

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 825**

51 Int. Cl.:

B02C 19/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2007 PCT/EP2007/060306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2008 WO08046727**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2007 E 07820693 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2089163**

54 Título: **Partículas submicrónicas amorfas**

30 Prioridad:

16.10.2006 DE 102006048850

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

12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEIER, KARL;
BRINKMANN, ULRICH;
PANZ, CHRISTIAN;
MISSELICH, DORIS y
GÖTZ, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 658 825 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 submicrónicas amorfas

5 La invención se refiere a productos sólidos amorfos pulverulentos con un tamaño medio de partícula muy reducido, así como una distribución de tamaños de partícula limitada, un procedimiento para su producción, así como su empleo.

Estado de la técnica

Desde hace décadas se obtienen industrialmente ácidos silícicos y silicatos amorfos, finamente divididos. Por regla general, la molturación ultrafina se lleva a cabo en molinos en espiral o contracorriente con aire comprimido como gas de molturación, por ejemplo el documento EP 0139279.

10 Es sabido que el diámetro de partícula alcanzable es proporcional a la raíz del valor inverso de la velocidad de choque. La velocidad de choque es predeterminada a su vez mediante la velocidad de chorro de los chorros de gas expandidos del respectivo medio de molturación a partir de las toberas empleadas. Por este motivo, para la generación de tamaños de partícula muy reducidos se puede emplear preferentemente vapor sobrecalentado, ya que el poder de aceleración del vapor es aproximadamente un 50 % mayor que el del aire. No obstante, el empleo de vapor de agua tiene el inconveniente de que, en especial durante la puesta en funcionamiento del molino, se pueden producir condensaciones en el sistema de molturación total, lo que tiene por consecuencia generalmente la formación de aglomerados y costras durante el proceso de molturación.

20 Por lo tanto, los diámetros medios de partícula d_{50} obtenidos en el caso de empleo de molinos de chorro convencionales en la molturación de ácido silícico amorfo, silicatos o geles de sílice, se sitúan claramente por encima de 1 μm . De este modo, por ejemplo en el documento US 3,367,742 se describe un procedimiento para la molturación de aerogeles, en el que se obtienen aerogeles con un diámetro de partícula medio de 1,8 a 2,2 μm . No obstante, con esta técnica no es posible una molturación hasta un diámetro medio de partícula menor que 1 μm . Además, las partículas del documento US 3,367,742 presentan una amplia distribución de tamaños de partícula, con diámetros de partícula de 0,1 a 5,5 μm y una fracción de partículas > 2 μm de un 15 a un 20 %. Para aplicaciones en sistemas de revestimiento es desfavorable una fracción elevada de partículas grandes, es decir > 2 μm , ya que de este modo no se pueden producir capas delgadas con superficie lisa. En el documento US 2,856,268 se describe el secado por molturación de geles de sílice en molinos de chorro de vapor. No obstante, los diámetros medios de partícula obtenidos en este caso se situaban claramente por encima de 2 μm .

30 Representa una posibilidad de molturación alternativa el desmenuzado en húmedo, por ejemplo en molinos de bolas. éste conduce a suspensiones muy finamente divididas de los productos a molturar, véase, por ejemplo, el documento WO 200002814. Con ayuda de esta tecnología no es posible aislar un producto de secado finamente dividido, exento de aglomerados, en especial sin modificación de las propiedades porosimétricas, a partir de estas suspensiones.

35 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición productos activos novedosos finamente divididos, pulverulentos, amorfos, así como un procedimiento para su producción.

Otras tareas no especificadas más detalladamente resultan del contexto total de la descripción, así como de las reivindicaciones y los ejemplos.

40 Los inventores han descubierto sorprendentemente que, por medio de un procedimiento muy especial, especificado más detalladamente en las reivindicaciones 2 a 14, es posible molturar productos sólidos amorfos hasta un tamaño medio de partícula d_{50} de menos de 1,5 μm , obtener además una distribución de tamaños de partícula muy limitada.

Por consiguiente, la tarea se soluciona mediante el procedimiento especificado más detalladamente a continuación en las reivindicaciones y en la subsiguiente descripción, así como los productos sólidos amorfos especificados más detalladamente en los mismos.

45 Son objeto de la invención productos sólidos amorfos pulverulentos con un tamaño medio de partícula d_{50} (TEM) < 1,5 μm y un valor d_{90} (TEM) < 1,8 μm y un valor d_{99} (TEM) < 2 μm , y se trata de geles de sílice, que presentan además un volumen de poro de 0,2 a 0,7 ml/g, o se trata de geles de sílice que presentan además un volumen de poro de 0,8 a 1,5 ml/g, o se trata de geles de sílice que presentan además un volumen de poro de 1,5 a 2,1 ml/g.

50 También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de los productos sólidos amorfos pulverulentos según la invención mediante molturación de productos sólidos amorfos por medio de un sistema de molturación (instalación de molturación), que comprende preferentemente un molino de chorro, de modo especialmente preferente un sistema de molturación que comprende un molino de chorro inverso de lecho fluidizado,

o un molino de chorro de lecho compacto, o un molino de chorro en espiral, caracterizado por que el molino se acciona en la fase de molturación con un medio de explotación, seleccionado a partir de un grupo que está constituido por gas y vapor, preferentemente vapor de agua, y un vapor de agua que contiene gas, y por que el espacio de molturación se calienta en una fase de calefacción, es decir, antes de la verdadera operación con el medio de explotación, de tal manera que la temperatura en el espacio de molturación y en la salida del molino es más elevada que el punto de condensación del vapor y/o del medio de explotación.

Además es objeto de la presente invención el empleo de los productos sólidos amorfos según la invención con un diámetro medio de partícula $d_{50} < 1,5 \mu\text{m}$ y un valor $d_{90} < 1,8 \mu\text{m}$, y un valor $d_{99} < 2 \mu\text{m}$, por ejemplo en sistemas de revestimiento superficial.

Con el procedimiento según la invención se consigue por primera vez producir materiales sólidos amorfos con un tamaño medio de partícula $d_{50} < 1,5 \mu\text{m}$, así como una distribución limitada de tamaños de partícula, expresada mediante el valor $d_{90} < 1,8 \mu\text{m}$ y/o el valor $d_{99} < 2 \mu\text{m}$.

La molturación de productos sólidos, en especial aquellos que contienen un metal y/u óxido metálico, por ejemplo de metales de los grupos principales 3 y 4 del sistema periódico de los elementos, como por ejemplo ácidos silícicos precipitados, ácidos silícicos pirógenos, silicatos y geles de sílice, para la consecución de tales tamaños medios de partícula tan reducidos, era posible hasta la fecha solo por medio de molturación en húmedo. No obstante, de este modo se pudieron obtener solo dispersiones. El secado de estas dispersiones condujo a reaglomeraciones de partículas amorfas, de modo que el efecto de la molturación se pudo revertir de nuevo, y no se pudieron obtener tamaños medios de partícula $d_{50} < 1,5 \mu\text{m}$, así como un valor de distribución de tamaños de partícula $d_{90} < 2 \mu\text{m}$ en los productos sólidos desecados, pulverulentos. En el caso de secado de geles se influyó además negativamente sobre la porosidad.

Frente al procedimiento del estado de la técnica, en especial de molturación en húmedo, el procedimiento según la invención tiene en especial la ventaja de que se trata de una molturación en seco, que conduce directamente a productos pulverulentos con tamaño medio de partícula muy reducido, que pueden presentar también una porosidad elevada de modo especialmente ventajoso. Se suprime el problema de la reaglomeración en el secado, ya que no es necesario un paso de secado postconectado en la molturación.

Se debe considerar otra ventaja del procedimiento según la invención, en una de sus formas de realización preferentes, que la molturación se puede efectuar junto con el secado, de modo que se puede elaborar ulteriormente, por ejemplo, una torta de filtración de manera directa. Esto ahorra un paso de secado adicional, y aumenta simultáneamente el rendimiento espacio-tiempo.

En sus formas de realización preferentes, el procedimiento según la invención presenta además la ventaja de que, en el arranque del sistema de molturación se producen cantidades nulas, o apenas muy reducidas de condensado en el sistema de molturación, en especial en el molino. En el caso de enfriamiento se puede emplear gas desecado. De este modo, tampoco en el enfriamiento se produce condensado en el sistema de molturación, y la fase de refrigeración se acorta claramente. Por consiguiente, se pueden aumentar los tiempos efectivos de funcionamiento de la máquina.

De este modo se consigue finalmente que no se forme, o que se forme apenas muy poco condensado en el sistema de molturación durante el arranque, que el material de molturación ya desecado se humedezca de nuevo, mediante lo cual se puede impedir la formación de aglomerados y costras durante el proceso de molturación.

Los productos sólidos amorfos pulverulentos, producidos por medio del procedimiento según la invención, presentan propiedades especialmente buenas debido a los tamaños de partícula y distribuciones de tamaños de partícula, muy especiales y únicos, en el caso de empleo en sistemas de revestimiento de superficies, por ejemplo como agentes auxiliares reológicos, en revestimiento de papel y en pinturas, o bien esmaltes.

Los productos según la invención, por ejemplo en base al tamaño de partícula muy reducido, y en especial al valor d_{90} y al valor d_{99} reducidos, permiten producir revestimientos muy delgados.

La presente invención se explica en detalle a continuación. Previamente se definen algunos conceptos empleados en la descripción, así como en las reivindicaciones.

Los conceptos polvo y productos sólidos pulverulentos se emplean como sinónimos en el ámbito de la presente invención, y designan en cada caso sustancias sólidas finamente desmenuzadas a partir de pequeñas partículas anhidras, significando en este caso partículas anhidras partículas externamente anhidras. Si bien estas partículas presentan generalmente un contenido en agua, este agua está unida tan sólidamente a las partículas, o bien a sus capilares, que no se libera a temperatura ambiente ni a presión atmosférica. Con otras palabras, se trata de sustancias en forma de partículas perceptibles con métodos ópticos, y no de suspensiones o dispersiones. En este

caso se puede tratar además de productos sólidos modificados superficialmente, así como de productos sólidos no modificados superficialmente. La modificación superficial se efectúa preferentemente con agentes de revestimiento que contienen carbono, y se puede efectuar tanto antes como también después de la molturación.

5 Los productos sólidos según la invención se pueden presentar como gel o como aglomerados y/o agregados que contienen partículas. Gel significa que los productos sólidos están constituidos por una red estable, tridimensional, preferentemente homogénea, de partículas primarias. Son ejemplos a tal efecto geles de sílice.

10 Agregados y/o aglomerados que contienen partículas en el sentido de la presente invención no presentan una red tridimensional, o bien al menos una red de partículas primarias que se extiende a través de todas las partículas. En su lugar presentan agregados y aglomerados de partículas primarias. Son ejemplos a tal efecto ácidos silícicos precipitados y ácidos silícicos pirógenos.

Se encuentra una descripción de la diferencia estructural de geles de sílice en comparación con SiO_2 precipitado en Iler R. K., "The Chemistry of Sílica", 1979, ISBN 0-471-02404-X, capítulo 5, página 462, así como en la figura 3.25 del mismo. El contenido de este documento se incluye expresamente en la descripción de esta invención en este caso.

15 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en un sistema de molturación (instalación de molturación), preferentemente en un sistema de molturación que contiene un molino de chorro, de modo especialmente preferente que contiene un molino de chorro inverso. A tal efecto, una materia prima a desmenuzarse se acelera en chorros de gas expandidos de alta velocidad, y se desmenuza mediante choques partícula-partícula. De modo especialmente preferente, como molinos de chorro se emplean molinos de chorro inverso de lecho fluidizado, o un
20 molino de chorro de lecho compacto, o un molino de chorro en espiral. En el caso del molino de chorro inverso de lecho fluidizado, muy especialmente preferente, en el tercio inferior de la cámara de molturación se encuentran dos o más entradas de chorro de molturación, preferentemente en forma de toberas de molturación, que se encuentran preferentemente en un plano horizontal. Las entradas de chorro de molturación están dispuestas de modo especialmente preferente en la extensión del depósito del molino, preferentemente redondo, de modo que los
25 chorros de molturación se encuentran en su totalidad en el interior del depósito de molturación en un punto. De modo especialmente preferente, las entradas del chorro de molturación están distribuidas uniformemente a lo largo de la extensión del depósito de molturación. Por consiguiente, en el caso de tres entradas de chorro de molturación, la distancia ascendería a 120° en cada caso.

30 En una forma especial de realización del procedimiento según la invención, el sistema de molturación (instalación de molturación) comprende un separador, de modo especialmente preferente un separador dinámico de rueda de paletas, de modo especialmente preferente un separador según las figuras 2 y 3.

35 En una forma de realización especialmente preferente se emplea un separador neumático dinámico según la figura 2a y 3a. Este separador neumático dinámico contiene una rueda de separación y un eje de rueda de separación, así como una carcasa de separador, formándose entre la rueda de separación y la carcasa del separador una ranura de separación, y entre el eje de rueda de separación y la carcasa del separador un paso de eje, y está caracterizado por que se efectúa un enjuague de la ranura del separador y/o un paso de eje con gases comprimidos de baja energía.

40 Mediante el empleo de un separador en combinación con el molino de chorro accionado bajo las condiciones según la invención se efectúa una limitación de grano superior, conduciéndose las partículas de producto ascendentes junto con los chorros de gas descomprimidos desde el centro del depósito de molturación a través del separador, y extrayéndose a continuación el producto, que presenta una finura suficiente, del separador y del molino. Las partículas demasiado gruesas vuelven a la zona de molturación y se someten a un desmenuzamiento ulterior.

En el sistema de molturación se puede postconectar al molino un separador como unidad aislada, aunque se emplea preferentemente un separador integrado.

45 Una característica esencial del procedimiento según la invención consiste en que antes del verdadero paso de molturación se conecta una fase de calefacción, en la que se asegura que el espacio de molturación, de modo especialmente preferente todos los componentes esenciales del molino y/o del sistema de molturación, en los que se podría condensar agua y/o vapor de agua, se calientan de modo que su temperatura se sitúe por encima del punto de condensación del vapor. En principio, el calentamiento se puede efectuar mediante cualquier método de calefacción. No obstante, el calentamiento se efectúa preferentemente de modo que se conduce gas caliente a
50 través del molino y/o del sistema de molturación total, de modo que la temperatura del gas en la salida del molino sea más elevada que el punto de condensación del vapor. De modo especialmente preferente, en este caso se procura que el gas caliente recaliente suficientemente, de modo preferente, todos los componentes esenciales del molino y/o del sistema de molturación total, que están en contacto con el vapor de agua.

Como gas de calefacción, en principio se puede emplear cualquier gas y/o mezcla gaseosa, no obstante se emplean preferentemente aire caliente y/o gases de combustión y/o gases inertes. La temperatura del gas caliente se sitúa por encima del punto de condensación del vapor de agua.

5 En principio, el gas caliente se puede introducir a voluntad en el espacio de molturación. A tal efecto, en el espacio de molturación se encuentran preferentemente entradas, o bien toberas. En el caso de estas entradas, o bien toberas, se puede tratar de las mismas entradas, o bien toberas, a través de las cuales se conducen también los chorros de molturación durante la fase de molturación (toberas de molturación). No obstante, también es posible que en el espacio de molturación estén presentes entradas, o bien toberas separadas (toberas de calefacción), a través de las cuales se puede introducir el gas caliente y/o la mezcla gaseosa. En una forma de realización preferente, el gas de calefacción, o bien la mezcla gaseosa de calefacción, se introduce a través de al menos dos, preferentemente tres o más entradas, o bien toberas dispuestas en un plano, que se disponen de este modo en la extensión del depósito del molino, preferentemente redondo, encontrándose todos los chorros en un punto en el interior del depósito de molturación. De modo especialmente preferente, las entradas, o bien toberas, están distribuidas uniformemente a lo largo de la extensión del depósito de molturación.

15 Durante la molturación se descomprime un gas y/o un vapor, preferentemente vapor de agua y/o una mezcla de gas/vapor de agua, a través de las entradas de chorro de molturación, preferentemente en forma de toberas de molturación. Este medio de explotación presenta en general una velocidad acústica sensiblemente más elevada que el aire (343 m/s), preferentemente al menos 450 m/s. El medio de explotación comprende ventajosamente vapor de agua y/o gas hidrógeno y/o argón y/o helio. De modo especialmente preferente se trata de vapor de agua sobrecalentado. Para obtener una molturación muy fina se ha mostrado especialmente ventajoso que el medio de explotación se descomprima en el molino con una presión de 15 a 250 bar, de modo especialmente preferente de 20 a 150 bar, de modo muy especialmente preferente de 30 a 70 bar, y en especial preferentemente de 40 a 65 bar. Asimismo, de modo especialmente preferente, el medio de explotación presenta una temperatura de 200 a 800°C, de modo especialmente preferente 250 a 600°C, y en especial 300 a 400°C.

25 En el caso de vapor de agua como medio de explotación, es decir, en especial si el conducto de alimentación de vapor está conectado a una fuente de hidrógeno, se muestra especialmente ventajoso que las toberas de molturación o entrada estén conectadas a un conducto de alimentación de vapor, que está equipado con arcos de expansión.

30 Además se ha mostrado ventajoso que la superficie del molino de chorro presente un valor lo más reducido posible y/o que las vías de circulación estén sensiblemente exentas de salientes y/o que los componentes del molino de chorro estén diseñados para evitar acumulaciones de masa. Mediante estas medidas se puede impedir adicionalmente un depósito del material de obturación en el molino.

35 Por medio de las formas especiales de realización del procedimiento según la invención preferentes y especiales, descritas a continuación, así como de las realizaciones preferentes y especialmente apropiadas de molinos de chorros, así como de los dibujos y las descripciones de los dibujos, la invención se explica con más detalle únicamente de manera ejemplar, es decir, ésta no está limitada a estos ejemplos de realización y aplicación, o a las respectivas combinaciones de características dentro de diversos ejemplos de realización.

40 Diversas características, que se indican y/o están representadas en relación con ejemplos de realización concretos, no están limitadas a estos ejemplos de realización o a la combinación con las demás características de estos ejemplos de realización, sino que se pueden combinar con cualquier otra variante en el ámbito de posibilidades técnicas, incluso si éstas no se tratan por separado en los presentes documentos.

45 Los mismos signos de referencia en las figuras y representaciones aisladas de los dibujos designan componentes iguales o diferentes, o de acción igual o similar. Por medio de las representaciones en el dibujo se evidencian también aquellas características que no están provistas de signos de referencia, independientemente de que tales características se describan o no a continuación. Por otra parte, también las características que están contenidas en la presente descripción, pero no son visibles o están representadas en el dibujo, son comprensibles para un especialista sin mayor problema.

50 Como ya se ha indicado anteriormente, en el procedimiento según la invención se puede emplear un molino de chorro, preferentemente un molino de chorro inverso, con separador integrado, preferentemente un separador hidráulico dinámico integrado, para la generación de partículas ultrafinas. En especial, el separador hidráulico contiene preferentemente una rueda de separación y un eje de rueda de separación, así como una carcasa del separador, formándose entre la rueda de separación y la carcasa del separador una ranura del separador, y entre el eje de rueda de separación y la carcasa del separador un paso de eje, y se acciona de modo que se efectúa un enjuague de la ranura del separador y/o un paso de eje con gases comprimidos de baja energía.

En este caso, el gas de enjuague se emplea con una presión de no más de al menos aproximadamente 0,4 bar, de modo especialmente preferente no más de al menos aproximadamente 0,3 bar, y en especial no más de aproximadamente 0,2 bar por encima de la presión interna del molino. En este caso, la presión interna del molino se puede situar, al menos aproximadamente, en el intervalo de 0,1 a 0,5 bar.

- 5 Además es preferente que el gas de enjuague se emplee con una temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 120°C, en especial aproximadamente 100°C, y/o que se emplee como gas de enjuague aire comprimido de baja energía, en especial con aproximadamente 0,3 bar a aproximadamente 0,4 bar.

10 El índice de revoluciones de un rotor de separación del separador hidráulico y la proporción de refuerzo interna $V (= Di/DF)$ se pueden seleccionar o ajustar, o pueden ser regulables de modo que la velocidad periférica del medio de explotación (B) en un tubo de inmersión o una boquilla de salida asignada a la rueda de separación, alcance hasta 0,8 veces la velocidad acústica del medio de explotación. En la fórmula $V (=Di/DF)$, Di significa = diámetro interno de la rueda del separador (8), es decir, la distancia entre los bordes internos de las paletas (34), y DF significa = diámetro interno del tubo de inmersión (20). En una forma de realización especialmente preferente, el diámetro interno de la rueda de separación Di asciende a = 280 mm, y el diámetro interno del tubo de inmersión DF asciende a = 100 m. Para la definición de la proporción de refuerzo véase también Dr. R. Nied, "Strömungsmechanik und Thermodynamik in der mechanischen Verfahrenstechnik", disponible en la asesoría Dr. Roland Nied, 86486 Bonstetten, Alemania. Igualmente se encuentra disponible en NETZSCH-CONDUX Mahltechnik GmbH, Rodenbacher Chaussee 1, 63457 Hanau, Alemania.

20 Esto se puede perfeccionar seleccionándose o ajustándose o siendo regulable el índice de revoluciones de un rotor de separación del separador hidráulico y la proporción de refuerzo interna $V (= Di/DF)$ de modo que la velocidad periférica del medio de explotación (B) en el tubo de inmersión o en la boquilla de salida alcance hasta 0,7 veces, y de modo especialmente preferente hasta 0,6 veces la velocidad acústica del medio de explotación.

25 Además, en especial puede estar previsto ventajosamente que el tubo de separación presente una altura interior que aumenta con radio descendente, siendo preferentemente al menos casi constante el área del tubo de separación inundada. De modo alternativo o adicional puede ser ventajoso que el rotor de separación presente un tubo recambiable, de rotación concomitante. Aún en otra variante es preferente que esté prevista una cámara de salida de material refinado, que presenta un ensanche de sección transversal en sentido de circulación.

30 Además, el molino de chorro según la invención puede contener ventajosamente en especial un separador hidráulico, que contiene diversas características o combinaciones de características del separador hidráulico según el documento EP 0 472 930 B1. Mediante esta referencia, para evitar la simple asunción idéntica, en este caso se recoge en su totalidad el contenido divulgativo total del documento EP 0 472 930 B1. El separador hidráulico puede contener en especial medios para la descomposición de los componentes periféricos de la circulación según el documento EP 0 472 930 B1. En este caso, en especial puede estar previsto que una boquilla de salida, que está configurada como tubo de inmersión, asignado a la rueda de separación del separador hidráulico, presente preferentemente un ensanche de sección transversal de configuración redondeada en el sentido de circulación para evitar la formación de remolinos.

40 Formas preferentes y/o ventajosas del sistema de molturación, o bien del molino empleable en el procedimiento según la invención, resultan de las figuras 1 a 3a, así como de la correspondiente descripción, poniéndose de relieve de nuevo que estas formas de realización explican la invención con más detalle únicamente de manera ejemplar, es decir, ésta no está limitada a estos ejemplos de realización y aplicación, o a las respectivas combinaciones de características dentro de ejemplos de realización aislados.

La Fig 1 muestra a modo de diagrama un ejemplo de realización de un molino de chorro en un dibujo esquemático seccionado parcialmente,

45 la Fig. 2 muestra un ejemplo de realización de un separador hidráulico de un molino de chorro en disposición vertical y como sección longitudinal media esquemática, asignándose a la rueda de separación el tubo de salida para la mezcla de aire de separación y partículas de producto sólido,

la Fig. 2a muestra un ejemplo de realización de un separador neumático análogamente a la figura 2, pero con enjuague de ranura de la ranura de separación 8a y paso de eje 35 b,

50 la Fig. 3 muestra, en representación esquemática y como sección vertical, una rueda de separación de un separador hidráulico,

la Fig. 3a muestra, en representación esquemática y como sección vertical, una rueda de separación de un separador neumático según la figura 3, pero con enjuague de ranura de la ranura de separación 8a y paso de eje 35 b,

- la Figura 4 muestra la distribución de partículas de sílice 1 (no molturada),
- la Figura 5 muestra una imagen de TEM del ejemplo 1,
- la Figura 6 muestra un histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 1,
- la Figura 7 muestra una imagen de TEM del ejemplo 2,
- 5 la Figura 8 muestra un histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 2,
- la Figura 9 muestra una imagen de TEM del ejemplo 3a,
- la Figura 10 muestra un histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 3a,
- la Figura 11 muestra una imagen de TEM del ejemplo 3b,
- la Figura 12 muestra un histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 3b.
- 10 Características separadas, que se indican y/o se representan en relación con ejemplos de realización concretos, no están limitadas a estos ejemplos de realización, o a la combinación con las demás características de estos ejemplos de realización, sino que, en el ámbito de las posibilidades técnicas, se combinan con cualquier otra variante, incluso si no se tratan separadamente en los presentes documentos.
- 15 Los mismos signos de referencia en las figuras y representaciones de los dibujos separadas designan componentes iguales o similares, o de acción igual y similar. Por medio de representaciones en el dibujo se evidencian también aquellas características que no están provistas de signos de referencia, independientemente de que tales características se describan o no a continuación. Por otra parte, también las características que están contenidas en la presente descripción, pero no son visibles o están representadas en el dibujo, son comprensibles para un especialista sin mayor problema.
- 20 En la Fig. 1 se muestra un ejemplo de realización de un molino de chorro 1 con una carcasa cilíndrica 2, que comprende una cámara de molturación 3, una alimentación de material de molturación 4, por ejemplo en la altura media de la cámara de molturación 3, al menos una entrada de chorro de molturación 5 en la zona inferior de la cámara de molturación 3, y una salida de producto 6 en la zona superior de la cámara de molturación 3. En ésta está dispuesto un separador hidráulico 7 con una rueda de separación giratoria 8, con la que se clasifica el producto de
- 25 molturación (no mostrado), para descargar de la cámara de molturación solo material de molturación por debajo de un determinado tamaño de grano a través de la salida de producto 6, y alimentar el material de molturación 3 con un tamaño de grano por encima del valor seleccionado a otro proceso de molturación.
- 30 La rueda de separación 8 puede ser una rueda de separación habitual en separadores hidráulicos, cuyas paletas (véase más adelante, por ejemplo en relación con la Fig. 3) limitan canales de paleta de dirección radial, en cuyos extremos externos entra el aire de separación y arrastra concomitantemente partículas de tamaño de grano más reducido, o masa más reducida, a la salida central y a la salida de producto 6, mientras que las partículas mayores, o las partículas de mayor masa, se rechazan bajo la influencia de la fuerza centrífuga. De modo especialmente preferente, el separador hidráulico 7 y/o al menos su rueda de separación 8, están equipados con al menos una característica estructural según el documento EP 0 472 930 B1.
- 35 Puede estar prevista únicamente una salida de chorro de molturación 5, por ejemplo constituida por un único orificio de entrada, orientado radialmente, o toberas de entrada 9, para hacer incidir un único chorro de molturación 10 sobre las partículas de material de molturación, que llegan de la alimentación de material de molturación 4 a la zona del chorro de molturación 10, con energía elevada, y descomponer las partículas de material de molturación en partículas parciales menores, que son succionadas por la rueda de separación 8 y, en tanto éstas tengan un tamaño correspondientemente reducido, o bien una masa correspondientemente reducida, transportar éstas hacia afuera a través de la salida de producto 6. No obstante, se obtiene una acción mayor con entradas de chorro de molturación
- 40 5 opuestas diametralmente por pares, que forman dos chorros de molturación 10 que colisionan entre sí, que ocasionan la descomposición de partículas más intensivamente que con un único chorro de molturación 10, en especial si se generan varios pares de chorros de molturación.
- 45 Preferentemente se emplean dos o más entradas de chorro de molturación, preferentemente toberas de molturación, en especial 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 entradas de chorro de molturación, que están alojadas en el tercio inferior de la carcasa, preferentemente cilíndrica, de la cámara de molturación. Estas entradas de chorro de molturación están dispuestas idealmente en un plano, y distribuidas uniformemente a lo largo de la extensión del depósito de molturación, de modo que todos los chorros de molturación inciden en un punto en el interior del depósito de
- 50 molturación. En especial, las entradas, o bien toberas, están distribuidas uniformemente a lo largo de la extensión

del depósito de molturación. En el caso de tres chorros de molturación, esto supondría un ángulo de 120° entre las respectivas entradas, o bien toberas. En general se puede decir que cuanto mayor es el espacio de molturación, tantas entradas, o bien toberas de molturación más se emplean.

5 En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, adicionalmente a la entradas de chorro de molturación, el espacio de molturación del procedimiento según la invención puede contener orificios de calefacción 5a, preferentemente en forma de toberas de calefacción, a través de las cuales se puede conducir gas caliente en el molino en la fase de calefacción. Estas toberas, o bien estos orificios – como se ha expuesto ya anteriormente – pueden estar dispuestos en el mismo plano que los orificios, o bien toberas de molturación 5. Puede estar contenido uno, pero preferentemente también varios, de modo especialmente preferente 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8
10 orificios, o bien toberas de calefacción.

En una forma de realización muy especialmente preferente, el molino contiene dos toberas, o bien orificios de calefacción, o tres toberas, o bien orificios de molturación.

Además, a modo de ejemplo se puede influir sobre la temperatura de elaboración mediante empleo de una fuente de calefacción interna 11 entre alimentación de material de molturación 4 y la zona de los chorros de molturación 10, o una correspondiente fuente de calefacción 12 en la zona fuera de la alimentación de material de molturación 4, o mediante elaboración de partículas de un material de molturación, ya caliente de por sí, que llega a la alimentación de material de molturación 4 evitando pérdidas de calor, para lo cual un tubo de alimentación 13 está rodeado de una camisa aislante de temperatura 14. Si se emplea, la fuente de calefacción 11 o 12 puede ser esencialmente arbitraria y, por lo tanto, aplicable oportunamente, y se puede seleccionar según la disponibilidad en el mercado, de modo que no son necesarias más explicaciones a tal efecto.
15
20

Para la temperatura es relevante en especial la temperatura del chorro de molturación o de los chorros de molturación 10, y la temperatura del material de molturación debía corresponder al menos aproximadamente a esta temperatura de chorro de molturación.

Para la formación de los chorros de molturación 10 introducidos en la cámara de molturación 3 a través de entradas de chorro de molturación 5, a tal efecto se emplea vapor caliente en el presente ejemplo de realización. En este caso se puede partir de que el contenido térmico del vapor de agua tras la tobera de salida 9 de la respectiva entrada del chorro de molturación 5 no es sensiblemente menor que antes de esta tobera de entrada 9. Ya que la energía necesaria para el desmenuzado por impacto debe estar disponible principalmente como energía de circulación, el descenso de presión entre la entrada 15 de la tobera de entrada 9 y su salida 16, por el contrario, será considerable (la energía de presión se transformará sensiblemente en energía de circulación), y tampoco el descenso de temperatura será despreciable. En especial este descenso de temperatura se compensará mediante el calentamiento del material de molturación, en tal medida que el material de molturación y el chorro de molturación 10 en la zona del centro 17 de la cámara de molturación 3 tienen la misma temperatura en al menos dos chorros de molturación 10 que inciden, o en un múltiplo de dos chorros de molturación 10.
25
30

35 Para la configuración y puesta en práctica de la elaboración del chorro de molturación 10 a partir de vapor caliente, en especial en forma de un sistema cerrado, se remite al documento DE 198 24 062 A1, cuyo contenido divulgativo completo a este respecto se recoge en su totalidad en este caso mediante la presente referencia, para evitar la simple asunción idéntica.

40 En la descripción del presente ejemplo de realización del molino de chorro 1, para cada alimentación de un medio de explotación o medio de explotación B se representa de manera característica una instalación de reserva o generación 18, que representa, a modo de ejemplo, un tanque 18a, a partir del cual se conduce el medio de explotación o el medio de explotación B a la entrada de chorro de molturación 5 o a las entradas de chorro de molturación 5 a través de instalaciones de conducción 19, para la formación del chorro de molturación 10, o bien de los chorros de molturación 10.

45 En especial partiendo de un molino de chorro 1 equipado con un separador hidráulico 7, debiéndose prever y entender los ejemplos a este respecto solo de manera ejemplar, y no de modo limitante, con este molino de chorro 1 con un separador hidráulico dinámico integrado 7 se lleva a cabo un procedimiento para la generación de partículas ultrafinas. La novedad frente a molinos de chorro convencionales, aparte del hecho de que a la fase de molturación esté preconectada una fase de calefacción, en la que todas las piezas en contacto con el vapor se calientan a una temperatura por encima del punto de condensación del vapor, y del hecho de emplear un separador preferentemente integrado, consiste en que el índice de revoluciones del rotor de separación o de la rueda de separación 8 del separador hidráulico 7 y la proporción de refuerzo interna $V (= D_i/DF)$ se seleccionan, se ajustan o se regulan preferentemente de modo que la velocidad periférica de un medio de explotación B en un tubo de inmersión o una boquilla de salida asignada a la rueda de separación 8 alcanza 20 a 0,8 veces, preferentemente hasta 0,7 veces, y de modo especialmente preferente hasta 0,6 veces la velocidad acústica del medio de explotación o del medio de explotación B.
50
55

5 Con referencia a la variante con vapor caliente como medio de explotación o medio de explotación B explicada anteriormente, o como alternativa a la misma, es especialmente ventajoso emplear como medio de explotación gases o vapores B que presenten una velocidad acústica más elevada, y en especial sensiblemente más elevada que el aire (343 m/s). Como medio de explotación se emplean especialmente gases o vapores B, que presentan una velocidad acústica de al menos 450 m/s. De este modo se mejora claramente la generación y el rendimiento de partículas ultrafinas frente a procedimientos con otros medios de explotación, como se emplean convencionalmente según conocimientos de la práctica, y por lo tanto se optimiza el procedimiento en suma.

Como medio de explotación B se emplea un fluido, preferentemente el vapor de agua ya mencionado, pero también gas hidrógeno o gas helio.

10 En una forma de realización preferente, el molino de chorro 1, en cuyo caso se trata en especial de un molino de chorro de lecho fluidizado o de un molino de chorro de lecho compacto o de un molino de chorro en espiral, con el separador hidráulico dinámico 7 integrado para la generación de partículas ultrafinas, está configurado o diseñado correspondientemente, o provisto de dispositivos apropiados, de modo que el índice de revoluciones del rotor de separación o de la rueda de separación 8 del separador hidráulico 7, y la proporción de refuerzo interna $V (= D_i/DF)$
15 se seleccionan, se ajustan, o son regulables o controlables, de modo que la velocidad periférica del medio de explotación B en el tubo de inmersión o en la boquilla de salida 20 alcanza hasta 0,8 veces, preferentemente hasta 0,7 veces, y de modo especialmente preferente hasta 0,6 veces la velocidad acústica del medio de explotación o del medio de explotación B.

20 Además, el chorro de molturación 1 está equipado preferentemente con una fuente, a modo de ejemplo la instalación de reserva o generación 18 para vapor de agua o vapor caliente, u otra instalación de reserva o generación apropiada para un medio de explotación B, o se asigna al mismo tal fuente de medio de explotación, a partir de la cual se alimenta para la operación un medio de explotación B, con una velocidad acústica más elevada, y en especial sensiblemente más elevada que el aire (343 m/s), preferentemente como una velocidad acústica de al menos 450 m/s. Esta fuente de medio de explotación, como por ejemplo la instalación de reserva o generación 18
25 para vapor de agua o vapor caliente, contiene gases o vapores B para empleo en el funcionamiento del molino de chorro 1, y precisamente, en especial, el vapor de agua ya mencionado anteriormente, representando también alternativas preferentes, no obstante, gas hidrógeno o gas helio.

30 En especial en el caso de empleo de vapor de agua caliente como medio de explotación B es ventajoso prever instalaciones de conducción 19 equipadas con platos de expansión (no mostrados), que se pueden denominar también conducto de alimentación de vapor, en las toberas de entrada o molturación 9, es decir, preferentemente si el conducto de alimentación de vapor está conectado a una fuente de vapor de agua como instalación de reserva o generación 18.

35 Otro aspecto ventajoso en el caso de empleo de vapor de agua como medio de explotación B consiste en dotar el molino de chorro 1 de una superficie lo menor posible o, con otras palabras, optimizar el molino de chorro 1 respecto a una superficie lo menor posible. Precisamente en relación con el vapor de agua como medio de explotación B, es especialmente ventajoso evitar intercambio de calor o pérdida de calor y, de este modo, pérdida de energía en el sistema. También sirve para este fin la medida de acondicionamiento alternativa o adicional, esto es, el diseño o la optimización oportuna de los componentes del molino de chorro 1 para evitar acumulaciones de masa. Esto se puede realizar, a modo de ejemplo, mediante empleo de bridas lo más delgadas posibles en las y para la conexión
40 de instalaciones de conducción 19.

45 La pérdida de energía, y también otras mermas relevantes para la circulación, se pueden atenuar o evitar además si los componentes del molino de chorro 1 están diseñados u optimizados para evitar la condensación. Con este fin pueden estar contenidos incluso instalaciones especiales (no mostradas) para evitar la condensación. Además es ventajoso que las vías de circulación estén sensiblemente exentas de salientes, o estén optimizadas en este sentido. En otras palabras, con estas variantes de acondicionamiento, separadas o en cualquier combinación, se aplica el principio de evitación de la mayor cantidad posible o de todo lo que se pueda refrigerar y, por consiguiente, donde se pueda ajustar una condensación.

50 Además es ventajoso, y por lo tanto preferente, que el rotor de separación presente una altura interior que aumenta con radio descendente, es decir, hacia su eje, siendo al menos casi constante en especial el área inundada del rotor de separación. En primer lugar, o de manera alternativa, puede estar prevista una cámara de salida de material fino, que presenta un ensanche de sección transversal en sentido de circulación.

Un acondicionamiento especialmente preferente en el caso del molino de chorro 1 consiste en que el rotor de separación 8 presenta un tubo de inmersión 20 recambiable, giratorio de modo concomitante.

55 A continuación se explican otros detalles y variantes de acondicionamientos preferentes del molino de chorro 1 y sus componentes con referencia a las Fig. 2 y 3.

El molino de chorro 1 comprende preferentemente, como se puede extraer de la representación esquemática en la Fig. 2, un separador hidráulico integrado 7, en cuyo caso se trata, a modo de ejemplo en tipos de construcción del molino de chorro 1 como molino de chorro de lecho fluidizado o como molino de chorro de lecho compacto o como molino de chorro en espiral, de un separador hidráulico dinámico 7, que está dispuesto ventajosamente en el centro de la cámara de molturación 3 del molino de chorro 1. En función de la corriente volumétrica de gas de molturación y del índice de revoluciones del separador se puede influir sobre la finura del material de molturación pretendida.

En el caso del separador hidráulico 7 del molino de chorro 1 según la Fig. 2, el separador hidráulico vertical total 7 está rodeado de una carcasa de separador 21, que está constituida esencialmente por la parte superior de la carcasa 22 y la parte inferior de la carcasa 23. La parte superior de la carcasa 22 y la parte inferior de la carcasa 23 están provistas respectivamente de una brida periférica 24, o bien 25, orientada hacia fuera, en el borde superior, o bien inferior. Ambas bridas 24, 25 están superpuestas en estado de instalación o función del separador hidráulico 8, y están fijadas entre sí mediante medios apropiados. Medios para la fijación apropiados son, a modo de ejemplo, uniones roscadas (no mostradas). Como medio de fijación desconectable pueden servir también pinzas (no mostradas) o similares.

En un punto prácticamente arbitrario de la extensión de la brida, ambas bridas periféricas 24 y 25 están unidas entre sí a través de una articulación 26, de modo que la parte superior de la carcasa 22, tras el desmontaje del medio de unión de la brida, frente a la parte inferior de la carcasa 23, puede girar hacia arriba en el sentido de la flecha 27, y la parte superior de la carcasa 22 es accesible desde abajo, así como la parte inferior de la carcasa 23 es accesible desde arriba. La parte inferior de la carcasa 23 por su lado está configurada en dos piezas, y está constituida esencialmente por la carcasa de espacio de separación cilíndrica 28, con la brida periférica 25 en su extremo superior abierto, y un cono de descarga 29, que se estrecha hacia abajo en forma cónica. El cono de descarga 29 y la carcasa de espacio de separación 28 están superpuestas en el extremo superior, o bien inferior, con bridas 30, 31, y ambas bridas 30, 31 del cono de descarga 29 y de la carcasa de espacio de separación 28 están unidas entre sí, como la bridas periféricas 24, 25, a través de medios de fijación desconectables (no mostrados). La carcasa de separación compuesta 21 está suspendida en o junto a brazos soporte 28a, varios de los cuales, a ser posible a distancias uniformes, están distribuidos alrededor de la periferia de la carcasa de separador o de compactación 21 del separador hidráulico 7 del molino de chorro 1, y entran en la carcasa de espacio de separación cilíndrica 28.

A su vez, una parte esencial de los elementos de inserción de la carcasa del separador hidráulico 7 es la rueda de separación 8 con un disco cubriente superior 32, con un disco cubriente 33 inferior del lado de la circulación, distanciado axialmente del anterior, y con paletas 34 con contorno conveniente dispuestas entre los bordes externos de ambos discos cubrientes 32 y 33, unidas sólidamente a éstos, y distribuidas uniformemente en la extensión de la rueda de separación 8. En el caso de este separador hidráulico 7, el motor de la rueda de separación 8 se acciona a través del disco cubriente superior 32, mientras que el disco cubriente inferior 33 es el disco cubriente del lado de la circulación. El soporte de la rueda de separación 8 comprende un eje de rueda de separación 35, accionado de manera forzada convenientemente, que sale de la carcasa de separación 21 con el extremo superior, y porta la rueda de separación 8 en apoyo móvil a prueba de giro con su extremo inferior dentro de la carcasa de separación 21. La extracción del eje de rueda de separación 35 a partir de la carcasa de separación 21 se efectúa en un par de placas conformadas 36, 37, que cierran la carcasa de separación 21 en el extremo superior de una sección final de carcasa 38 en forma cónica, dirigen el eje de rueda de separación 35, y hermetizan este paso de eje sin impedimento de los movimientos giratorios del eje de rueda de separación 35. La placa superior 36 como brida puede estar asignada convenientemente a prueba de giro al eje de rueda de separación 35, y apoyada a través de soportes giratorios 35a a prueba de giro sobre la placa inferior 37, que está asignada por su parte a una sección final de carcasa 38. El lado inferior del disco cubriente 33 del lado de la corriente descansa en el plano común entre las bridas periféricas 24 y 25, de modo que la rueda de separación 8 está dispuesta en su totalidad dentro de la parte superior de la carcasa plegable 22. En la zona de la sección final cónica de la carcasa 38, la parte superior de la carcasa 22 presenta además una boquilla de alimentación de producto 39 con la alimentación de material de molturación 4, cuyo eje longitudinal es paralelo al eje de giro 40 de la rueda de separación 8 y su eje de accionamiento o de rueda de separación 35, y está dispuesto a la mayor distancia posible de este eje de giro 40 de la rueda de separación 8 y su eje de accionamiento o de rueda de separación 35 radialmente fuera de la parte superior de la carcasa 22.

En una forma de realización especialmente preferente según la Figura 2a y 3a, el separador hidráulico dinámico integrado 1 contiene una rueda de separación 8 y un eje de rueda de separación 35, así como una carcasa de separador, como se explicó ya. En este caso, entre la rueda de separación 8 y la carcasa de separación 21 se define una ranura de separación 8a, y entre el eje de rueda de separación y la carcasa del separador 21 se forma un paso de eje 35b (véase a tal efecto la Fig. 2a y 3a). En especial partiendo de un molino de chorro 1 equipado con tal separador hidráulico 7, debiéndose entender los ejemplos de realización a este respecto solo de manera ejemplar y no limitante en este caso, con este molino de chorro 1 con un separador hidráulico dinámico integrado 7 se lleva a cabo un procedimiento para la generación de partículas ultrafinas. En este caso, la novedad frente a molinos de chorro convencionales, aparte del hecho de que el espacio de molturación se caliente a una temperatura por encima del punto de condensación del vapor antes de la fase de molturación, consiste en efectuar un enjuague de la ranura del separador 8a y/o un paso de eje 35b con gases comprimidos de baja energía. Lo especial de este

acondicionamiento es precisamente la combinación del empleo de estos gases comprimidos de baja energía con el vapor caliente rico en energía, con el que se carga el molino a través de las entradas de chorro de molturación, en especial toberas de molturación, o toberas de molturación contenidas en el mismo. Por consiguiente se emplean simultáneamente medios de energía elevada y medios de energía reducida.

5 Tanto en la forma de realización según la Figura 2 y 3, como también según 2a y 3a, la carcasa de separación 21 aloja la boquilla de entrada tubular dispuesta en el eje de la rueda de separación 8, que se sitúa con su extremo inferior estrechamente por debajo del disco cubriente del lado de la circulación 33 de la rueda de separación 8, pero sin estar unido a ésta. En el extremo inferior de la boquilla de salida 20 configurada como tubo está colocada
10 paralelamente al eje una cámara de salida 41, que es igualmente tubular, cuyo diámetro es, no obstante, sensiblemente mayor que el diámetro de la boquilla de salida 20, y en el presente ejemplo de realización es al menos el doble del diámetro de la boquilla de salida 20. Por lo tanto, en la transición entre la boquilla de salida 20 y la cámara de salida 41 se presenta un claro salto de diámetro. La boquilla de salida 20 está instalada en una placa cubriente superior 42 de la cámara de salida 41. Inferiormente, la cámara de salida 41 está cerrada por medio de una tapa desmontable 43. La unidad de construcción constituida por las boquillas de salida 20 y la cámara de salida 41 está soportada en varios brazos soporte 44, que están unidos sólidamente a la unidad de construcción con sus extremos inferiores en la zona de la boquilla de salida 20, distribuidos en forma de estrella uniformemente en la extensión de la unidad de construcción, y fijados en la carcasa de separación 21 con sus extremos externos.

La boquilla de salida 20 está rodeada por una carcasa de anillo cónica 45, cuyo mayor diámetro externo corresponde al menos aproximadamente al diámetro de la cámara de salida 41, y cuyo diámetro externo superior, menor, corresponde al menos aproximadamente al diámetro de la rueda de separación 8. En la pared cónica de la carcasa de anillo 45 desembocan los brazos soporte 44, que están unidos sólidamente a esta pared, que es a su vez nuevamente parte de la unidad de construcción constituida por boquillas de salida 20 y cámara de salida 41.

Los brazos soporte 44 y la carcasa de anillo 45 son partes de la instalación de aire de barrido (no mostradas), impidiendo el aire de barrido la penetración de materia del espacio interno de la carcasa de separación 21 en la ranura entre la rueda de separación 8, o más exactamente su disco cubriente 3, y la boquilla de salida 20. Para llevar este aire de barrido a la carcasa de anillo 45 y de ésta al la ranura a liberar, los brazos soporte 44 están configurados como tubos, con sus secciones finales externas atravesando la pared de la carcasa de separación 21, y conectados a una fuente de aire de barrido a través de un filtro de succión 46 (no mostrado). La carcasa de anillo 45 está cerrada hacia arriba a través de una placa perforada 47, y la propia ranura puede ser ajustable mediante un disco anular regulable axialmente en la zona entre placa perforada 47 y disco cubriente inferior 33 de la rueda de separación 8.

La salida de la cámara de salida 41 está formada por un tubo de descarga de material fino 48, que se introduce en la carcasa del separador 21 desde fuera, y está conectado a la cámara de salida 41 en disposición tangencial. El tubo de descarga de material fino 48 es componente de la salida de producto 6. Para el revestimiento de la embocadura del tubo de descarga de material fino 48 en la cámara de salida 41 sirve un cono de rechazo 49.

En el extremo inferior de la sección final cónica de la carcasa 38, a la sección final de la carcasa 38 se asignan una espiral de entrada de aire de separación 50 y una descarga de material grueso 51 en disposición horizontal. El sentido de giro de la espiral de entrada de aire de separación 50 está orientado en sentido opuesto al sentido de giro de la rueda de separación 8. La descarga de material grueso 51 está asignada a la sección final de la carcasa 38 de modo desmontable, asignándose al extremo inferior de la sección final de la carcasa 38 una brida 52, y al extremo superior de la descarga de material grueso 51 una brida 53, y estando unidas a su vez estas bridas 52 y 53 de nuevo mediante medios conocidos de manera desconectable, cuando el separador neumático 7 está listo para su uso.

La zona de dispersión a diseñar se denomina 54. Las bridas conformadas (achaflanada) en el borde interno para un control de circulación limpio y un revestimiento sencillo se denominan 55.

Finalmente, en la pared interna de la boquilla de salida 20 se coloca un tubo protector 56 recambiable como pieza de desgaste, y en la pared interna de la cámara de salida 41 se puede colocar un correspondiente tubo protector recambiable 57.

Al comienzo del funcionamiento del separador neumático 7 en el estado de operación representado, a través de la espiral de entrada de aire de separación 50 se introduce aire de separación en el separador neumático 7 bajo un gradiente de presión, y con una velocidad de entrada seleccionada oportunamente. Debido a la introducción de aire de separación por medio de una espiral, en especial en combinación con la conicidad de la sección final de la carcasa 38, el aire de separación asciende en forma de espiral a la zona de la rueda de separación 8. Simultáneamente, el "producto" constituido por partículas de material sólido de diferente masa se introduce en la carcasa de separación 21 a través de la boquilla de alimentación de producto 39. El material grueso, es decir, la proporción de partículas con mayor masa, llega de este producto, en contra del aire de separación, a la zona de la descarga de material grueso 51, y se pone a disposición para la elaboración subsiguiente. El material fino, es decir,

la proporción de partículas con menor masa, se mezcla con el aire de separación, llega desde afuera hacia dentro radialmente, a través de la rueda de separación 8, a las boquillas de salida 20, a la cámara de salida 41, y finalmente, a través de un tubo de salida de material fino 48, a una salida o descarga de material fino 58, así como de ésta a un filtro, en el que se separan el medio de explotación en forma de un fluido como, por ejemplo, aire, y el material fino entre sí. Los componentes de material fino más gruesos se centrifugan radialmente a partir de la rueda de separación 8 y se añaden al material grueso, para abandonar la carcasa del separador 21 con el material grueso, o circular en la carcasa del separador 21 hasta que se haya convertido en material fino de una granulación tal, que se descarga con el aire de separación.

Debido al aumento abrupto de sección transversal de boquillas de salida 20 respecto a la cámara de salida 41, en ésta tiene lugar una clara reducción de la velocidad de circulación de la mezcla de material fino-aire. Por lo tanto, esta mezcla llegará con muy baja velocidad de circulación a la descarga de material fino 58 a través de la cámara de salida 41, pasando por el tubo de salida de material fino 48, y generará abrasión en la pared de la cámara de salida 41 apenas en medida reducida. Por lo tanto, el tubo protector 57 es también apenas una medida altamente preventiva. No obstante, la alta velocidad de circulación en la rueda de separación 8, debida a una buena técnica de separación, domina aún en la boquilla de descarga o salida 20, por lo cual el tubo protector 56 es más importante que el tubo protector 57. Es especialmente significativo el salto de diámetro, con un aumento de diámetro en la transición de la boquilla de salida 20 a la cámara de salida 41.

Por lo demás, el separador hidráulico 7 se puede mantener convenientemente mediante la subdivisión de la carcasa de clasificador 21 del modo descrito, y la asignación de los componentes del separador a las carcasas parciales separadas, y los componentes dañados se pueden substituir con gasto relativamente reducido, y en un intervalo de tiempos de mantenimiento cortos.

Mientras que en la representación esquemática de la Fig. 2, o bien 2a, la rueda de separación 8 se representa con ambos discos cubrientes 32 y 33 y la corona de paletas 59 dispuesta entre éstos con las paletas 34, aún de forma ya conocida habitual, con discos cubrientes de superficie paralela 32 y 33, en la Fig. 3, o bien 3a, se representa la rueda de separación 8 para otro ejemplo de realización del separador neumático 7 de un perfeccionamiento ventajoso.

Esta rueda de separación 8 según la Fig. 3, o bien 3a, contiene, adicionalmente a la corona de paletas 59, con las paletas 34, el disco cubriente superior 32 y el disco cubriente inferior del lado de la corriente 33, distanciado axialmente del anterior, y es giratorio alrededor del eje de giro 40, y de este modo alrededor del eje longitudinal del separador neumático 7. La expansión diametral de la rueda de separación 8 es perpendicular al eje de giro 40, es decir, al eje longitudinal del separador neumático 7, independientemente de que el eje de giro 40, y con éste el citado eje longitudinal, sea perpendicular u horizontal. El disco cubriente inferior del lado de la corriente 33 encierra concéntricamente las boquillas de salida 20. Las paletas 34 están unidas a los discos cubrientes 33 y 32. Ambos discos cubrientes 32 y 33 presentan configuración cónica a diferencia del estado de la técnica, y preferentemente de tal manera que la distancia del disco cubriente superior 32 del disco cubriente del lado de la circulación 33 respecto a la corona 59 de paletas 34 aumenta hacia dentro, es decir, respecto al eje de giro 40, y preferentemente de manera continua, como por ejemplo lineal o no lineal, y de modo más preferente de modo que el área de la camisa cilíndrica inundada permanece casi constante para el radio entre bordes de salida de paletas y boquilla de salida 20. La velocidad de circulación, que se reduce debido al radio descendente en disoluciones conocidas, permanece al menos casi constante en esta disolución.

Además de la variante de estructura del disco cubriente superior 32 y del disco cubriente inferior 33, explicada anteriormente y en las Fig. 3 y 3a, también es posible que solo uno de ambos discos cubrientes 32 o 33 presente configuración cónica del modo explicado, y que el otro disco cubriente 33, o bien 32, sea plano, como es el caso en relación con el ejemplo de realización según la Fig. 2 para ambos discos cubrientes 32 y 33. En este caso, la forma del disco cubriente de superficie no paralela puede ser tal que, al menos aproximadamente, el área de la camisa cilíndrica inundada permanezca constante para cualquier radio entre bordes de salida de paletas y boquilla de salida 20.

La invención, en especial el procedimiento según la invención, se representa únicamente de manera ejemplar por medio de los ejemplos de realización en la descripción y en el dibujo, y no se limita a éstos, sino que comprende todas las variaciones, modificaciones, substituciones y combinaciones que el especialista puede extraer de los presentes documentos, en especial en el ámbito de las reivindicaciones y de las descripciones generales en la introducción de esta descripción, así como en la descripción de los ejemplos de realización y sus descripciones en el dibujo, y combinar con su conocimiento especializado, así como con el estado de la técnica. En especial son combinables todas las características y posibilidades de acondicionamiento de la invención separadas, y sus variantes de realización.

Con el procedimiento descrito más detalladamente con anterioridad se puede molturar cualquier partícula, en especial partículas amorfas, de tal manera que se obtienen productos sólidos pulverulentos con un tamaño medio de partícula d_{50} (TEM) < 1,5 μm y un valor d_{90} (TEM) < 1,8 μm y un valor d_{99} (TEM) < 2 μm . En especial es posible

obtener estos tamaños de partícula, o bien distribuciones de tamaño de partícula, a través de una molturación en seco.

5 Los productos sólidos amorfos según la invención se distinguen por que presentan un tamaño medio de partícula (TEM) $d_{50} < 1,5 \mu\text{m}$, preferentemente $d_{50} < 1 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente d_{50} de 0,01 a $1 \mu\text{m}$, de modo muy especialmente preferente d_{50} de 0,05 a $0,9 \mu\text{m}$, en especial preferentemente d_{50} de 0,05 a $0,8 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente de 0,05 a $0,5 \mu\text{m}$, y de modo muy especialmente preferente de 0,08 a $0,25 \mu\text{m}$, y un valor d_{90} (TEM) $< 1,8 \mu\text{m}$, preferentemente d_{90} de 0,1 a $1,5 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente d_{90} de 0,1 a $1,0 \mu\text{m}$ y de modo muy especialmente preferente d_{90} de 0,1 a $0,5 \mu\text{m}$, y un valor d_{99} (TEM) $< 2 \mu\text{m}$, preferentemente $d_{99} < 1,8 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente $d_{99} < 1,5 \mu\text{m}$, de modo muy especialmente preferente d_{99} de 0,1 a $1,0 \mu\text{m}$ y en especial preferentemente d_{99} de 0,25 a $1,0 \mu\text{m}$. Todos los tamaños de partícula citados anteriormente se refieren a la determinación de tamaños de partícula por medio de análisis TEM y valoración de imágenes.

En el caso de los productos sólidos amorfos según la invención se trata de geles de sílice, comprendiendo los geles de sílice tanto hidro-, como también aero-, como también xerogeles.

15 En una forma de realización especial, en el caso de los productos sólidos amorfos según la invención se trata de geles de sílice, en especial de xerogeles o aerogeles, con un tamaño de partícula d_{50} (TEM) $< 1,5 \mu\text{m}$, preferentemente $d_{50} < 1 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente d_{50} de 0,01 a $1 \mu\text{m}$, de modo muy especialmente preferente d_{50} de 0,05 a $0,9 \mu\text{m}$, en especial preferentemente d_{50} de 0,05 a $0,8 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente de 0,05 a $0,5 \mu\text{m}$, y de modo muy especialmente preferente de 0,1 a $0,25 \mu\text{m}$, y un valor d_{90} (TEM) $< 1,8 \mu\text{m}$, preferentemente d_{90} 0,05 a $1,8 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente d_{90} de 0,1 a $1,5 \mu\text{m}$, de modo muy especialmente preferente d_{90} de 0,1 a $1,0 \mu\text{m}$, en especial preferentemente d_{90} de 0,1 a $0,5 \mu\text{m}$, y de modo especialmente preferente d_{90} de 0,2 a $0,4 \mu\text{m}$, y un valor d_{99} (TEM) $< 2 \mu\text{m}$, preferentemente $d_{99} < 1,8 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferente d_{99} de 0,05 a $1,5 \mu\text{m}$, de modo muy especialmente preferente d_{99} de 0,1 a $1,0 \mu\text{m}$, en especial preferentemente d_{99} de 0,25 a $1,0 \mu\text{m}$, y de modo especialmente preferente d_{99} de 0,25 a $0,8 \mu\text{m}$. Todos los tamaños de partícula citados anteriormente se refieren a la distribución de tamaños de partícula por medio de análisis TEM y valoración de imágenes.

Las condiciones de reacción y los datos físicos/químicos de los ácidos silícicos precipitados según la invención se determinan con los siguientes métodos:

Determinaciones del tamaño de partícula

30 En los siguientes ejemplos, en diversos puntos se citan tamaños de partícula que se midieron según uno de los tres métodos siguientes. El motivo de ello consiste en que los tamaños de partícula aquí citados se extienden a través de un intervalo de tamaños de partícula muy amplio ($\sim 100 \text{ nm}$ a $1000 \mu\text{m}$). Por lo tanto, según tamaño de partícula a esperar de la muestra a investigar puede entrar en consideración en cada caso otro de los tres métodos de medida de tamaños de partícula.

35 Las partículas con un tamaño medio de partícula a esperar de aprox. $> 50 \mu\text{m}$ se determinaron por medio de tamizado. Las partículas con un tamaño de partícula medio a esperar de aproximadamente $1 - 50 \mu\text{m}$ se investigaron por medio del método de difracción láser, y para partículas con un tamaño medio de partícula a esperar $< 1,5 \mu\text{m}$ se emplearon análisis TEM-Analyse + valoración de imágenes.

40 En las tablas se indica respectivamente, por medio de notas a pie de página, qué método se empleó para la determinación de los tamaños de partícula citados en los ejemplos. Los tamaños de partícula que se citan en las reivindicaciones se refieren exclusivamente a la determinación del tamaño de partícula por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en combinación con análisis de imágenes.

1. Determinación de la distribución de partículas por medio de tamizado

Para la distribución de la distribución de partículas se determinan las fracciones de tamizado por medio de una máquina vibratoria (Retsch AS 200 Basic).

45 Para el análisis por tamizado se apilan los tamices de ensayo con anchura de malla definida en el siguiente orden:

Cubeta de polvo, $45 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $355 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$.

La torre de tamizado producida de este modo se fija sobre la máquina de tamizado. Para el tamizado se pesan 100 g de producto sólido exactamente a $0,1 \text{ g}$, y se añaden por el lado superior de la torre de tamizado. Se agita 5 minutos con una amplitud de 85 .

Tras la desconexión automática del tamizado, las fracciones separadas se pesan de nuevo exactamente a 0,1 g. Las fracciones se debían pesar directamente tras la agitación, ya que, en caso contrario, se pueden producir distorsiones de resultado debidas a pérdidas por humedad.

Los pesos sumados de las fracciones separadas debían proporcionar al menos 95 g para poder utilizar el resultado.

5 2. Determinación de la distribución de tamaños de partícula por medio de difracción láser (Horiba LA 920)

La determinación de la distribución de partículas se efectúa según el principio de difracción láser en un difractor de láser (firma Horiba, LA-920).

10 En primer lugar, la muestra de producto sólido amorfo se dispersa en 100 ml de agua sin adición de aditivos dispersantes en un vaso de precipitados de 150 ml (diámetro: 6 cm), de modo que se produce una dispersión con una proporción ponderal de un 1 % en peso de SiO₂. A continuación se dispersa intensivamente esta dispersión con un dedo ultrasónico (Dr. Hielscher UP400s, Sonótrodo H7) durante un intervalo de tiempo de 5 minutos (300 W, de manera no pulsada). A tal efecto, el dedo ultrasónico se debe aplicar de modo que su extremo inferior se sumerja aproximadamente hasta 1 cm por encima del fondo del vaso de precipitados. Directamente a continuación de la dispersión se determina la distribución de tamaños de partícula de una muestra parcial de la dispersión sometida a esfuerzo con ultrasonido con el difractor de láser (Horiba LA-920). Para la valoración con el software estándar suministrado de Horiba LA-920 se debe seleccionar un índice de refracción de 1,09.

Todas las medidas se efectúan a temperatura ambiente. La distribución de tamaños de partícula, así como los tamaños relevantes, como por ejemplo el tamaño de partícula d₉₀ y d₉₉ se calculan automáticamente por el aparato y se representan de manera gráfica. Se deben considerar las instrucciones en el manual de uso.

20 3. Determinación del tamaño de partícula por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis de imágenes

La elaboración de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se efectúa en ajuste a ASTM D 3849-02.

25 Para las medidas analíticas de imágenes se emplea un microscopio electrónico de transmisión (Fa. Hitachi H-7500, con una tensión de aceleración max. de 120 KV). La elaboración digital de imágenes se efectúa por medio de un software de la firma Soft Imaging Systems (SIS, Münster/Westfalen). Se emplea la versión de programa ITEM 5.0.

30 Para las determinaciones se dispersan aproximadamente 10-15 mg de producto sólido amorfo en una mezcla de isopropanol/agua (20 ml de isopropanol / 10 ml de agua destilada), y se tratan los mismos durante 15 min con ultrasonido (procesador ultrasónico UP 100, firma Dr. Hielscher GmbH, HF - Leistung 100 W, HF - Frequenz 35 kHz). A continuación se extrae de la dispersión acabada una pequeña cantidad (aprox. 1 ml), y a continuación se aplica sobre la redcilla soporte. La dispersión excedente se absorbe con papel filtrante. Después se seca la redcilla.

35 La selección de ampliación se describe en ITEM WK 5338 (ASTM), y es dependiente del tamaño de partícula primario del producto sólido amorfo a investigar. En el caso de ácidos silícicos se selecciona la ampliación óptica de electrones 50000 : 1 y la ampliación final 200000:1. Para el sistema de registro digital, la organización ASTM D 3849, en función del tamaño de partícula primario del producto sólido amorfo a medir, determina la resolución apropiada en nm/píxel.

Las condiciones de registro se deben agrupar de modo que se pueda garantizar la reproducibilidad de las medidas.

40 Las partículas separadas a caracterizar por medio de imágenes de TEM se deben representar con contornos suficientemente nítidos. La distribución de partículas no debía ser demasiado compacta. Las partículas se debían presentar separadas entre sí en lo posible. Se debían presentar la menor cantidad posible de solapamientos.

Tras rastreos de diferentes secciones de imagen de un preparado TEM se seleccionan zonas apropiadas correspondientemente. En este caso se debe asegurar que la proporción de partículas reducidas, medias y grandes para la respectiva muestra sea representativa y característica, y no se efectúe una preferencia selectiva de partículas menores o mayores a través del operador.

45 El número total de agregados a medir depende del intervalo de variación de tamaños de agregado: cuanto mayor es ésta, tanto más partículas se deben registrar para llegar a una información estadística adecuada. En el caso de ácidos silícicos se miden aproximadamente 2500 partículas separadas.

La determinación de tamaños y distribuciones de tamaño de partículas primarias se efectúa por medio de imágenes de TEM elaboradas especialmente para este fin, éstas se analizan por medio de un analizador de tamaños de partícula TGZ3 según Endter y Gebauer (comercialización: firma Carl ZEISS). El procedimiento de medida total se apoya en el software de análisis DASyLab 6.0 - 32.

- 5 En primer lugar se calibraron los intervalos de medida según intervalo de tamaños de partículas a investigar (determinación de las partículas menores y mayores), a continuación se efectuaron las medidas. Se posiciona una lámina transparente ampliada de una imagen de TEM sobre el atril de valoración, de modo que el centro de gravedad de una partícula se sitúa aproximadamente en el centro de la marca de medida. Después se modifica el diámetro de la marca de medida circular mediante giro del volante manual en TGZ3 hasta que se ha alcanzado una igualdad de área lo mejor posible con el objeto representado a analizar.

- 10 Frecuentemente, las estructuras a analizar no son circulares. Entonces se considera que las secciones de área de partículas que sobresalen más allá de la marca de medida se deben igualar a aquellas secciones de área de la marca de medida que se sitúan fuera del límite de partículas. Si se efectúa este ajuste, mediante accionamiento de un conmutador de pedal se desencadena el verdadero proceso de recuento. La partícula en la zona de la marca de medida se perfora mediante un rotulador en caída.

A continuación se desplaza de nuevo la lámina de TEM al atril de valoración hasta que se ajusta una nueva partícula bajo la marca de medida. Se efectúa un nuevo proceso de ajuste y recuento. Éste se repite hasta que se han caracterizado todas las partículas requeridas según estadística de valoración.

- 20 El número de partículas a recontar depende del intervalo de variación de tamaños de partícula: cuanto mayor es éste, tanto más partículas se deben registrar para llegar a una información estadística adecuada. En el caso de ácidos silícicos se miden aproximadamente 2500 partículas separadas.

Una vez concluida la valoración se registran los valores numéricos individuales.

- 25 Como tamaño medio de partícula d_{50} se indica el valor medio de diámetro equivalente de todas las partículas valoradas. Para la determinación de los tamaños de partícula d_{90} y d_{99} se clasifican los diámetros equivalentes de todas las partículas valoradas desde 25 nm en cada caso (0-25 nm, 25-50 nm, 50-100 nm, ... 925-950 nm, 950-975 nm, 975-1000 nm), y se determinan las frecuencias en las respectivas clases. A partir de la representación acumulativa de esta distribución de frecuencia se pueden determinar los tamaños de partícula d_{90} (es decir, un 90 % de las partículas valoradas tienen un diámetro equivalente menor) y d_{99} .

Determinación de la superficie específica (BET)

- 30 La superficie específica de nitrógeno (en lo sucesivo llamada superficie BET) de los productos sólidos pulverulentos se determina en ajuste a ISO 5794-1/Annex D con el aparato TRISTAR 3000 (firma Micromeritics) según la determinación multipunto conforme a la norma DIN ISO 9277.

Determinación del volumen de poro de N_2 y de la distribución del radio de poro de productos sólidos mesoporosos mediante sorción de nitrógeno

- 35 El principio de medida se basa en la sorción de nitrógeno a 77 K (método volumétrico), y se puede emplear para productos sólidos mesoporosos (2 nm a 50 nm de diámetro de poro).

La determinación de la distribución de tamaños de poro se lleva a cabo según la norma DIN 66134 (determinación de la distribución de tamaños de poro y de la superficie específica de productos sólidos mesoporosos mediante sorción de nitrógeno; procedimiento según Barrett, Joyner y Halenda (BJH)).

- 40 Se efectúa un secado de los productos sólidos amorfos en el armario secador. La preparación de muestras y la medida se efectúan con el aparato ASAP 2400 (firma Micromeritics). Como gases de medida se emplean nitrógeno 5.0 y helio 5.0. Como baño refrigerante sirve nitrógeno líquido. Las pesadas se determinan exactamente con una balanza de análisis en [mg] en una cifra decimal.

- 45 La muestra a investigar se seca previamente a 105 °C durante 15-20 h. De ésta se pesan 0,3 a 1 g en un recipiente de muestras. El recipiente de muestras se conecta al aparato ASAP 2400 y se calienta a 200°C durante 60 min bajo vacío (vacío final < 10 µm Hg). La muestra se refrigera a temperatura ambiente bajo vacío, se cubre con nitrógeno y se pesa. La diferencia respecto al peso del recipiente de muestras llenado con nitrógeno sin producto sólido proporciona la pesada exacta.

La medida se efectúa según las instrucciones de operación de ASAP 2400.

Para la valoración del volumen de poro de N₂ (diámetro de poro < 50 nm) se determina el volumen adsorbido por medio de la rama de desorción (volumen de poro para poros con un diámetro < 50 nm).

5 La distribución de radios de poro se calcula por medio de las isotermas de nitrógeno medidas, según el método BJH (E.P. Barrett, L. G. Joyner, P.H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., vol. 73, 373 (1951)), y se representa como curva de distribución.

La anchura media de poro (diámetro de poro; APD) se calcula según la ecuación de Wheeler

$$APD [nm] = 4000 * \text{Volumen de mesoporos [cm}^3\text{/g]} / \text{Superficie BET [m}^2\text{/g]}$$

10 Determinación de la humedad, o bien de la pérdida por secado

La humedad de productos sólidos amorfos se determina según DIN EN ISO 787-2 tras secado de 2 horas en un armario secador de aire circulante a 105°C. Esta pérdida por secado está constituida predominantemente por la humedad del agua.

Determinación del valor de pH

15 La determinación del valor de pH de los productos sólidos amorfos se efectúa como suspensión acuosa al 5 % a temperatura ambiente, en ajuste a la norma DIN EN ISO 787-9. Las pesadas se modificaron frente a las especificaciones de esta norma (5,00 g de SiO₂ en 100 ml de agua desionizada).

Determinación de la absorción de DBP

20 La absorción de DBP (índice DBP), que es una medida de la absorbencia de productos sólidos amorfos, se determina en ajuste a la norma DIN 53601 de la siguiente manera:

25 Se añaden 12,50 g de producto sólido amorfo pulverulento (contenido en humedad 4 ± 2 %) a la cámara amasadora (número de artículo 279061) del absortómetro de Brabender "E" (sin freno del filtro de salida del captador de momento de giro). Bajo mezclado constante (velocidad de circulación de las paletas de la amasadora 125 rpm) se gotea a temperatura ambiente ftalato de dibutilo a la mezcla con una velocidad de 4 ml/min, mediante el "Dosimaten Brabender T 90/50". El mezclado se efectúa con apenas consumo de energía, y se sigue por medio del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo que se indica por medio de un ascenso abrupto del consumo de energía. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de giro de 0,6 Nm), mediante un contacto eléctrico se desconecta tanto la amasadora como también la dosificación de DBP. El motor sincrónico para la alimentación de DBP está acoplado a un contador digital, de modo que se puede leer el consumo en DBP en ml.

30

La absorción de DBP se calcula en la unidad [g/100g] sin cifra decimal, y se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100g} + K$$

con DBP = Absorción de DBP en g/100g

35 V = Consumo de DBP en ml

D = Densidad de DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20 °C)

E = Pesada de ácido silícico en g

K = Valor de corrección según tabla de corrección de humedad en g/100g

40 La absorción de DBP se define para productos sólidos anhidros, amorfos. En el caso de empleo de ácidos silícicos de precipitación o geles de sílice, se debe considerar el valor de corrección K para el cálculo de la absorción de

DBP. Este valor se puede determinar por medio de la siguiente tabla de corrección, por ejemplo un contenido en agua de ácido silícico de un 5,8 % significaría una carga de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP. La humedad de ácido silícico o de gel de sílice se determinan según el método "Determinación de la humedad, o bien de la pérdida por humedad" descrito a continuación.

5 Tabla de corrección de humedad para absorción de ftalato de dibutilo – anhidro –

% de humedad	.% de humedad				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Determinación de la densidad de masa compactada

La determinación de la densidad de masa compactada se efectúa en ajuste a la norma DIN EN ISO 787-11.

10 Se envasó una cantidad definida de una muestra no filtrada previamente en una probeta graduada, y se sometió a un número determinado de compactaciones por medio de un volúmetro de compactación. Durante la compactación se comprime la muestra. Como resultado de la investigación llevada a cabo se obtiene la densidad de masa compactada.

Las medidas se llevan a cabo en un volúmetro de compactación con contador de la firma Engelsmann, Ludwigshafen, Typ STAV 2003.

15 En primer lugar se tara una probeta de 250 ml en una balanza de precisión. A continuación se cargan 200 ml de producto sólido amorfo en la probeta tarada con ayuda de un embudo de polvo en el cilindro, de modo que no se formen cavidades. A continuación se pesa exactamente a 0,01 g la cantidad de muestra. Seguidamente se agita ligeramente el cilindro, de modo que la superficie de ácido silícico en el cilindro sea horizontal. La probeta se introduce en el portaprobetas del volúmetro de compactación y se compacta 1250 veces. El volumen de la muestra compactada se lee exactamente en 1 ml tras paso de compactación único.

20

La densidad de masa compactada D(t) se calcula como sigue:

$$D(t) = m \cdot 1000 / V$$

D(t): Densidad de masa compactada [g/l]

5 V: Volumen de ácido silícico tras la compactación [ml]

m: Masa de ácido silícico [g]

Determinación del índice de álcali

10 Se entiende por determinación de índice de álcali (AZ) el consumo de ácido clorhídrico en ml (en el caso de 50 ml de volumen de muestra, 50 ml de agua dest. y un ácido clorhídrico empleado de concentración 0,5 mol/l) en una titración potenciométrica directa de disoluciones, o bien suspensiones alcalinas, hasta un valor de pH de 8,30. En este caso se registra el contenido en álcali libre de la disolución, o bien suspensión.

15 El medidor de pH (firma Knick, Typ: 766 pH-metro Calimatic con sensor de temperatura) y el electrodo de pH (electrodo de la firma Schott, tipo N7680) se calibran con ayuda de dos disoluciones tampón (pH = 7,00 y pH = 10,00) a temperatura ambiente. El electrodo se sumerge en la disolución, o bien suspensión de medida temperada a 40°C, constituida por 50,0 ml de muestra y 50,0 ml de agua desionizada. A continuación se añade gota a gota una disolución de ácido clorhídrico de concentración 0,5 mol/l, hasta que se ajusta un valor de pH constante de 8,30. Debido al equilibrio, que se ajusta lentamente, entre el ácido silícico y el contenido en álcali libre, no se requiere un tiempo de mantenimiento de 15 min hasta una lectura definitiva del consumo de ácido. En el caso de cantidades de
20 sustancias y concentraciones deseadas, el consumo de ácido clorhídrico leído en ml corresponde directamente al índice de álcali, que se indica de modo adimensional.

Como se ha indicado anteriormente, los siguientes ejemplos sirven para la ilustración y la explicación más detallada de la invención, pero no limitan a la misma de ningún modo.

Materiales de partida

Sílice 1:

25 El ácido silícico precipitado empleado como material de partida a moltrar se produjo correspondientemente al siguiente procedimiento:

El vidrio soluble empleado en diversos puntos en la siguiente prescripción para la obtención de sílice 1 y el ácido sulfúrico se caracterizan de la siguiente manera:

Vidrio soluble:	Densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO ₂ , 8,05 % en peso de Na ₂ O
Ácido sulfúrico:	Densidad 1,83 kg/l, 94 % en peso

30 En un depósito de precipitación de 150 m³ con fondo inclinado, sistema de agitación de paletas oblicuas MIG y turbina de cizallamiento de fluido Ekato se disponen 117 m³, y se añaden 2,7 m³ de vidrio soluble. En este caso, la proporción de vidrio soluble respecto a agua se ajusta de modo que resulte un índice de álcali de 7. A continuación se calienta el depósito a 90°C. Una vez alcanzada la temperatura se añaden con dosificación, durante un tiempo de 75 min, simultáneamente vidrio soluble con una velocidad de dosificación de 10,2 m³/h y ácido sulfúrico con una
35 velocidad de dosificación de 1,55 m³/h bajo agitación. Después se añaden, durante otros 75 bajo agitación a 90°C, simultáneamente vidrio soluble con una velocidad de dosificación de 18,8 m³/h y ácido sulfúrico con una velocidad de dosificación de 1,55 m³/h. Durante el tiempo de adición total, la velocidad de dosificación de ácido sulfúrico se corrige según demanda, de modo que durante este tiempo se mantiene un índice de álcali de 7.

40 Después se desconecta la dosificación de vidrio soluble. A continuación se añade ácido sulfúrico en el intervalo de 15 min, de modo que se ajuste seguidamente un valor de pH de 8,5. A este valor de pH se agita (se envejece) la suspensión durante un tiempo de 30 min. Después se ajusta el valor de pH de la suspensión a 3,8 mediante adición de ácido sulfúrico en el intervalo de aproximadamente 12 min. Durante la precipitación, el envejecimiento y la acidificación se mantiene la temperatura de la suspensión de precipitación a 90°C.

ES 2 658 825 T3

La suspensión obtenida se filtra con una prensa filtrante de membrana, y la torta de filtración se lava con agua desionizada, hasta que se puede verificar una conductividad de < 10 mS/cm en el agua de lavado. La torta de filtración se presenta entonces con un contenido en producto sólido de < 25 %.

El secado de la torta de filtración se efectúa en un secador spin-flash.

- 5 Los datos de sílice 1 se indican en la tabla 1.

Hidrogel – producción

Se produce un gel de sílice (=hidrogel) a partir de vidrio soluble (densidad 1,348 kg/l, 27,0 % en peso de SiO_2 , 8,05 % en peso de Na_2O) y ácido sulfúrico al 45 %.

- 10 A tal efecto se mezclan intensivamente ácido sulfúrico al 45 % en peso y silicato sódico, de modo que se ajuste una proporción de reactivos correspondiente a un exceso de ácido (0,25 N) y una concentración de SiO_2 de un 18,5 % en peso. El hidrogel producido de este modo se almacena durante la noche (aprox. 12 h), y después se rompe a un tamaño de partícula de aprox. 1 cm. Se lava con agua desionizada a 30-50°C, hasta que la conductividad del agua de lavado se sitúa por debajo de 5 mS/cm.

Sílice 2 (hidrogel)

- 15 El hidrogel producido como se describe anteriormente se envejece bajo adición de amoníaco a pH 9 y 80°C durante 10-12 horas, y después se ajusta a pH 3 con ácido sulfúrico al 45 % en peso. El hidrogel tiene entonces un contenido en producto sólido de un 34-35 %. A continuación se moltura gruesamente el mismo en un molino de púas (Alpino tipo 160Z) a un tamaño de partícula de aprox. 150 μm . El hidrogel tiene una humedad residual de un 67 %.

Los datos de sílice 2 se indican en la tabla 1.

- 20 Sílice 3a

El sílice 2 se seca por medio de secadores spin-flash (Anhydro A/S, APV, Typ SFD47, $T_{\text{ein}} = 350$ °C, $T_{\text{aus}} = 130$ °C), de modo que éste presenta una humedad final de aproximadamente un 2 % tras el secado.

Los datos de sílice 3a se indican en la tabla 1.

Sílice 3b

- 25 El hidrogel producido como se describe anteriormente se lava ulteriormente a 80°C, hasta que la conductividad del agua de lavado se sitúa por debajo de 2 mS/cm, y se seca en el armario secador de aire circulante (Fresenberger POH 1600.200) a 160°C a una humedad residual de < 5 %. Para obtener un comportamiento de dosificación y un resultado de molturación más uniformes, el xerogel se desmenuza previamente a un tamaño de partícula < 100 μm (Alpine AFG 200).

- 30 Los datos de sílice 3b se indican en la tabla 1.

Sílice 3c

- 35 El hidrogel producido como se describe anteriormente se envejece bajo adición de amoníaco a pH 9 y 80°C durante 4 horas, después se ajusta aprox. a pH 3 con ácido sulfúrico al 45 % en peso, y se seca en el armario secador de aire circulante (Fresenberger POH 1600.200) a 160°C a una humedad residual de < 5 %. Para obtener un comportamiento de dosificación y un resultado de molturación más uniforme, el xerogel se desmenuza previamente a un tamaño de partícula < 100 μm (Alpine AFG 200).

Los datos de sílice 3c se indican en la tabla 1.

ES 2 658 825 T3

Tabla 1 – datos físicoquímicos de los materiales de partida no molturados

		Sílice 1	Sílice 2	Sílice 3a	Sílice 3b	Sílice 3c
Distribución de tamaños de partícula por medio de difracción láser (Horiba LA 920)						
d ₅₀	[µm]	22,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
d ₉₉	[µm]	85,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
d ₁₀	[µm]	8,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Distribución de tamaños de partícula por medio de análisis granulométrico						
> 250 µm	%	n.d.	n.d.	n.d.	0,0	0,2
> 125 µm	%	n.d.	n.d.	n.d.	1,06	2,8
> 63 µm	%	n.d.	n.d.	n.d.	43,6	57,8
> 45 µm	%	n.d.	n.d.	n.d.	44,0	36,0
< 45 µm	%	n.d.	n.d.	n.d.	10,8	2,9
Humedad	%	4,8	67%	< 3%	< 5%	< 5%
pH-Wert	-	6,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
n.d. = nicht bestimmt						

Ejemplos 1-3: molturación según la invención

- 5 Para la preparación de la verdadera molturación con vapor de agua sobrecalentado se calienta un molino de chorro inverso de lecho fijo según la Figura 1, 2a y 3a, primeramente a través de las dos toberas de calefacción 5a (de las que se representa solo una en la figura 1), que se cargan con aire comprimido a 10 bar y caliente a 160°C, hasta que se calienta a una temperatura de salida de molino de aprox. 105°C.
- 10 Para la separación del material de molturación, al molino está postconectada una instalación de filtración (no mostrada en la Figura 1), cuya carcasa de filtro se calienta en el tercio inferior indirectamente a través de serpentines instalados por medio de 6 bar de vapor de saturación, igualmente para la inhibición de la condensación. Todas las superficies de aparatos en la zona del molino, del filtro de separación, así como de los conductos de abastecimiento para vapor y aire comprimido caliente, están aislados especialmente.
- 15 Una vez alcanzada la temperatura de calentamiento deseada se desconecta el abastecimiento de las toberas de calefacción con aire comprimido caliente, y se inicia la carga de las tres toberas de molturación con vapor de agua sobrecalentado (38 bar(abs), 330°C).

Para la protección del medio filtrante empleado en el filtro de separación, así como para el ajuste de un determinado contenido en agua residual del material de molturación, preferentemente de un 2 a un 6 % en peso, se pulveriza agua en la fase inicial y durante la molturación en el espacio de molturación del molino a través de una tobera binaria accionada con aire comprimido, dependiendo de la temperatura de salida del molino.

5 Se comienza con la carga de producto cuando los parámetros de proceso relevantes (véase la tabla 2) son constantes. La regulación de la cantidad de carga se efectúa en función de la corriente de separación que se ajusta. La corriente de separación regula la cantidad de carga de modo que no se puede sobrepasar aprox. un 70 % de la corriente nominal.

10 En este caso actúa como órgano de carga (4) una rueda celular con índice de revoluciones regulado, que dosifica el material de carga en la cámara de molturación, sometida a sobrepresión, a partir de un depósito de alimentación, a través de una esclusa temporizada que sirve como cierre barométrico.

15 El desmenuzamiento del material grueso se efectúa en los chorros de vapor expandidos (gas de molturación). Junto con el gas de molturación descomprimido, las partículas de producto ascienden en el centro del depósito del molino hacia la rueda de separación. Según índice de revoluciones de separador ajustado y cantidad de vapor de molturación (véase la tabla 1), las partículas que presentan una finura suficiente llegan con el vapor de molturación a la salida de material fino, y de ésta al sistema de separación postconectado, mientras que las partículas gruesas llegan de nuevo a la zona de molturación y se someten a un nuevo desmenuzamiento. La descarga del material fino precipitado a partir del filtro de separación en el siguiente ensilaje y envasado se efectúa por medio de una esclusa de rueda celular.

20 La presión de molturación, dominante en las toberas de molturación, del gas de molturación, o bien la cantidad de gas de molturación resultante, en combinación con el índice de revoluciones del separador de rueda de paletas dinámica, determinan la finura de la función de distribución de grano, así como el límite superior de grano.

Los parámetros de proceso relevantes se pueden extraer de la tabla 2, los parámetros de producto se pueden extraer de la tabla 3:

25 Tabla 2

Ejemplo		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3a	Ejemplo 3b	Ejemplo 3c
Material de partida		Sílice 1	Sílice 2	Sílice 3a	Sílice 3b	Sílice 3c
Diámetro de tobera	[mm]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tipo de tobera		Laval	Laval	Laval	Laval	Laval
Número	[Stück]	3	3	3	3	3
Presión interna en el molino	[bar abs.]	1,306	1,305	1,305	1,304	1,305
Presión de entrada	[bar abs.]	37,9	37,5	36,9	37,0	37,0
Temperatura de entrada	[°C]	325	284	327	324	326
Temperatura de salida del molino	[°C]	149,8	117	140,3	140,1	139,7
Índice de revoluciones del separador	[min ⁻¹]	5619	5500	5491	5497	5516
Corriente del separador	[A%]	54,5	53,9	60,2	56,0	56,5
Diámetro de tubo de inmersión	[mm]	100	100	100	100	100

Tabla 3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3a	Ejemplo 3b	Ejemplo 3c
$d_{50}^{1)}$	nm	125	106	136	140	89
$d_{90}^{1)}$	nm	275	175	275	250	200
$d_{99}^{1)}$	nm	525	300	575	850	625
Superficie BET	m ² /g	122	354	345	539	421
Volumen de poro de N ₂	ml/g	n.d.	1,51	1,77	0,36	0, 93
Anchura media de poro	nm	n.d.	17,1	20,5	2,7	8,8
DBP (anhidro)	g/100g	235	293	306	124	202
Densidad de masa compactada	g/l	42	39	36	224	96
Pérdida por secado	%	4,4	6,1	5,5	6,3	6,4
¹⁾ Determinación de la distribución de tamaños de partícula por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis de imagen						

Lista de signos de referencia

- 1 Molino de chorro
- 5 2 Carcasa cilíndrica
- 3 Cámara de molturación
- 4 Alimentación de material de molturación
- 5 Entrada de chorro de molturación
- 5a Toberas de calefacción
- 10 6 Salida de producto
- 7 Separador neumático
- 8 Rueda de separación
- 8a Ranura de separación
- 9 Orificio de entrada o tobera de entrada
- 15 10 Chorro de molturación
- 11 Fuente de calefacción

	12	Fuente de calefacción
	13	Tubo de alimentación
	14	Camisa termoaislante
	15	Entrada
5	16	Salida
	17	Centro de la cámara de molturación
	18	Dispositivo de reserva o generación
	19	Instalaciones de conducción
	20	Apoyo de salida
10	21	Carcasa del separador
	22	Parte superior de la carcasa
	23	Parte inferior de la carcasa
	24	Brida periférica
	25	Brida periférica
15	26	Articulación
	27	Flecha
	28	Carcasa del espacio de separación
	28a	Brazos soporte
	29	Cono de descarga
20	30	Brida
	31	Brida
	32	Disco cubriente
	33	Disco cubriente
	34	Paleta
25	35	Eje de rueda de separación
	35a	Soporte giratorio
	35b	Paso de eje
	36	Placas conformadas superiores
	37	Placas conformadas inferiores
30	38	Sección final de la carcasa
	39	Apoyo de alimentación de producto

ES 2 658 825 T3

	40	Eje de giro
	41	Cámara de salida
	42	Placa cubriente superior
	43	Tapa desmontable
5	44	Brazos soporte
	45	Carcasa anular cónica
	46	Filtro de succión
	47	Placa perforada
	48	Tubo de descarga de material fino
10	49	Cono de rechazo
	50	Espiral de entrada de aire de separación
	51	Descarga de material grueso
	52	Brida
	53	Brida
15	54	Zona de dispersión
	55	Brida conformada (achaflanada) en el borde interno y revestimiento
	56	Tubo de protección recambiable
	57	Tubo de protección
	58	Salida de material fino/salida
20	59	Corona de paletas

REIVINDICACIONES

- 1.- Productos sólidos pulverulentos amorfos con un tamaño medio de partícula d_{50} (TEM) $< 1,5 \mu\text{m}$ y un valor d_{90} (TEM) $< 1,8 \mu\text{m}$ y un valor d_{99} (TEM) $< 2 \mu\text{m}$, caracterizados por que se trata de geles de sílice, que presentan además un volumen de poro de 0,2 a 0,7 ml/g, o se trata de geles de sílice que presentan además un volumen de poro de 0,8 a 1,5 ml/g, o se trata de geles de sílice que presentan además un volumen de poro de 1,5 a 2,1 ml/g.
- 2.- Procedimiento para la producción de los productos sólidos amorfos según la reivindicación 1 mediante molturación de productos sólidos amorfos por medio de un sistema de molturación (instalación de molturación), preferentemente de un sistema de molturación que comprende un molino de chorro, de modo especialmente preferente un sistema de molturación que comprende un molino de chorro inverso de lecho fluidizado, o un molino de chorro de lecho compacto, o un molino de chorro en espiral, caracterizado por que el molino se acciona en la fase de molturación con un medio de explotación, seleccionado a partir de un grupo que está constituido por gas y vapor, preferentemente vapor de agua, y/o un vapor de agua que contiene gas, y por que el espacio de molturación se calienta en una fase de calefacción, es decir, antes de la verdadera operación con el medio de explotación, de tal manera que la temperatura en el espacio de molturación y/o en la salida del molino es más elevada que el punto de condensación del vapor y/o del medio de explotación.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el sistema de molturación, o bien el molino, en la fase de calefacción, se acciona con gas caliente y/o una mezcla gaseosa, preferentemente con aire caliente y/o gases de combustión y/o gases inertes y/o mezclas de los mismos.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el gas y/o la mezcla gaseosa caliente se introduce en el espacio de molturación durante la fase de calefacción mediante entradas, preferentemente toberas, que se diferencian de aquellas a través de las cuales se descomprime el medio de explotación durante la fase de molturación y/o el gas y/o la mezcla gaseosa caliente se introduce en el espacio de molturación durante la fase de calefacción mediante entradas, preferentemente toberas, a través de las cuales se descomprime también el medio de explotación durante la fase de molturación.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que, para la refrigeración, a través del molino se conduce gas anhidro y/o una mezcla gaseosa anhidra, preferentemente aire y/o gas de combustión y/o gas inerte y/o una mezcla de los mismos.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que se impide una condensación de vapor de agua en piezas de construcción y/o componentes de la instalación del sistema de molturación, o bien del molino.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que la temperatura del medio de explotación en la fase de molturación se sitúa en el intervalo de 200 a 800°C y/o por que la presión del medio de explotación en la fase de molturación se sitúa en el intervalo de 15 a 250 bar.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que se efectúa una separación del material de molturación, preferentemente por medio de un separador integrado y/o dinámico, de modo especialmente preferente por medio de un separador de rueda de paletas y/o un separador neumático dinámico integrado.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se emplea un molino de chorro (1) con separador neumático dinámico integrado (7), seleccionándose o ajustándose el índice de revoluciones de un rotor o de una rueda de separación (8) del separador neumático (7) y la proporción de refuerzo interna $V (= Di/DF)$ de modo que la velocidad periférica del medio de explotación (B) en un tubo de inmersión o boquilla de salida (20) asignada a la rueda de separación alcanza hasta 0,8 veces la velocidad acústica del medio de explotación (B).
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que se emplea un sistema de molturación en el que es posible y/o se lleva a cabo un enjuague de la ranura entre la rueda de separación y la carcasa del separador (ranura del separador) y/o el paso de eje entre el eje de rueda de separación y la carcasa del separador.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que se emplea un molino de chorro (1) con separador neumático dinámico integrado (7), que contiene una rueda de separación (8) y un eje de rueda de separación (35), así como una carcasa de rueda de separación (21), formándose entre la rueda de separación (8) y la carcasa de la rueda de separación (21) una ranura de separación (8a), y entre el eje de rueda de separación (35) y la carcasa del separador (21) un paso de eje (35b), y por que se efectúa un enjuague de la ranura de separación (8a) y/o del paso de eje (35b) con gases comprimidos de bajo contenido energético.

- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la cantidad de gas de molturación llega al separador regulada de modo que el tamaño medio de (TEM) d_{50} del material de molturación obtenido asciende a menos de $1,5 \mu\text{m}$ y/o el valor d_{90} asciende a $< 2 \mu\text{m}$ y/o el valor d_{99} asciende a $< 2 \mu\text{m}$.
- 5 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por que, en el caso de los productos sólidos amorfos, se trata de geles o partículas que contienen agregados y/o aglomerados, preferentemente de productos sólidos amorfos que contienen, o están constituidos por al menos un metal y/o al menos un óxido metálico, de modo especialmente preferente de óxidos amorfos de metales de los grupos principales 3 y 4 del sistema periódico de los elementos.
- 10 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que se molturan las partículas amorfas, que se sometieron ya a un paso de secado, o por que se moltura, o bien se moltura y se seca simultáneamente una torta de filtración de partículas amorfas o un hidrogel.
- 15.- Empleo de los productos sólidos amorfos según la reivindicación 1 en sistemas de revestimiento.
- 16.- Agente de revestimiento que contiene al menos un producto sólido amorfo según la reivindicación 1.

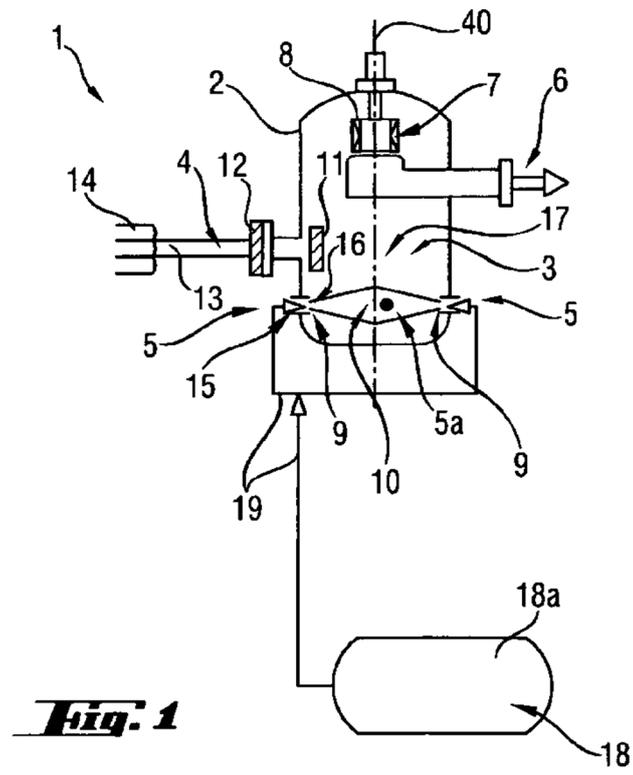
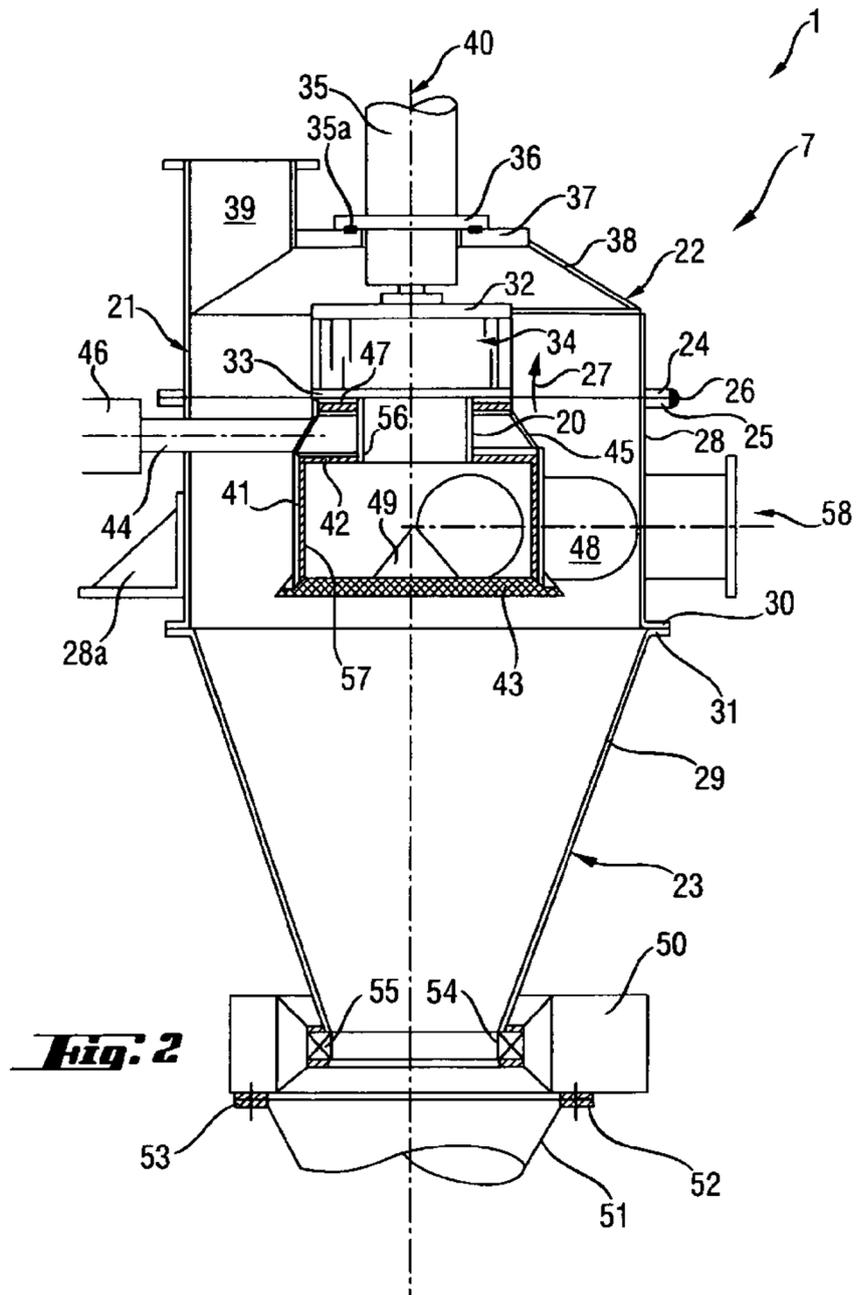
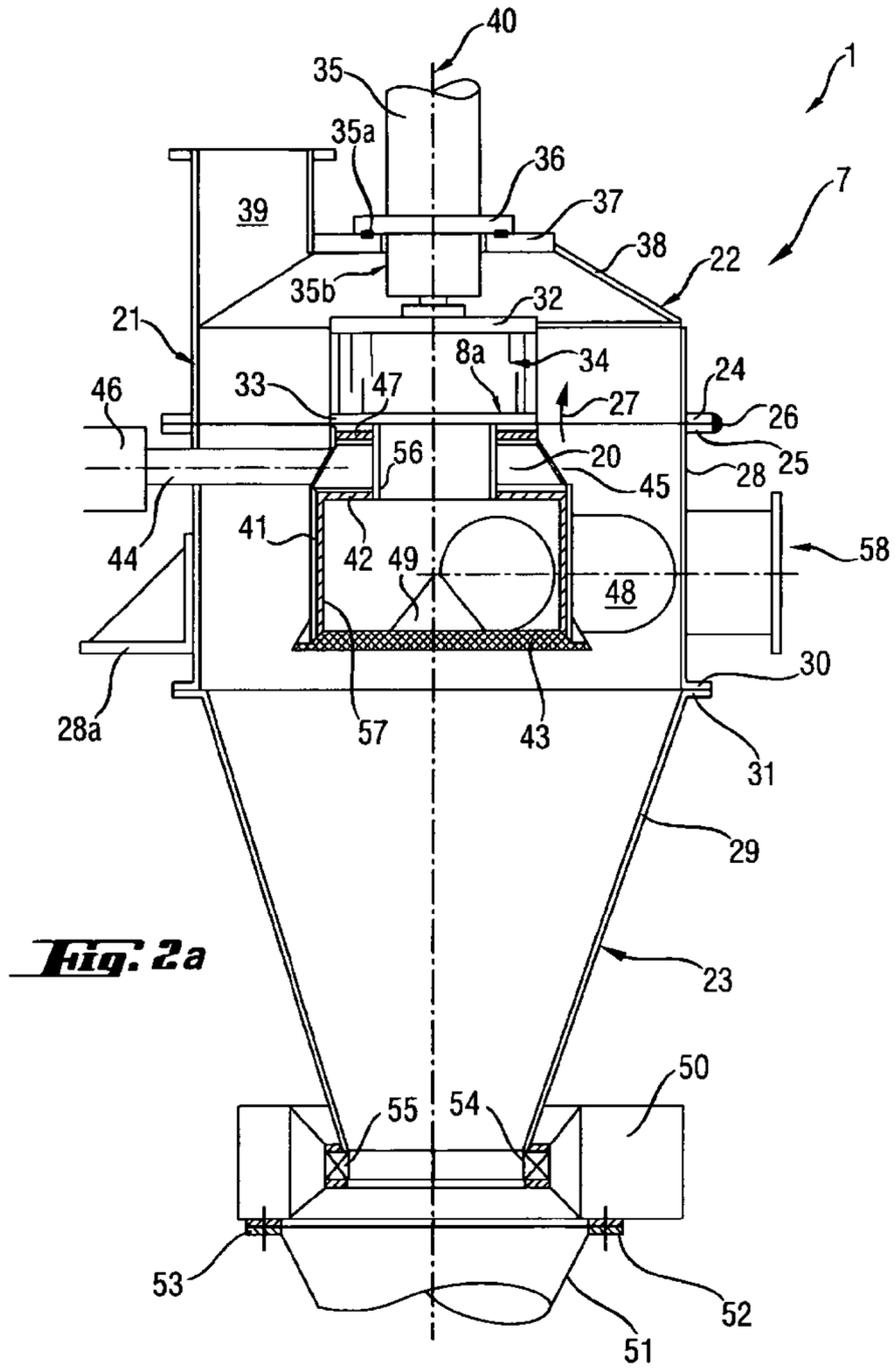


Fig. 1





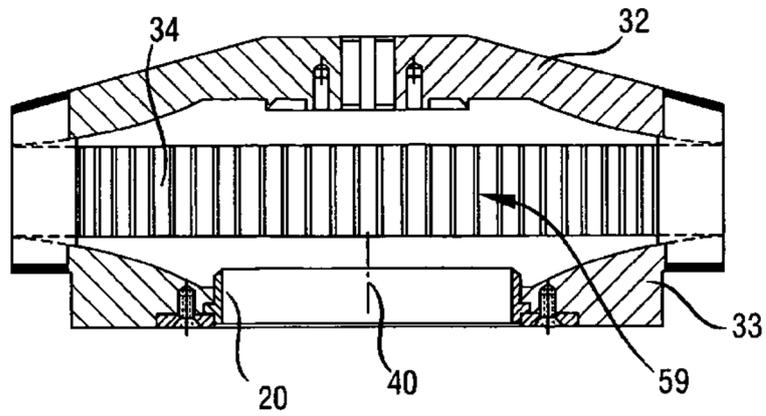


Fig. 3

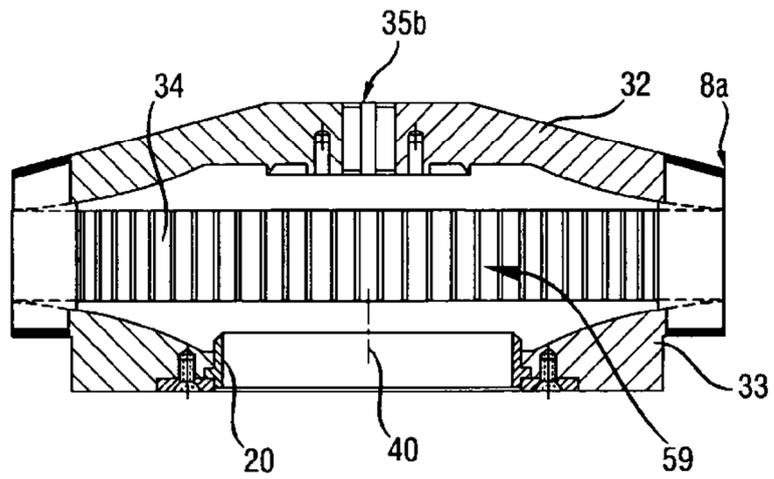
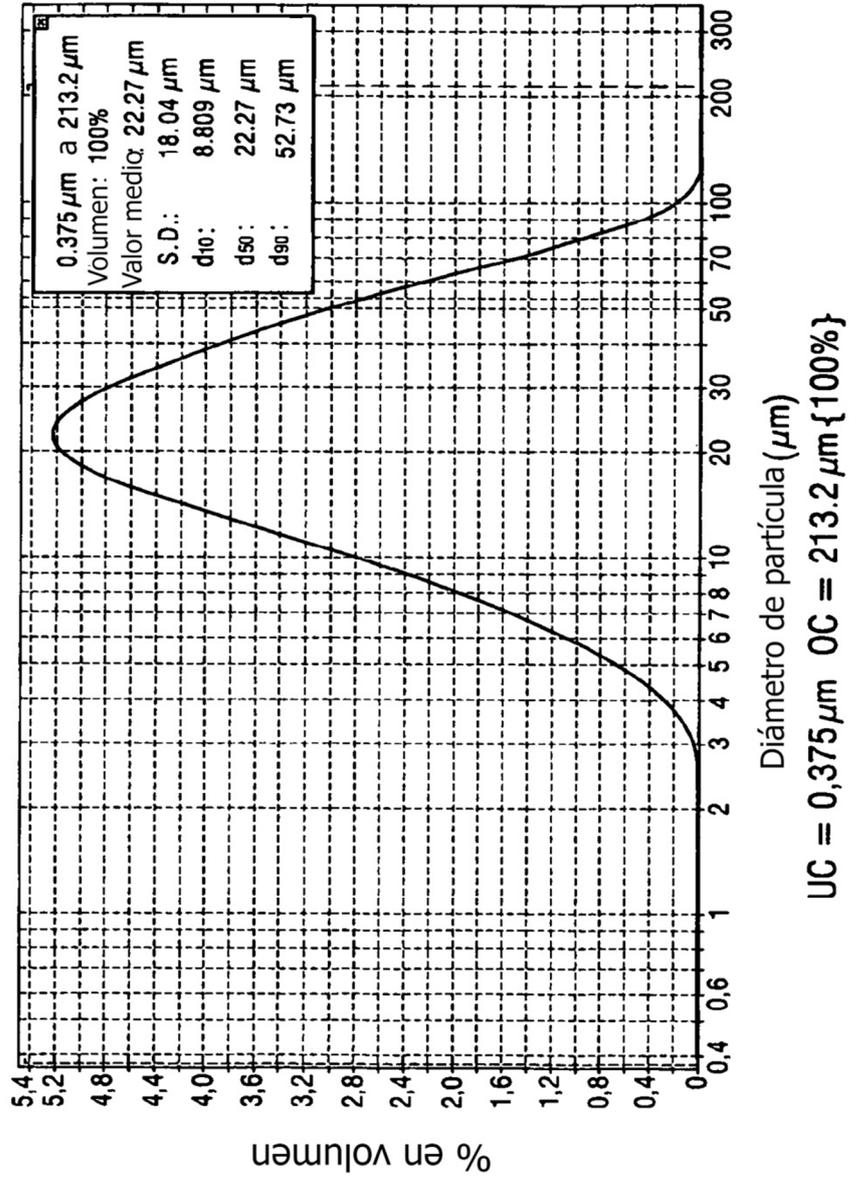


Fig. 3a

Fig. 4: Distribución de partículas de sílice 1 (no molturada)



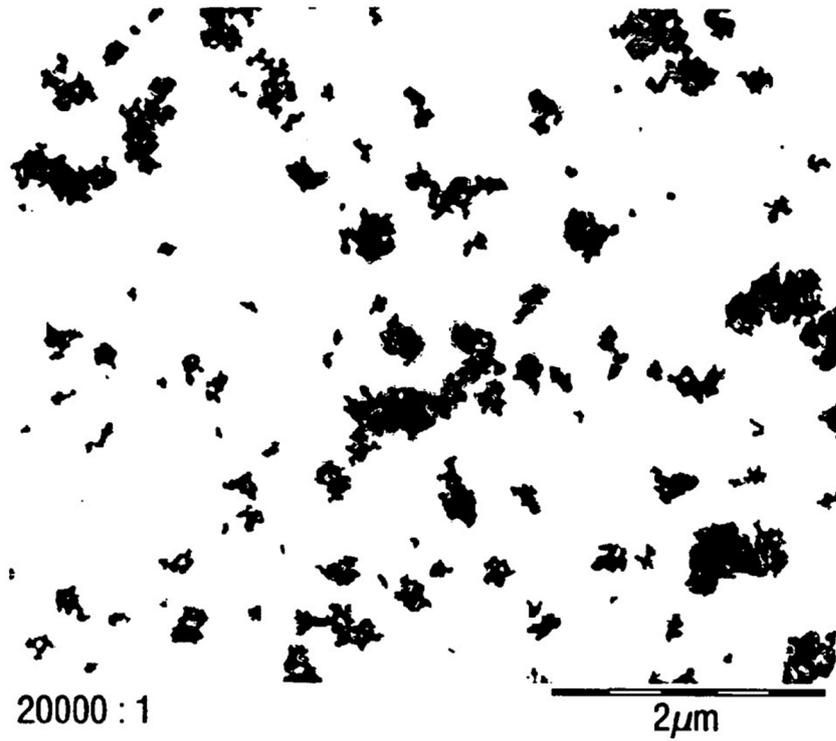


Fig. 5: Imagen de TEM del ejemplo 1

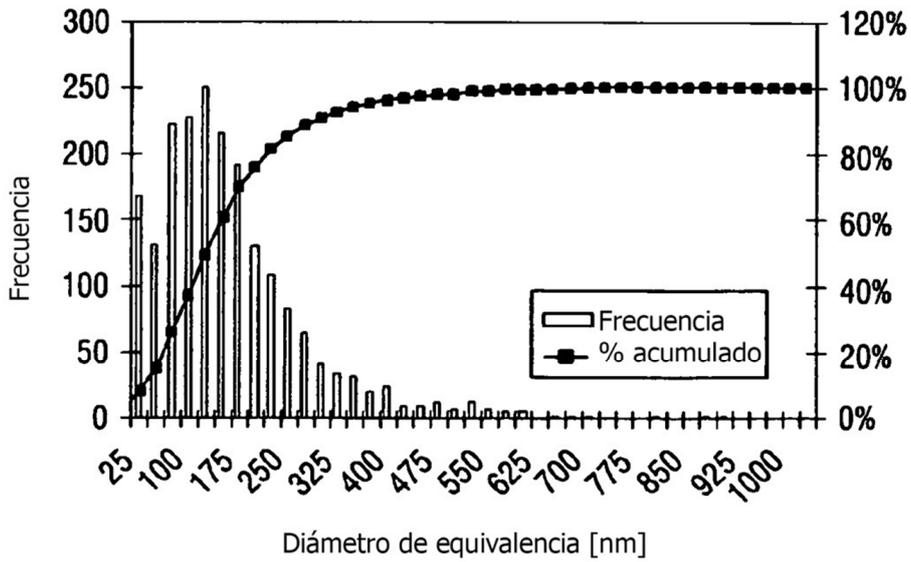


Fig. 6: Histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 1

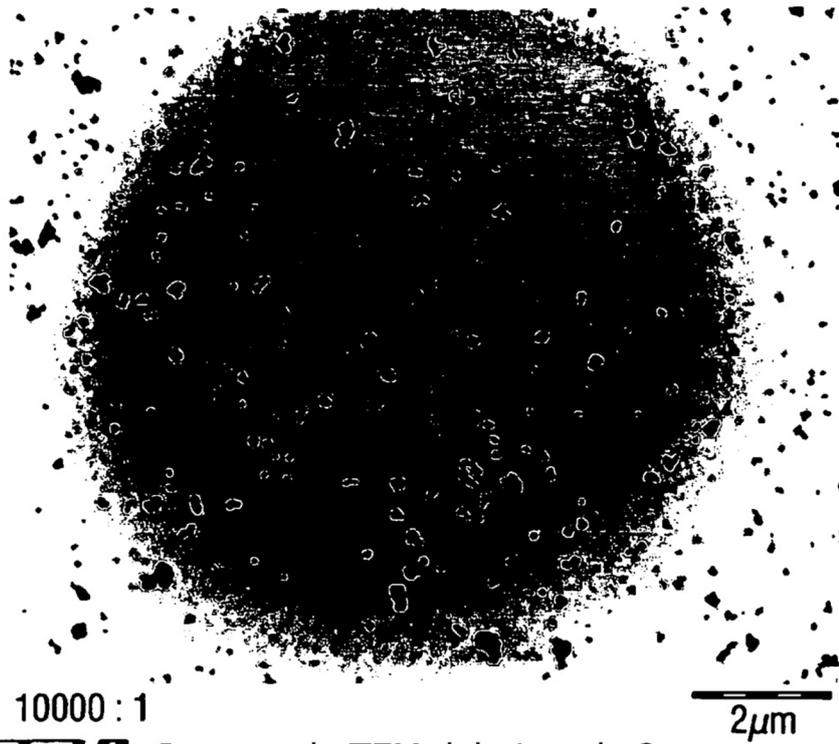


Fig. 7: Imagen de TEM del ejemplo 2

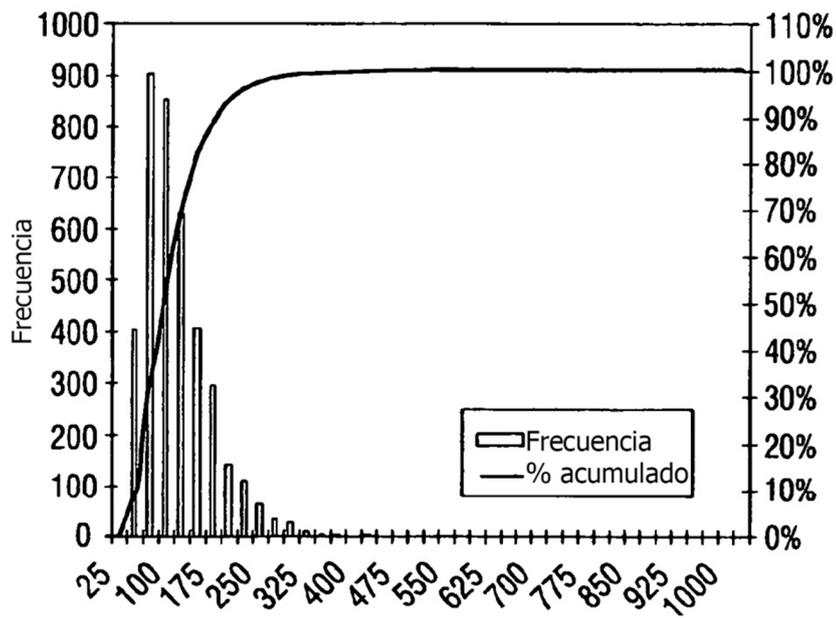


Fig. 8: Histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 2

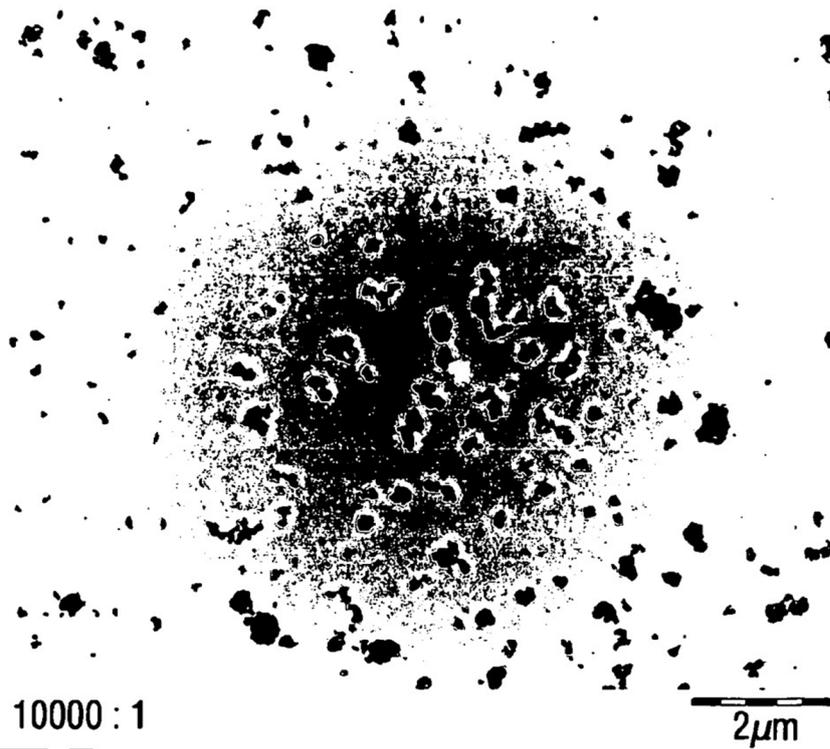


Fig. 9 : Imagen de TEM del ejemplo 3a

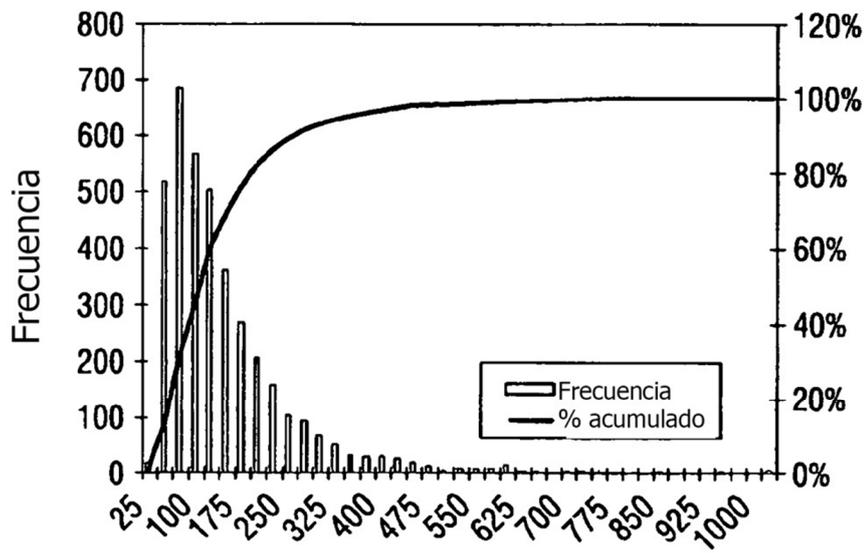


Fig. 10 : Histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 3a

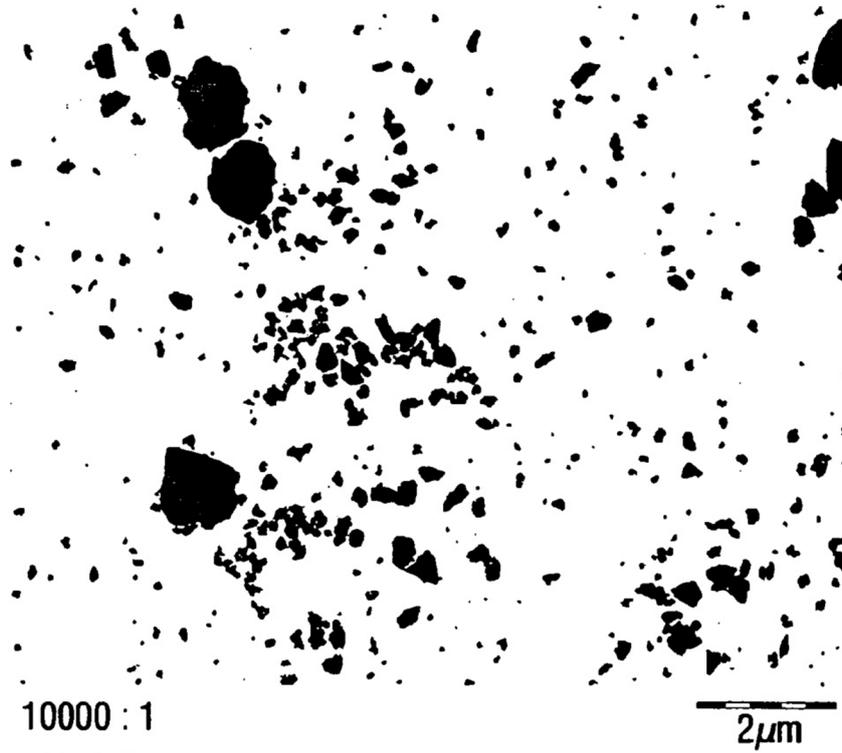


Fig. 11: Imagen de TEM del ejemplo 3b

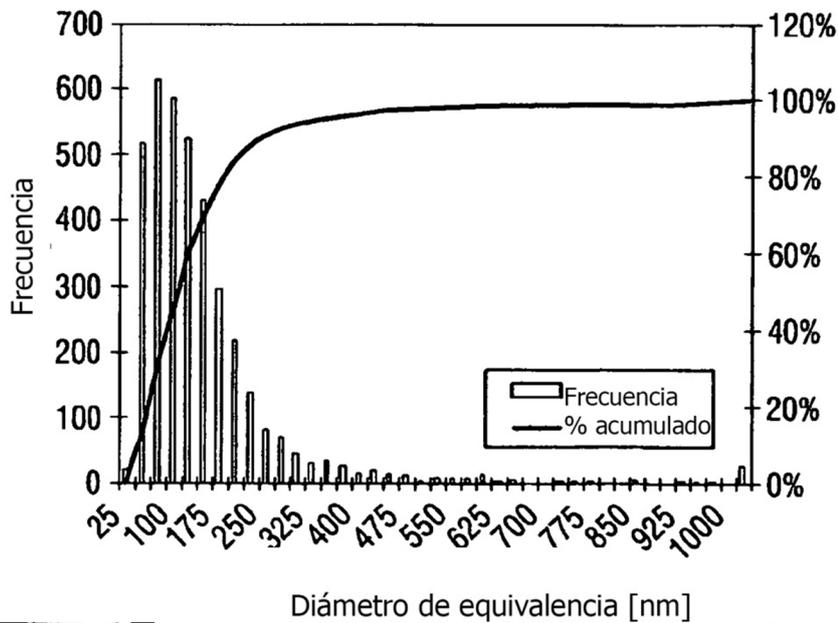


Fig. 12: Histograma del diámetro de equivalencia del ejemplo 3b