

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480014992.8

[51] Int. Cl.

*B01J 20/12 (2006.01)*

*B01J 20/30 (2006.01)*

*C01B 33/40 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年8月26日

[11] 授权公告号 CN 100531894C

[22] 申请日 2004.5.28

[21] 申请号 200480014992.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.30 [33] DE [31] 10324561.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/005788 2004.5.28

[87] 国际公布 WO2004/105936 德 2004.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.30

[73] 专利权人 苏德-化学股份公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 U·弗莱斯纳

J·A·奥里茨尼姆布罗

K·舒尔茨 W·恰乌

[56] 参考文献

CN1264320 A 2000.8.23

US5814209 A 1998.9.29

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

半合成漂白土

[57] 摘要

本发明涉及一种处理含有至少一种固体的酸性悬浮液的方法，其中，(a)使该含有至少一种固体的酸性悬浮液与碱金属硅酸盐溶液混合，将混合物 pH 值调节为大于 4，和 (b) 分离所形成的含有碱金属硅酸盐和至少一种固体的沉淀物，任选洗涤、干燥和研磨。老化后通过加入酸可以进一步酸化根据步骤 (a) 的混合物。还公开了根据本发明方法可以获得的吸附剂及其用途。

- 1、一种处理含有至少一种固体的酸性悬浮液的方法，其中
  - (a)用酸浸滤一种生粘土以获得含有至少一种固体的酸性悬浮液，该酸性悬浮液具有的固含量至少为10重量%，
  - (b)使该含有至少一种固体的酸性悬浮液与碱金属硅酸盐溶液混合，将混合物pH值调节为大于4，和
  - (c)从悬浮液中分离所形成的含有碱金属硅酸盐和至少一种固体的沉淀物。
- 2、根据权利要求1的方法，其特征在于，权利要求1(b)所述的混合物的pH值大于5。
- 3、根据权利要求1的方法，其特征在于，为了制备如权利要求1(b)所述的混合物，将该含有至少一种固体的酸性悬浮液加入该碱金属硅酸盐溶液中。
- 4、根据权利要求1的方法，其特征在于，如权利要求1(b)所述的混合物通过加入一种酸而酸化到pH值小于3。
- 5、根据权利要求4的方法，其特征在于，如权利要求1(b)所述的混合物在加入酸之前在70°C以上的温度下保存至少1小时。
- 6、根据权利要求1的方法，其特征在于，该碱金属硅酸盐溶液和/或该含有至少一种固体的酸性悬浮液在形成沉淀物之前被加热到70°C以上的温度。
- 7、根据权利要求1的方法，其特征在于，该含有至少一种固体的酸性悬浮液含有至少为2价的溶解形式的金属离子。
- 8、根据权利要求7的方法，其特征在于，至少一部分至少为2价的金属离子由铁离子和/或铝离子形成。
- 9、根据权利要求1的方法，其特征在于，该含有至少一种固体的酸性悬浮液的酸含量为悬浮液重量的至少2.5重量%。
- 10、根据权利要求1的方法，其特征在于，该酸含量由盐酸和/或硫酸构成。
- 11、根据权利要求4的方法，其特征在于，如权利要求1(b)所述的混合物和/或如权利要求4所述的酸化混合物被加热至少1小时。
- 12、根据权利要求11的方法，其特征在于，如权利要求1(b)所述的混合物和/或如权利要求4所述的酸化混合物被加热到70°C以上的温度。

13、根据权利要求11的方法，其特征在于，如权利要求1(b)所述的混合物和/或如权利要求4所述的酸化混合物被加热至沸。

14、根据权利要求1的方法，其特征在于，该生粘土是含蒙脱石的粘土。

15、根据权利要求1的方法，其特征在于，该碱金属硅酸盐溶液的固含量至少为2重量%。

16、根据权利要求1的方法，其特征在于，该碱金属硅酸盐是摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} > 2.0$ 的水玻璃，其中M是碱金属。

17、根据权利要求16的方法，其特征在于，M是钾和/或钠。

18、根据权利要求1的方法，其特征在于，混合碱金属硅酸盐溶液与含有至少一种固体的酸性悬浮液期间，混合物温度保持在70°C以上。

19、根据权利要求4的方法，其特征在于，为了酸化如权利要求4所述的混合物，加入至少5重量%量的酸。

20、根据权利要求1的方法，其特征在于，将该分离的沉淀物干燥到水分含量小于15重量%。

21、根据权利要求1的方法，其特征在于，使该分离的沉淀物进行酸活化。

22、根据权利要求21的方法，其特征在于，该分离的沉淀物被洗涤和干燥。

23、根据权利要求21的方法，其特征在于，为了酸活化，使该分离的沉淀物与一种固体有机酸混合。

24、根据权利要求23的方法，其特征在于，该固体有机酸是柠檬酸。

25、由根据权利要求1~24之一的方法生成的沉淀物得到的吸附剂。

26、根据权利要求25的吸附剂作为漂白土用途，用于漂白油和脂肪。

27、根据权利要求25的吸附剂作为去除粘液助剂的用途，用于使油和脂肪去除粘液。

## 半合成漂白土

### 发明领域

本发明涉及一种从含有至少一种固体的酸性悬浮液中沉积出沉淀物的方法，一种用该方法得到的吸附剂，以及该吸附剂的用途，特别是作为漂白土或作为去除粘液助剂的用途。

植物性和动物性油或脂肪在获得后通常不能直接使用，因为它们还含有对味道、气味、外观或储存稳定性有负面影响的副产品。因此，特别是对植物油而言，需在多步精制过程中除去这些不希望的副产品。该精制过程由例如过滤、干燥或水蒸汽蒸馏的物理处理过程与例如酸处理或碱处理的化学处理方法相结合的过程，和/或用吸附剂和催化剂处理的过程组成。该精制过程的重要步骤是所谓的“去除粘液”和所谓的“漂白”。

在去除粘液(脱胶)时要除去油中水溶性的副产品，例如磷脂。为此，将粗油与水 and 任选的例如柠檬酸或磷酸的温和酸进行混合，在一定的作用时间后，将水相从油中分离。为了去除粘液，还要使用高水含量的硅胶，其能特别地起到更好的使油中磷脂贫化的作用。一般而言，高活性漂白土不可以用作去除粘液助剂，因为在粘液去除过程的条件下，其吸附力不够。

去除粘液后，为了显亮颜色并吸附不希望的副产物，要使热油与漂白土混合。漂白土多数是铝硅酸盐，其通过热活化或者通过酸活化而由天然存在的材料例如蒙脱石或硅镁土制得。基于铝硅酸盐的全合成材料也已公开。用漂白土处理经常是精制的关键步骤，因为在此唯一步骤中要吸附除去大量不希望的副产品，或者通过催化反应将其转化为可容忍的物质。

为了去除粘液或为了漂白，要使用合成吸附剂以及源于天然矿物的吸附剂。

合成漂白土通常在铝盐存在下通过用酸沉积水玻璃而制得。为了在该方法中得到多孔状产物，必须在多半稀释的溶液中进行受控条件下进行沉积。由此得到一种胶状产物，其只可以在高成本和使用大量水情况下进行无盐洗涤。为了达到足够的漂白活性，还要求通过喷雾干燥和随后的煅烧而将该产物转化为活性铝硅酸盐。

例如在 EP 938 375 A1 中描述了这种合成漂白土的制备方法。其中，首先酸化水玻璃溶液，直到形成水凝胶，随后该水凝胶与二价或更高价金属的溶液混合。该金属盐大多是铁盐和铝盐。混合后，加入碱使 pH 值升高，直到形成沉淀物。从溶液中分离该沉淀物并洗涤。然后干燥洗涤过的沉淀物并且适当时可进行煅烧。干燥前，还可以使洗涤过的沉淀物再悬浮，然后喷雾干燥。在大约 450°C 下煅烧喷雾干燥过的产物，直到残留水含量约为 0.5~2 重量%。由于该制备方法复杂，需要强稀释溶液，以及排放水中盐含量高，并且进行喷雾干燥和煅烧所消耗的能量也大，因此这种合成漂白土很昂贵，迄今还没有广泛使用。

为去除粘液而使用的基于硅酸凝胶的吸附剂是从纯的水玻璃溶液沉积而制得的。此时还会形成必须以高成本进行无盐洗涤的沉淀物。在沉积时得到的硅胶还必须通过喷雾干燥法和煅烧法而转化为稳定、多表面(oberflächeureiche)且多孔的硅酸盐。在专利 EP 185182、EP 234221、EP 361622 和 EP 389057 中描述了这种硅胶的制备和用途。

目前为了漂白主要使用由蒙脱石制得的漂白土。蒙脱石是具有较小多孔率和表面的层状铝硅酸盐。为了得到高活性漂白土，需要纯化生粘土，使其悬浮在强无机酸中，并在升高的温度下浸滤。在该处理过程中会溶出矿物组分，从而产生大量含盐废水，必须将之清除。根据所用生粘土的质量，可以得到这样的漂白土，即其大多可以广泛用于精制不同的油，例如菜籽油、亚麻油或向日葵油，并且可获得至少足够的漂白作用。为了得到特别高活性的体系，不但所使用的生粘土而且活化方法都必须适于待漂白的油。在用酸浸滤生粘土时以及在洗涤经浸滤的生粘土时产生的废水，由于其铝离子含量高，因此例如可以用作沉积助剂。不过在洗涤时洗涤溶液中的铝离子含量会迅速下降，从而使得该洗涤废水不再能被处理成可出售的产品并因此而必须清除。为此，借助石灰乳沉淀该洗涤溶液中含有的铝离子和铁离子。然后必须按照现行规定将残留下来的水溶性盐清除。

为了解决清除废水的问题开发了活化方法，该方法中不产生废水。在 US 5008226 中描述了一种这样的方法，其中，通过喷洒高至 10 重量%的硫酸而使具有较高坡缕石含量的天然生粘土活化。洗涤步骤可以完全放弃，这样就不会形成酸性废水。该方法的缺点在于，只有很特定的生粘土可以使用该活化方法，并且由此得到的产物必须分别非常精确地与应用目的相适应，亦即通常具有很

小的漂白活性，以可以用于漂白不同的油。

特别是当要在一次操作中处理不同的油，并且各批料量不会很大使得经特别调整后的漂白土的储存在经济上完全合理时，则可动用使用范围实际上更为宽泛的高活性漂白土。因此，通过用强酸浸滤来制备高活性漂白土还具有重大意义。因此目前还总是存在着废水问题。

为了处理来自漂白土生产的废水，如上所述的酸性溶液多数要被中和，并沉淀出其中含有的金属盐离子。

在 DE 2036819 中描述了一种制备硅酸盐吸附剂和干燥剂的方法。从具有二价和/或三价阳离子的盐的溶液，借助碱金属硅酸盐水溶液制得均匀的沉淀产物。该盐溶液含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和/或  $\text{Fe}^{3+}$  的阳离子。该碱金属硅酸盐溶液是钠或钾水玻璃溶液，优选以 0.6~1.4 摩尔浓度使用。随后通过洗涤该沉淀产物而尽可能除去碱金属离子，并在不高于 130℃ 的温度下进行干燥。

在 EP 938375 中，例如在制备漂白土时产生的一种含盐溶液，通过用水玻璃沉淀而可转化成一种合成漂白土产品。不过通过使用水玻璃，由于形成凝胶，而使该工艺过程成本很高，并且只可以在稀溶液中实施。在该方法中还要求喷雾干燥以及煅烧，以便得到活性漂白体系。

在 WO 95/11199 中描述了通过用碱沉积和分离由此形成的固体来处理生产漂白土时产生的酸性废水的方法。使用镁盐作为碱，优选碳酸镁。在此得到的滤饼随后通过用稀硫酸处理而溶解，这样形成一种可以在废水处理中作为沉积助剂使用的产物。

在 DE 4306663 中描述了一种环境友好的利用酸性废水的方法，从而得到一种吸附剂。为此，使从生产漂白土产生的酸性废水与碱金属水玻璃溶液反应，所得的沉淀物与水相分离并任选进行纯化和干燥。得到的吸附剂可以用于漂白油或从油特别是食用油中除去肥皂、磷脂和重金属。

最后，DE 2100627 公开了一种使各种废料固化的方法。其中，在用碱金属硅酸盐水溶液破坏一定比例的固体后该废料被处理成为粘结剂。用机械方法破坏固体。该废料与碱金属硅酸盐水溶液与硅酸盐硬化剂以这样的量进行混合，使得通过反应，两种添加剂形成一种化学和物理稳定的并且在水中实际上不溶的固体产品。在固化前可以将该废料以液态例如输送到地面上，在地面上存放时出现固化。

概括而言，发现由于其消耗较大的制备过程因而导致成本较高，所以只有在选定情况下才能大规模使用合成吸附剂作为去除粘液助剂或作为漂白土。尽管在制备时会产生大量的废水，但如今仍然优选使用基于蒙脱石矿物的漂白土。在制备漂白土时避免形成废水的方法，或者处理所产生的废水的方法并不能形成那些具有与高活性漂白土相当的活性、或者其类似于那些合成漂白土而通过高成本并且昂贵地制得的产物。

清除含有大量金属离子的大量酸性废水的问题，不仅在制备高活性漂白土时会出现，而且通常在用强酸浸滤矿物时也会出现。与此相当的困难例如还存在于其中需要借助硫酸浸滤矿物的制备二氧化钛的过程中。

因此，本发明的目的在于提供一种处理酸性悬浮液的方法，以便一方面得到可以引入经济循环过程中的有价值的产物，以及另一方面可以得到能廉价而简便清除、特别是具有尽可能少的盐含量的废水。

该目的是通过一种具有权利要求 1 特征的方法实现的。本发明方法有利的改进方案是从属权利要求的内容。

在本发明方法中，为了处理含有至少一种固体的酸性悬浮液，首先将含有至少一种固体的且其 pH 值通常小于 5、优选小于 3、特别是小于 1 的酸性悬浮液与碱金属硅酸盐溶液混合，从而将 pH 值调节为大于 4 左右，优选大于 5 左右，特别优选大于 6 左右，以便形成含有碱金属硅酸盐和至少一种固体的沉淀物。沉淀物的形成通常在 pH8 和 pH6 之间进行。从其开始的碱金属硅酸盐溶液的 pH 值通常大于 10，特别是大于 12。

按照一种特别优选的本发明实施方式，首先加入该碱金属硅酸盐溶液，然后加入或滴加含有至少一种固体的酸性悬浮液。优选该混合在较高温度，特别是在 70°C 以上进行。例如可以从加热的、含有至少一种固体的酸性悬浮液和/或加热的碱金属硅酸盐溶液开始。

按照一种优选的本发明实施方式，上述混合物，优选在老化步骤或稳定化步骤后，通过加入酸而进一步酸化为 pH 值小于 4，特别是小于 3。该老化步骤或稳定化步骤用来稳定化所形成的沉淀物，其中，搅拌或静置该混合物一段时间，优选至少 1 小时，例如 1 到 2 小时。优选在老化步骤或稳定化步骤期间，保持温度高于 70°C。例如，根据权利要求 1(a)，该混合物还可以沸腾。沉积后，将含有碱金属硅酸盐和固体的沉淀物分离出来，任选进行洗涤、干燥和研磨。

该沉淀物也是一种半合成产物，因为，一方面其具有一部分源自悬浮液中所含的固体，另一方面具有一部分源自沉积的硅酸和任选的在悬浮液中含有的溶解的离子。亦即后者形成“合成的”部分，而第一部分则源自任选的天然来源，例如天然粘土。不过该固体必须不是天然来源的。还可以在前置的合成步骤中形成该固体。

采用本发明方法能得到可以很好过滤的沉淀物，这样，在分离沉淀物或洗掉例如碱金属离子的过程中就不会存在如一般在处理凝胶时会出现的那些困难。该沉淀物具有大的多孔率和大比表面积，这样通过简单干燥可以得到具有高漂白作用的吸附剂，而不必为此煅烧该沉淀物。这意味着节省了大量能量，从而降低了成本。此外，在实施该方法时产生盐含量较少的废水，使得其清除相当容易。由于其酸含量较少，所以该悬浮液或废水的腐蚀性也相当小。

本发明方法适合处理任何酸性悬浮液。这样的酸性悬浮液产生于在工业工艺中，例如在用酸浸滤矿物时。这种工业工艺的实例是二氧化钛生产或漂白土生产。这里用强酸，多数是硫酸或盐酸洗选矿物，从而产生大量酸性废水。

含有至少一种固体的酸性悬浮液可以理解为至少一种固体在溶剂（多数是水）中悬浮体，其具有酸性 pH 值，优选 pH 值小于 3，特别优选小于 1。优选通过加入酸来调节 pH 值。原则上，对酸和固体的选择没有限制。

将含有至少一种固体的酸性悬浮液与碱金属硅酸盐水溶液混合。如上所述，该碱金属硅酸盐溶液是强碱性的，这样，通过加入含有固体的悬浮液可以至少部分中和该悬浮液中含有的酸。作为碱金属硅酸盐溶液，通常使用水玻璃，尤其可以使用钠水玻璃和/或钾水玻璃。优选以稀释形式使用该碱金属硅酸盐溶液，以便实现均匀沉积。优选该碱金属硅酸盐溶液的固体含量至少约为 2 重量%，特别优选至少约为 5 重量%。混合该含有至少一种固体的酸性悬浮液和该碱金属硅酸盐溶液，使得该混合物的 pH 值大于 4 左右，优选大于 5 左右，特别是大于 6 左右。为此还可以任选加入一种酸或一种碱液。优选该混合物的 pH 值不超过 pH 8，特别是不超过 pH 10。按照一种优选实施方式，还可以向该碱金属硅酸盐溶液中加入含有至少一种固体的酸性悬浮液，直到该混合物的 pH 值大于 4 左右，特别是大于 5 左右，特别优选大于 6 左右。

形成含有碱金属硅酸盐和固体的沉淀物后，按照一种有利的本发明实施方式，通过加入酸而再次酸化该混合物，即，使 pH 值进一步降低，直到小于 4，

优选小于3。为此可以使用任意的酸。诸如硫酸、盐酸或硝酸等无机酸是特别合适的。令人惊讶地发现，酸化使任选在后续生产步骤中进行的洗涤沉淀物过程变得容易。此外还出人意料地表明，重新酸化对产物性质有正面作用，特别是在产物的漂白活性和去除粘液活性方面。

按照一种有利的实施方式，在较高温度，特别是在70℃以上温度进行沉积。这还可以通过使用具有该至少一种固体的热起始悬浮液或热碱金属硅酸盐溶液进行。重新酸化后，优选加热该混合物。优选保持该悬浮液的温度在70℃以上。特别优选进行该部分反应，以使悬浮液被加热至沸。加热酸化的混合物的时间取决于批料的大小以及悬浮液中成分的浓度。技术人员通过取样易于确定合适的时间。通常加热酸化的混合物至少2小时。对于工业应用而言，多数反应时间选择在大于3小时的范围内。

以技术人员熟悉的方式分离该含有碱金属硅酸盐和固体的沉淀物。通常通过过滤进行。不过同样还可以使用其他分离方法，例如通过沉淀作用或者通过离心进行分离。由于本发明方法形成的沉淀物是细粒状的，即与以上描述的方法相反，没有形成凝胶，所以可以用相对很短的时间过滤。在本发明方法中可以省略喷雾干燥，例如在现有技术已知的处理废水或者制备人造硅酸盐的方法中要求进行的喷雾干燥。不过并不排除进行喷雾干燥。然后以常规方式再处理该滤饼，例如洗涤和干燥。多数情况下干燥到水含量小于40重量%，特别优选小于30重量%。干燥过的滤饼随后可以在常规装置中研磨至希望的粒度。

该含有至少一种固体的酸性悬浮液优选包含至少为2价的溶解形式的金属离子。该金属离子例如在用强酸浸滤矿物时会进入溶液中。该金属离子通过与碱金属硅酸盐反应而沉淀，从而从溶液中除去。在该悬浮液中含有的固体颗粒可能会起到如结晶晶核一样的作用，由此而得到细分散的、可过滤的沉淀物。可以在该悬浮液水相中含有的二价离子和三价离子例如是 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和/或 $\text{Fe}^{3+}$ 。该二价离子和/或三价离子的浓度取决于悬浮液的制备方法，例如取决于时间和用酸浸滤粘土的条件。该二价离子和/或三价离子的浓度例如可相应于0.3~1.0摩尔浓度的溶液。在该悬浮液水相中含有的阴离子取决于为洗选矿物或酸化悬浮液所用的酸的种类。例如硫酸根离子可考虑作为阴离子。不过还可以含有其他阴离子，例如硝酸根离子或氯化物离子，特别是当洗选矿物使用硝酸或盐酸时。

还可以使用由不同的含有至少一种固体的悬浮液形成的混合物，或者将固体加入酸性溶液中，以便得到含有至少一种固体的悬浮液。

特别是在制备漂白土时，会形成具有至少 2 价的铁离子和/或铝离子的金属离子，其在用强酸浸滤时可从生粘土中溶出。

选择该含有至少一种固体的酸性悬浮液的固体含量，使得可以毫无问题地处理该悬浮液，亦即例如可以进行搅拌或泵送。因此，优选该悬浮液的粘度不太高。如果使用能泡涨的矿物，例如钠膨润土，则该酸性悬浮液的固体含量可选择得非常低，而当使用不能泡涨的矿物时，固体含量可以选择较高。水含量优选尽可能小，以便使废水量少。优选该含有至少一种固体的酸性悬浮液具有至少 10 重量%的固体含量。特别是在使用不能泡涨的固体时，固体含量多数情况下要大于 20 重量%，特别是大于 30 重量%左右。

含有至少一种固体的酸性悬浮液中的酸含量多数情况下由产生该含有至少一种固体的酸性悬浮液的过程得出，例如在浸滤矿物时。选择较高的酸量，使得浸滤结束后还存在足够的酸量，以实现水玻璃的沉积。如果在加入碱金属硅酸盐溶液之前悬浮液的酸含量太小，则可以加入相应的酸量。在加入碱金属硅酸盐之前，该含有至少一种固体的酸性悬浮液的酸含量优选至少为该悬浮液重量的 2.5 重量%左右。

该含有至少一种固体的酸性悬浮液的酸含量优选由盐酸和/或硫酸构成。这些酸在工业工艺中是常见的。但是该含有至少一种固体的酸性悬浮液也可以含有其他无机酸或有机酸。合适的酸的另一实例是硝酸。有机酸的实例是柠檬酸。

本发明方法特别适合处理例如在制备高活性漂白土时产生的悬浮液。该含有至少一种固体的酸性悬浮液是通过用(强)酸浸滤生粘土得到的。可以例如在制备高活性漂白土时常用的已知方式浸滤生粘土。作为生粘土同样可以使用例如通常用于制备高活性漂白土的矿物。可以使用技术人员熟悉的所有天然活性和非天然活性的生粘土，特别是蛇纹石-、高岭石-和滑石-叶蜡石族的二八面体和三八面体的层状硅酸盐，绿土，蛭石，伊利石和绿泥石以及海泡石-坡缕石类的，例如蒙脱石、囊脱石、滑石粉和蛭石或锂蒙脱石、贝得石、坡缕石以及互生矿(混合层矿物)。自然还可以使用两种或更多种上述材料的混合物。为了浸滤生粘土，主要使用硫酸或盐酸。

为了实现尽可能均匀的沉积，有利地在搅拌下混合该含有至少一种固体的

酸性悬浮液与碱金属硅酸盐溶液或者含有至少一种碱金属硅酸盐的溶液。在优选向碱金属硅酸盐溶液中加入含有至少一种固体的酸性悬浮液时，优选选择酸性悬浮液的加入速度，使得在加入酸性悬浮液过程中，混合物的温度不降到 70℃ 以下。另一方面，有利地最高以这样的速度加入该酸性悬浮液，即使得可以确保带走中和时形成的反应热。

该碱金属硅酸盐溶液优选是钠水玻璃溶液或钾水玻璃溶液，优选以 3~8% 浓度使用。该水玻璃的  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  摩尔比优选为  $>2.0$ ，其中 M 是碱金属，特别是钾和/或钠。

通过混合含有至少一种固体的酸性悬浮液与碱金属硅酸盐溶液，可以诱导硅酸的缩合。在沉积后加入酸时，选择酸量，使得其优选为沉积后固体含量的至少 5 重量%，特别优选至少 10 重量%。

分离后可以洗涤该沉淀物，优选洗至沉淀物或洗涤水中不再含有可溶的碱金属。随后干燥该沉淀物，优选调节水分含量小于 15 重量%。在常用装置中进行干燥，干燥所用的温度优选不高于 130℃。不过有些情况下还可以在较高温度进行干燥。

用本发明方法得到的沉淀物（漂白土产物）在简单干燥后（亦即未煅烧）表现出漂白活性，该活性相当于或者甚至超过最高活性的漂白土体系（High Performance Bleaching Earth = HPBE）。因此多数情况下不再煅烧该沉淀物。个别情况下可以煅烧，以便例如提高该沉淀物的活性。

根据一种有利的本发明实施方式，可以通过进一步酸活化而将这样制得的漂白土产物处理为高效去除粘液剂。已经表明，通过额外的酸活化可以进一步提高吸附效率。为此该沉淀物优选涂有少量无机酸或有机酸。该酸量以干燥的沉淀物计并取决于所用的酸，优选为约 2~20 重量%，特别优选为 3~15 重量%。合适的酸例如是硫酸、磷酸或柠檬酸。可以这样涂覆，即使得该酸以水溶液被喷涂到沉淀物上。随后任选重新干燥以此方式活化的沉淀物，然后研磨，以便得到所希望粒度的粉末。

根据一种特别优选实施方式，用固体有机酸对分离并干燥的沉淀物进行酸活化。为此，使该沉淀物与固体有机酸尽可能紧密混合。可以通过使粉末状干燥的沉淀物与粉末状固体有机酸混合来实现活化。混合后所得产物直接即可使用。在干燥条件下可以储存几个月。还可通过将固体有机酸与干燥的沉淀物一

起进行研磨来实现混合。在该方法实施方式中，得到很均匀的混合。作为固体有机酸优选使用至少二元的有机酸，亦即例如具有至少两个羧基。这样的羧酸在标准条件，即在室温和标准压力下通常以固体形式存在。特别合适的酸是草酸和柠檬酸。但选择并非仅限于所述羧酸。合适的例如还有酒石酸、琥珀酸、丙二酸或苹果酸。不过，草酸和柠檬酸的特点是易于得到而且可以大量提供，这在经济上是有利的。特别是柠檬酸用于食物是不用担心的，这特别是在精制食用油和脂肪时有意义。用酸，优选有机酸额外活化的沉淀物还可以作为漂白土使用，特别是用于使油和脂肪脱色。

采用本发明方法得到的沉淀物具有高吸附能力，特别是在精制植物性和动物性油和脂肪时。因此本发明的主题还在于可用上述方法得到的吸附剂。例如在制备高活性漂白土时用强酸浸滤生粘土而产生的悬浮液的本发明应用中，根据本发明得到的吸附剂的孔体积优选大于 0.4 ml/g，优选大于 0.5 ml/g，比表面大于 250m<sup>2</sup>/g，特别是约为 300~600m<sup>2</sup>/g，阳离子交换能力(CEC)大于约 20meq/100g。

此外，本发明的主题还在于这种吸附剂作为漂白土的用途，特别是用于精制植物性和动物性油和脂肪，以及该吸附剂，任选在额外供给了酸后，作为用于去除油和脂肪的粘液的去除粘液助剂的用途。

以下借助实施例详细解释本发明。

如果在实施例中涉及到典型的漂白土粒度，则将其理解为这样的粒度，即在网孔宽度为 63 μm 的筛上干燥筛渣量为 20~40 重量%，并且在网孔宽度为 25 μm 的筛上的干燥筛渣量为 50~65 重量%。

## 实施例

### 分析方法说明

#### 1. 表面积/孔体积

表面积在 Micromeritics 公司的型号 ASAP 2010 的全自动氮气孔率计上，根据 DIN 66131 进行。用 BJH 方法计算孔体积(B. P Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373)。

#### 2. 孔体积

按照 CC1<sub>4</sub> 方法确定孔体积(H. A. Benesi, R. V. Bonnar, C. F. Lee, Anal. Chem. 27 (1955) 1963 页)。为了计算孔体积，通过混合 CC1<sub>4</sub> 与石蜡来调节特

定的  $\text{CCl}_4$  蒸气分压。

### 3. 油-分析:

按照 AOCS Cc 13b-45 测定油中色值 (Lovibond-色值)。按照 AOCS Cc 13d-55 测定 Chlorophyll A。使用分析方法 AOCS Cd 12b-92 测试油的氧化稳定性 (AOM: Active Oxygen Method)。按照 AOCS Cc 17-95 测定油中皂含量。AOCS Cd 8-53 用来测定过氧化物数。通过 ICP 分析测定油的金属和磷含量。

### 4. 水含量:

使用方法 DIN/ISO-787/2 计算  $105^\circ\text{C}$  时产物的水含量。

### 5. 元素分析

该分析基于矿物的或相应的半合成漂白土产物的全部洗选物。在使固体进入溶液后, 用特定分析方法, 例如 ICP 光谱, 分析并量化各成分。

### 6. 阳离子交换能力

为了测定阳离子交换能力 (CEC), 在  $150^\circ\text{C}$  干燥待研究的层状硅酸盐 2 小时。之后将干燥的材料与过量的  $2\text{N NH}_4\text{Cl}$  水溶液在回流下反应 1 小时。在室温下静置 16 小时后进行过滤, 洗涤、干燥并研磨该滤饼, 并通过氮气测量 (Leco 公司的 CHN 分析仪) 计算层状硅酸盐中  $\text{NH}_4$  含量。通过 ICP 光谱测定滤液中交换的金属离子的含量和种类。

### 制备实施例

#### 1. 制备半合成的中和的漂白土 (SSN)

合成前制备 5 重量%的水玻璃溶液。为此用 8.69 升水稀释 1.084kg  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液 (489g 干重)。这里使用的水玻璃溶液的  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比为 2.6 并含有 45.1 重量%固体。该水玻璃的组成如下: 23.9 重量%  $\text{SiO}_2$ , 9.19 重量%  $\text{Na}_2\text{O}$ 。

向该稀释的水玻璃溶液中加入 1,700kg 来自典型漂白土生产过程的热活化悬浮液。通过用 45 重量%硫酸 (以生粘土的固体计) 煮含蒙脱石的生粘土 8 小时, 制得该悬浮液, 其固体含量为 30 重量%。在适度搅拌下合并水玻璃和活化浆液一段时间, 直到 pH 值达到 6。此时需注意, 在中和期间温度不降至  $70^\circ\text{C}$  以下。所得的混合物中加入 10 重量%浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (以被中和的溶液的固体计), 并在沸点温度加热 2 小时。从而使 pH 值达到约 2.5。随后通过过滤分离所得的混合物, 并用总量为 7.78 升水洗涤过滤物。将这样得到的固体预干燥到约 30 重量%, 并在锤磨机中研磨到典型的漂白土粒度 ( $63\ \mu$  筛上的干燥筛渣量为 20-40 重量%)。随

后将该漂白土粉末干燥到水含量约为 10 重量%。该漂白土产物以下称作“SSN”。

该 SSN 的阳离子交换能力(CEC)为 41.2 meq/g。可交换的阳离子概括在表 Ia 中。SSN 元素分析概括在表 Ib 中。

表 Ia

“SSN”可交换的阳离子(meq/g)

Na	8.5
K	3.4
Ca	4.8
Mg	3.3
Fe	0.9
Al	2.4

表 Ib

“SSN 元素分析(重量%)

SiO <sub>2</sub>	79.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1
MgO	1.1
CaO	0.45
K <sub>2</sub> O	1.2
Na <sub>2</sub> O	0.90
TiO <sub>2</sub>	0.33
退火损失	6.8

### 2. 用磷酸涂覆 SSN(制备 SSP)

通过均匀喷洒,用 10 重量%磷酸(58 重量%)涂覆一份在实施例 1 中得到漂白土产物 SSN。这样制得的产物以下称为“SSP”。

### 3. 用硫酸涂覆 SSN(制备 SSS)

类似于制备实施例 2,制备漂白土产物“SSS”,其中通过喷洒,用 3 重量%硫酸(84.2 重量%)涂覆实施例 1 中得到的漂白土产物 SSN。

### 4. 混合 SSN 与柠檬酸(制备 SSC)

以典型的漂白土粒度, 向实施例 1 得到的漂白土产物 SSN 中加入 6.4 重量% 柠檬酸(柠檬酸脱水物)。在封闭的玻璃容器中通过有力振动将该两种固体均匀地相互混合。

表 II

漂白土产物的产物分析并与购得产品的比较

产物	BET m <sup>2</sup> /g	孔体积 ml/g
SSN	370	0.685
SSP	276	0.579
SSS	362	0.671
SSC	366	0.676
Tonsil <sup>®</sup> Supreme126 FF	301	0.504
TriSyl <sup>®</sup> 3000	441	1.275
Sorbamol <sup>®</sup> 420 FF	129	0.209

表 II 中提及的产品 Tonsil<sup>®</sup> Supreme126 FF、Sorbamol<sup>®</sup> 420 FF (两者均为 Fa. Süd-Chemie de Mexico) 和 TriSyl<sup>®</sup> 3000 (Fa. W. R. Grace) 是市售购得的漂白土或吸附剂的典型代表。Tonsil<sup>®</sup> Supreme 126 FF 是基于蒙脱石的高活性漂白土 (HPBE, "High Performance Bleaching Earth"); TriSyl<sup>®</sup> 3000 和 Sorbamol<sup>®</sup> 420 FF 是合成的去除粘液助剂。

#### 5. SSN 与传统漂白土产品的废水比较

在表 III 中分别列出了从制备 SSN 得到的废水量和溶于其中的盐浓度, 与按照目前常见方法基于蒙脱石制备漂白土的废水(用 45 重量%硫酸活化蒙脱石 8 小时)。

表 III  
废水量和盐含量

	SSN	基于蒙脱石的漂白土
每 kg 产物的废水体积(l)	2.5	2.0
废水中游离的 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	5.6	45
pH	2.3	1.1
废水的盐含量(g/l)	40	151
中和废水后的固体量(g/l)	15	192

尽管总废水体积略有增加,但在本发明方法中废水含有明显较少的溶解盐(40 相对 151g/l)。该废水具有较高的 pH 值和较少量的游离 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。因此该废水比按照现有技术的制备方法得到的废水的腐蚀性小。用石灰乳中和废水后,本发明方法只产生 15g/l 待清除的固体,而按照现有技术的方法产生 192g/l。

在本发明方法中,在类似工艺条件下,废水中产生明显更少的盐量。

#### 1. 用 SSN 漂白低芥酸菜子油

在 100℃真空下,使用在实施例 1 中得到的漂白土 SSN 对去除粘液的低芥酸菜子油漂白 30 分钟。为了漂白,向热油计量加入 0.4 重量%漂白土。引用市售的漂白土产品 Tonsil<sup>®</sup> Supreme 126 FF 和市售的硅胶产品 TriSyl<sup>®</sup> 3000 来比较现有技术的漂白效果。该漂白效果概括在表 IV 中。其中证明了 SSN 与基于蒙脱石的漂白土性能相当并且显示出了硅胶较小的漂白作用。

表 IV

#### 漂白低芥酸菜子油

产物	计量 (%)	Lovibond 色 (5 <sub>1/4</sub> " )	
		红	黄
SSN	0.8	5.3	70
Tonsil <sup>®</sup> Supreme 126 FF	0.8	5.4	70
TriSyl <sup>®</sup> 3000	0.8	3.2*	70*

\* 1"K ü vette

#### 2. 用本发明产物使大豆油去除粘液

在 70℃下,用表 V 给出的产品处理未精制的粗大豆油 20 分钟。该处理时

间后滤出固体，分析该油的皂含量和重金属含量。表 V 表明，本发明的产物比购得的产品能明显更好地除去皂类和重金属。

表 V  
使大豆油去除粘液

	过氧化物 (meq/kg)	皂 (ppm)	金属和磷 (ppm)				
			Cu	P	Ca	Fe	Mg
粗油	10.8	240	<0.05	8.20	2.50	<0.05	1.46
SSS	0	15.2	<0.05	4.10	0.40	<0.05	0.19
SSC	0	22.7	<0.05	4.60	0.52	<0.05	0.27
SSP	0	5	<0.05	4.00	0.37	<0.05	0.15
Sorbamol® 420 FF	0	44.5	<0.05	4.50	0.50	<0.05	0.25
TriSyl® 3000	0	29.7	<0.05	4.30	0.45	<0.05	0.23

### 3. 使大豆油去除粘液并漂白

在 70°C 下，用 0.025 重量%去除粘液剂预处理粗大豆油 20 分钟。接着加入 0.5 重量% Tonsil® Supreme 126 FF 型漂白土，在 115°C 下，在 60 mm/Hg 真空下，处理该油 30 分钟。滤掉吸附剂后得到漂白的油，接着在 270°C 下，在 2 mm/Hg 压力下除臭 120 分钟。表 VI 再次给出漂白的和除臭的油的分析结果。

实施例 3 的结果表明，本发明产物可特别高效地用于对粗油同时进行去除粘液和漂白处理。特别是与用目前已知的产品进行去除粘液/漂白相比，除臭的油的(氧化)稳定性具有部分地明显改善的性能值。