbonato de calcio.

40 7. El método de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que la mezcla se somete a granulado sometiendo una suspensión de la mezcla a granulado por pulverización en seco.

8. El método de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 7, en el que las partículas regulares se tratan con un ácido sumergiéndolas en una disolución acuosa de un ácido mineral mantenida a una temperatura de 60 a 100 $^{\circ}\text{C}$.

45 9. Un agente de refinado para grasas o aceites, que comprende la arcilla activada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

10. Un soporte de catalizador que comprende la arcilla activada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIG.1

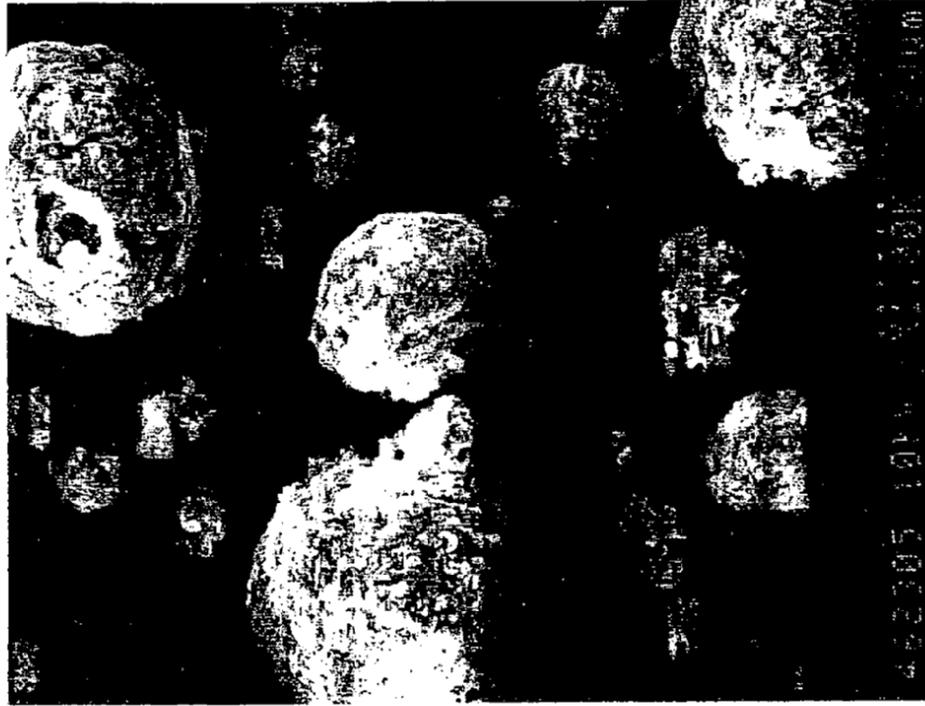
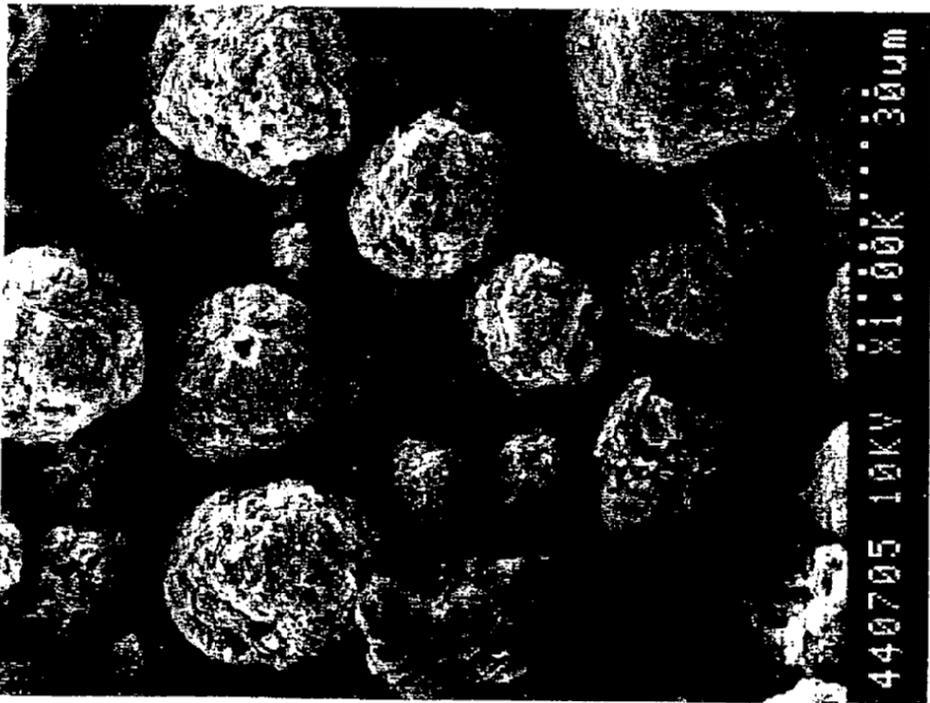
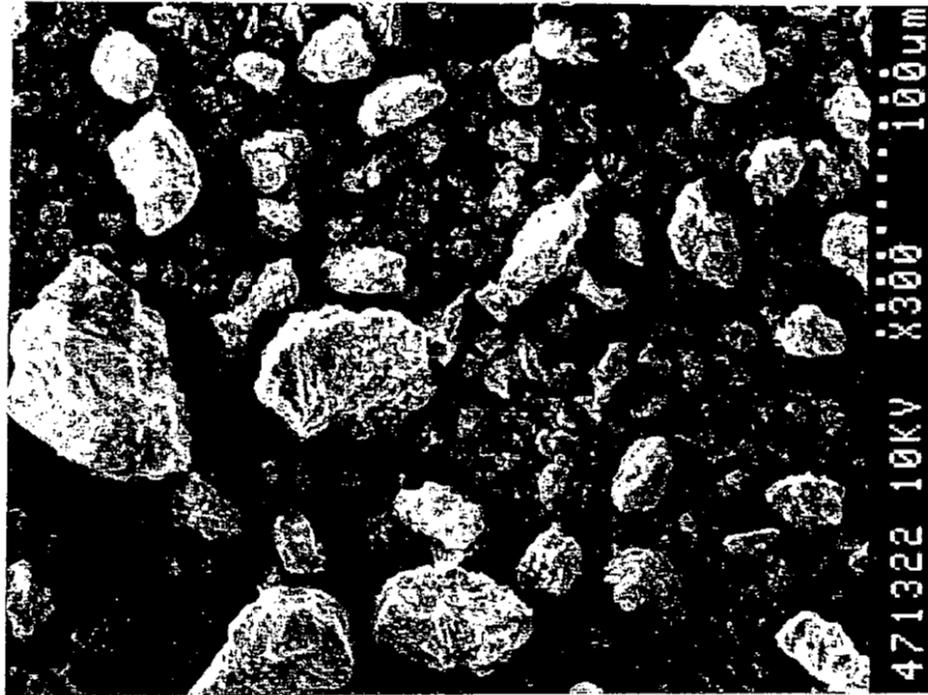
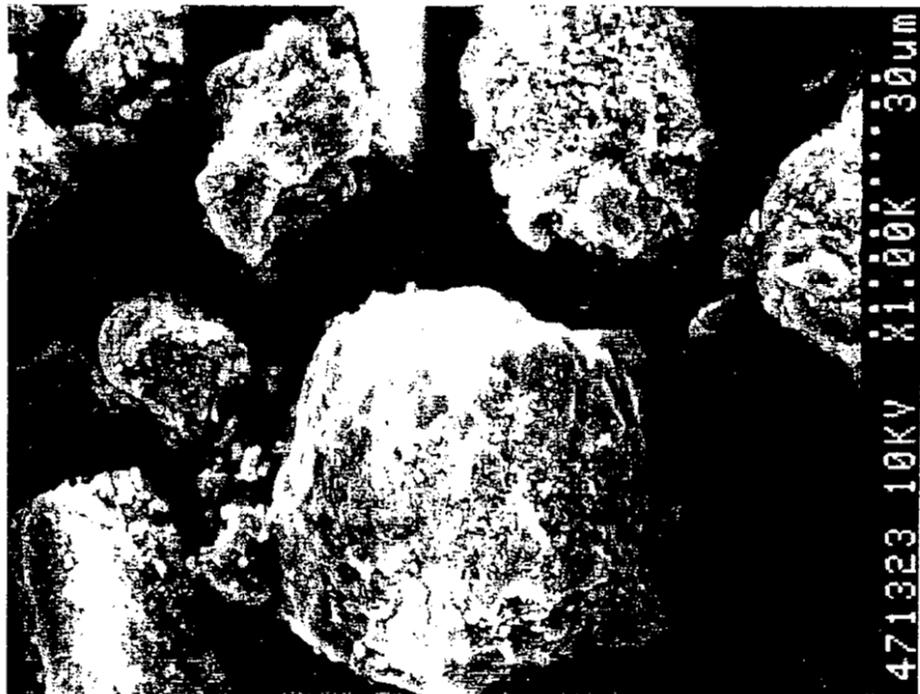


FIG.2



B

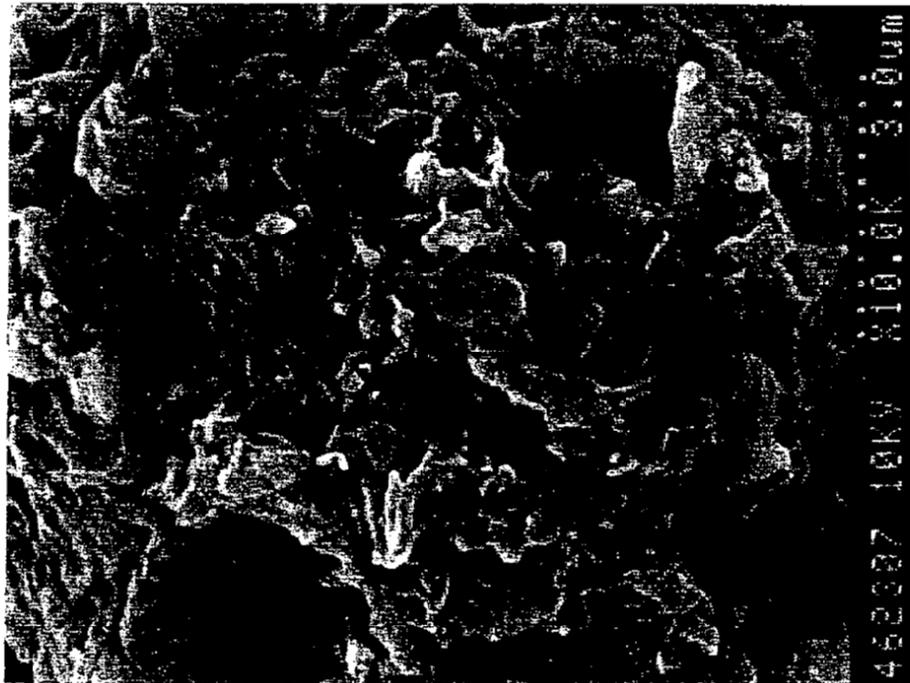


A

FIG.3



B



A

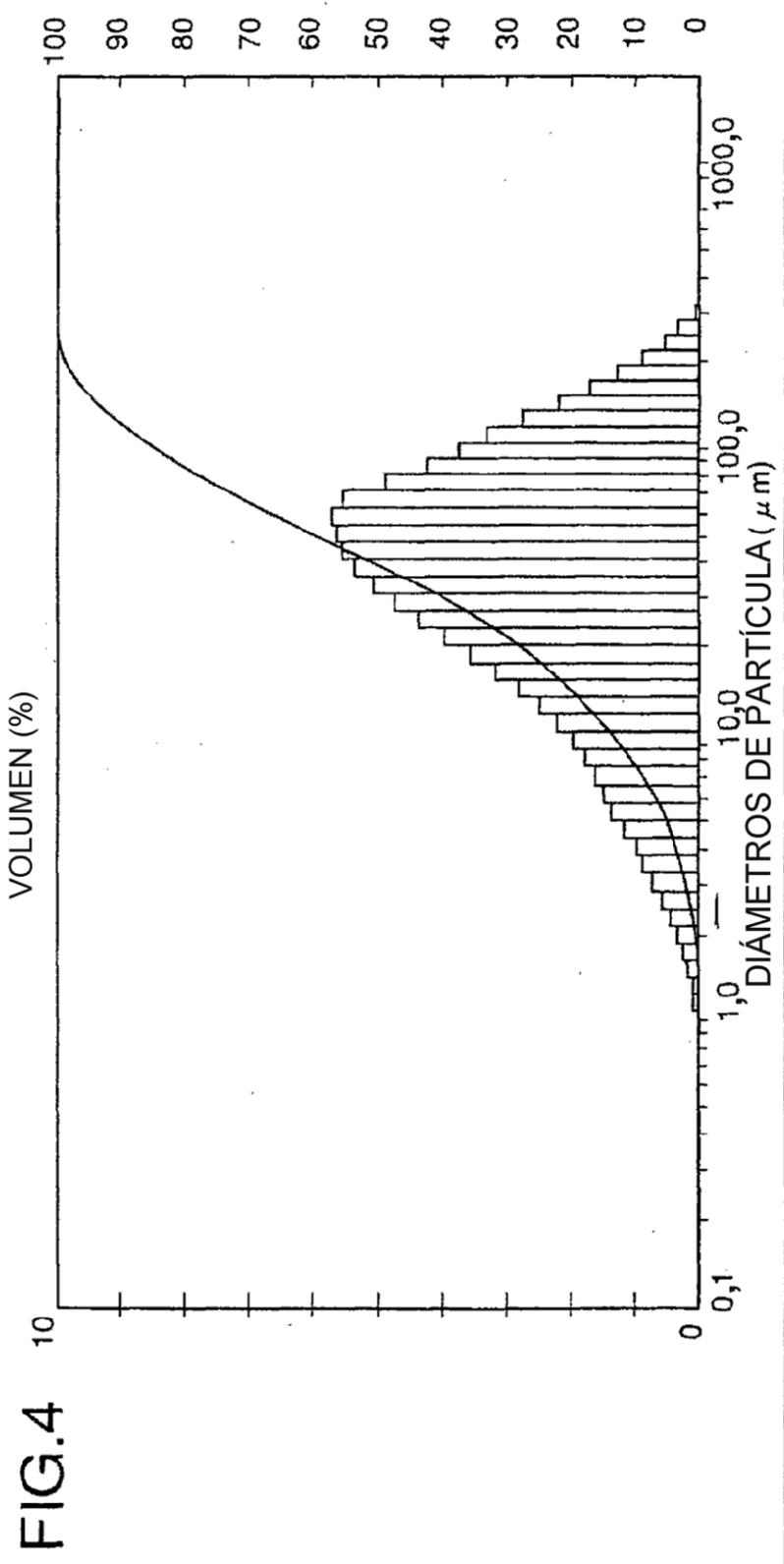


FIG.4

| | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------|
| DISTRIBUCIÓN: VOLUMEN | CONCENTRACIÓN =0,0527% EN VOL. | DENSIDAD =1,000g/cm ³ | ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA =0,3318m ² /g |
| DIÁMETRO MEDIO: | DIÁMETRO D10% =7,62 µm | DIÁMETRO D50%=39,07 µm | DIÁMETRO D90% =117,22 µm |
| DIÁMETRO MEDIO EN VOLUMEN =52,90 µm | DIÁMETRO MEDIO DE ÁREA =18,09 µm | ABERTURA =2,805E+00 | HOMOGENEIDAD =8,747E-01 |

FIG.5

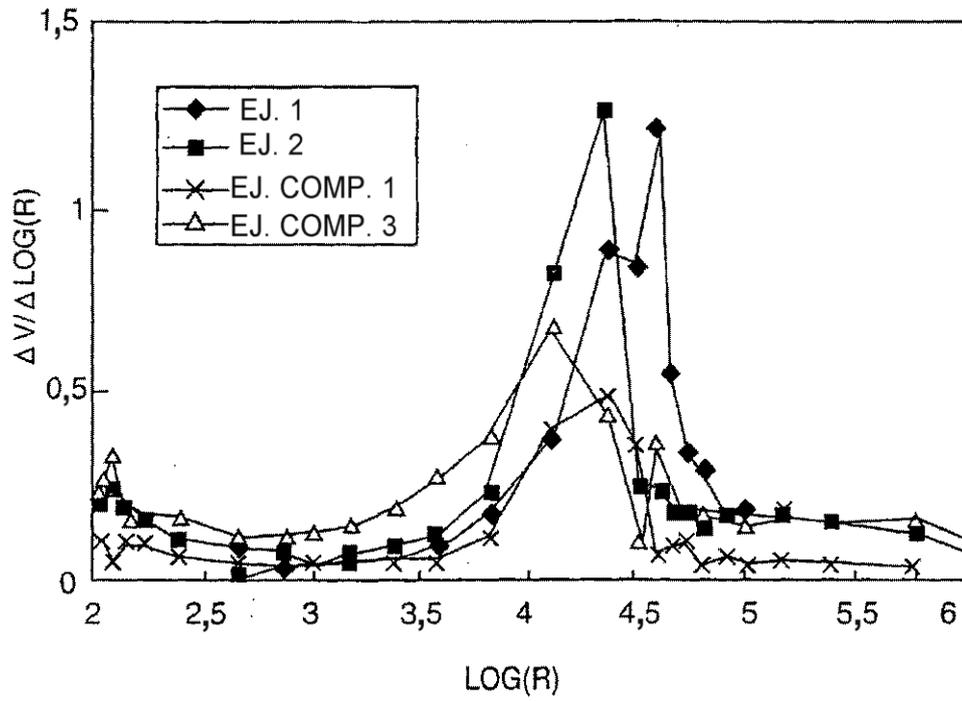


FIG.6

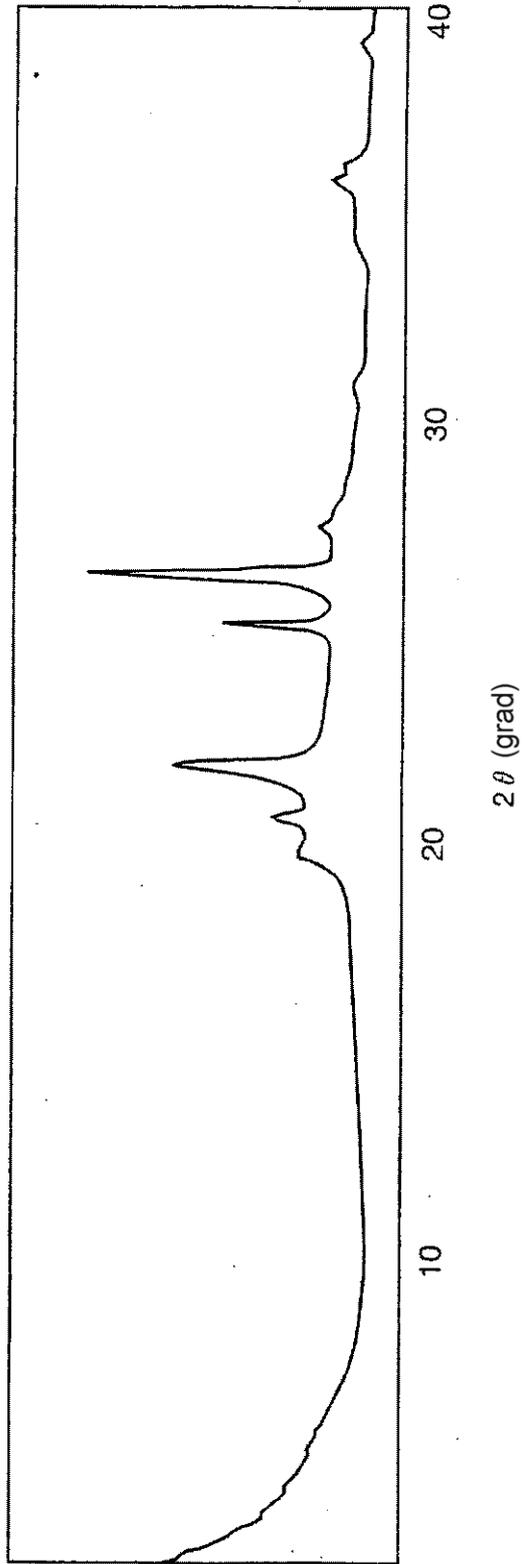


FIG.7

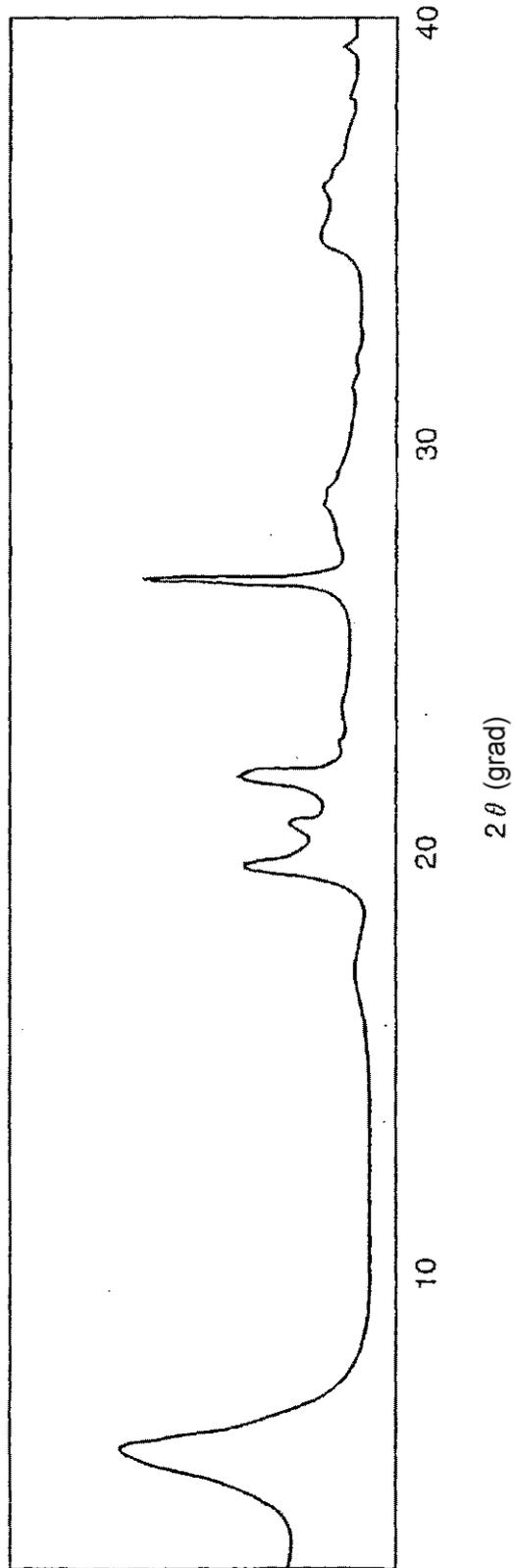


FIG.8

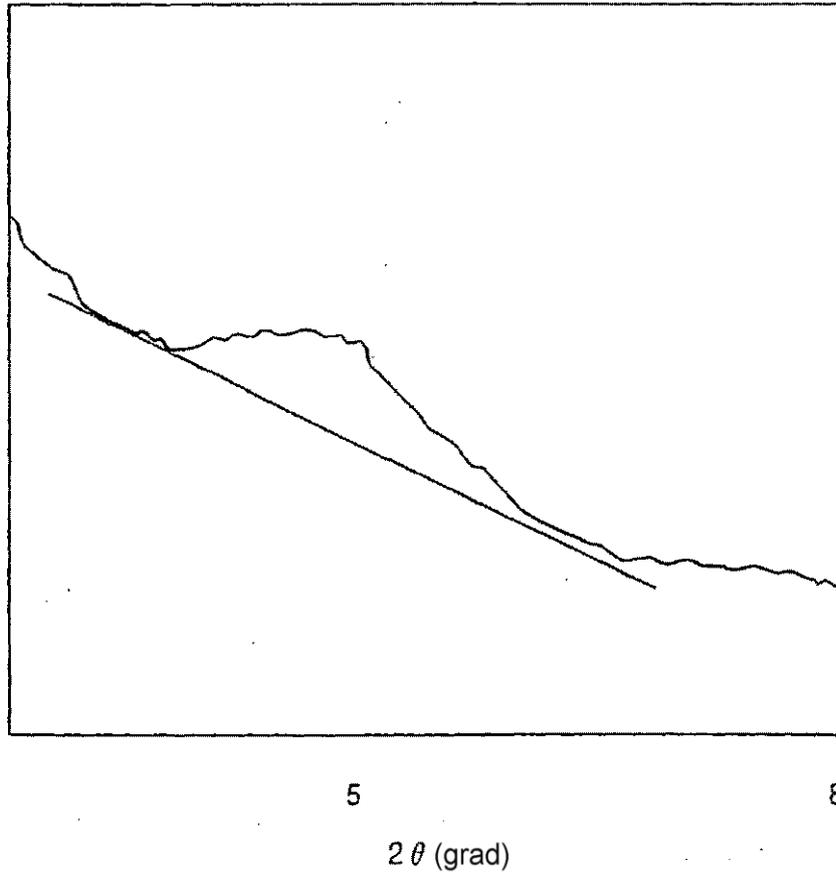


FIG.9

