

20 JUL 1965

P - 29.621



CHF/JF, Serie 1198
Nº PV 982.465

315577

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años.

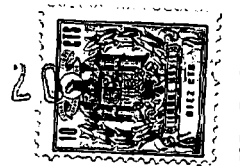
a nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, entidad
francesa, establecida en 75, Quai d'Orsay, Paris, Francia,
por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MORDENITA CRISTALINA
POR TRATAMIENTO HIDROTERMICO"

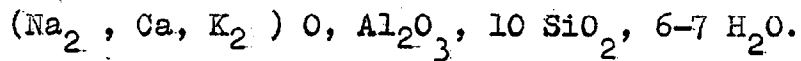
El presente invento se refiere a la preparación de mordenita cristalina, utilizable especialmente para la desecación de los gases y para la separación de las mezclas gaseosas por adsorción preferente.

5

Se sabe que la mordenita es un silicoaluminato cristalino de estructura perfectamente determinada, que, en la clasificación de los minerales, está indicada entre las zeolitas. Existe al estado natural en yacimientos raros.



Es uno de los silicatos zeolíticos más ricos en sílice.
La fórmula del producto natural se puede escribir:



5

La mordenita, como todas las zeolitas, pierde su agua de hidratación por calentamiento a 300-400°C, sin que se modifique la red cristalina. El producto anhidro obtenido que posee una gran afinidad para el agua, es muy eficaz para desecar los gases, pudiéndose renovar indefinidamente el ciclo hidratación-deshidratación sin alteración de la estructura.

10

Los trabajos de R.M. Barrer publicados en Transactions of the Faraday Society 1944, volumen 40, pag. 555, han mostrado que la mordenita poseía una red cristalina tri-dimensional robusta capaz de adsorber los gases, y que presentaba las características de un tamiz molecular.

15

W.M. Meier (Zeitschrift für Kristallographie, 1961, vol. 115, pag. 439-450), ha determinado la estructura de la mordenita natural.

20

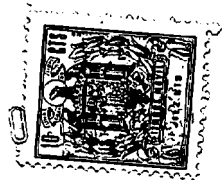
Las propiedades de tamizado molecular de la mordenita, según este autor, se pueden atribuir a un sistema de canales paralelos de 6,6^oÅ de diámetro interconectados, en una dirección perpendicular, por canales de pequeño diámetro, 2,8^oÅ. Defectos de apilamiento de la estructura reducen el diámetro efectivo de los canales intracristalinos a aproximadamente 4^oÅ.

25

La mordenita, igual que la mayor parte de las otras zeolitas, posee una gran afinidad para las moléculas gaseosas que presentan una cierta polaridad, tales como H₂S y

30

315577



NH_3 . De una manera general, adsorbe las moléculas gaseosas suficientemente pequeñas para penetrar en los canales de su estructura porosa, especialmente el CO_2 , el oxígeno, el metano y el etano. Rechaza las moléculas de mayor diámetro.

5

Una aplicación particularmente importante de la mordenita es la separación de la mezcla oxígeno-nitrogeno a la temperatura ordinaria según el procedimiento descrito en la patente francesa nº 1.223.261 del 21 de noviembre de 1957, a nombre de la solicitante. Según este mismo procedimiento, la mordenita se puede utilizar para la separación de la mezcla hidrógeno-nitrogeno que proviene de la craquización del amoníaco, para producir hidrógeno puro, así como de las mezclas de helio-nitrógeno y helio-metano, para producir helio puro a partir de gases naturales.

10

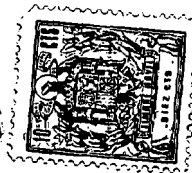
15

Por tratamiento hidrotermico de geles acuosos aluminio-silicatados, Barrer, Journal of the Chemical Society, 1948, volumen 2, pag. 2158, ha obtenido la mordenita sodica, en un margen de composición que se extiende desde Na_2O , Al_2O_3 , 8,1 SiO_2 , NH_2O hasta Na_2O , Al_2O_3 , 12,3 SiO_2 , NH_2O , definiéndose los productos de partida como un aluminato de sodio del tipo conocido bajo la marca comercial "Alfloc", con 92% de Al_2ONa , y una suspensión de ácido silicico que contiene vestigios de alcali. Según el modo operatorio descrito por este autor, la solución opalescente de aluminato de sodio es vertida en la suspensión de ácido silicico; la mezcla se vuelve opaca y tiende a gelificarse. Este gel acuoso es tratado bajo presión en autoclave. La mordenita estaba presente en los productos obtenidos pero juntamente con otras especies, cristalinas o no. Las condiciones preconizadas eran: una temperatura comprendida entre

20

25

30



265 y 295°C, y una relación de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima a 10, siendo la duración del tratamiento en autoclave de 1 a 2 días.

Se ha mostrado en la patente belga 646.840 del 21 de Abril de 1964 a nombre de la solicitante, que la mordenita no se podía obtener a partir de cualquier sílice coloidal.

Si se utiliza el procedimiento definido por Barrer con soles de sílice de diversas procedencias, la mayor parte de éstos no permiten obtener mordenita, incluso siguiendo rigurosamente el modo operatorio elaborado por este autor.

El procedimiento descrito en la patente anterior, que permite obtener de forma reproducible la mordenita, consiste en la utilización de un sol de sílice obtenido por desionización de un silicato alcalino por intercambio de iones sobre un intercambio de cationes bajo la forma de hidrógeno. El sol de sílice puede ser sometido a una concentración regulada que mantiene su estabilidad contra la tendencia a la gelificación, hasta una concentración penderal en sílice de 30% aproximadamente como máximo, antes de ser puesto en presencia de la solución de aluminato de sodio. El margen favorable de temperaturas es de 250 a 350°C y la composición es tal que la relación inicial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 12 a 13. La duración de la reacción es al menos de una hora, y el tratamiento hidrotermico se puede proseguir sin inconveniente hasta 24 horas.

Así, los únicos procedimientos actualmente conocidos utilizan como material principal un sol de sílice coloidal, concentrado o no, obtenido en condiciones operatorias bien determinadas.

315577



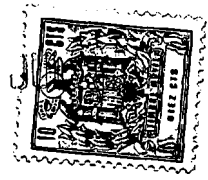
Se ha encontrado conforme al invento, un procedimiento industrial, simple y reproducible, de fabricación de la mordenita cristalina, que utiliza una nueva materia prima, menos costosa que el sol de sílice estabilizado, y de empleo más fácil. Este procedimiento está caracterizado por que se trata bajo presión una suspensión acuosa de un silicoaluminato alcalino amorfo de composición molar tal que la relación de la sílice al óxido de aluminio esté comprendida entre 9 y 13, preferentemente entre 10 y 12 y la relación del óxido alcalino al óxido de aluminio, esté comprendida entre 0,5 y 1,6, en presencia de un alcali, en cantidad tal que el pH inicial esté comprendido entre 11 y 13.

Por tratamiento hidrotermico bajo presión, el silicoaluminato amorfo según el invento, de composición próxima a la mordenita, experimenta una transformación en un producto de aspecto cristalino, constituido principalmente por mordenita, junto con una pequeña proporción de otras especies, especialmente la analcima y cuarzo.

El silicoaluminato amorfo que conviene para la realización del invento se puede obtener según uno u otro de los métodos siguientes.

Según el primer modo de realización, el silicoaluminato alcalino amorfo se prepara por precipitación entre una solución de silicato alcalino y una solución de una sal de aluminio de ácido mineral.

La reacción entre las soluciones de silicato alcalino y de la sal de aluminio conduce a la formación de un compuesto químico aluminio-silico-alcalino insoluble de naturaleza amorfa, que precipita, mientras que la sal de aluminio resulta transformada cuantitativamente en sal alcalina.



Existen en la bibliografía descripciones de preparación de productos de este tipo. La identificación de estos productos es bastante delicada, y no se dispone mas que del análisis químico para efectuarla. Mellor's, en "A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry"-volumen VI, pag. 567 cita un cierto número de preparaciones de alumino-silicatos. En particular, se conoce la de B. von Ammon: "Ueber einige Silikate der Alkalien und Erden", Colonia, 37, 1862 que añade una solución de vidrio soluble (silicato de sodio) a una solución acuosa de sulfato de aluminio.

En el presente invento se han descubierto las condiciones de obtención del silico-aluminato alcalino capaz de experimentar la transformación por vía hidrotermica en zeolita cristalizada identificada con la mordenita.

La composición del precipitado de silicoaluminato amorfo depende de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = R$, relación global de la mezcla de partida, y de la relación $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, del silicato empleado, de signando M a un metal alcalino, pero tambien de la naturaleza del silicato. El silicoaluminato amorfo utilizado en el procedimiento segun el invento no se puede obtener a partir de cualquier silicato.

El silicato alcalino se emplea preferentemente bajo forma de un silicato de sodio rico en silice, de composición tal que la relación de la silice al oxido de sodio esté comprendida entre 2 y 3,5, para obtener en el precipitado una relación silice/alumina al menos igual a 10,

La sal de aluminio se utiliza preferentemente bajo forma de una sal de ácido mineral, tal como el sulfato, cloruro, nitrato de aluminio o de un alumbre de aluminio.

315577



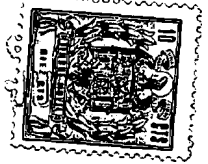
Las soluciones de sal de aluminio y de silicato alcalino son mezcladas a la temperatura ambiente, y el producto resultante, papilla acuosa del silicoaluminato formado, es sometido a una buena agitación, a medida que avanza el mezclado.

La reacción de las soluciones se puede efectuar por adición de una solución en la otra, o bien por mezcla simultánea en el recipiente de reacción. En este último caso, se tiene así en cualquier instante la relación correcta de los reactivos. Pero esto no es una condición decisiva, y se pueden obtener resultados satisfactorios efectuando el mezclado de los reactivos según la primera forma.

Según el segundo modo de realización del procedimiento de fabricación de mordenita cristalina conforme al invento, la preparación del silicoaluminato amorfo sometido al tratamiento hidrotérmico, se obtiene según un procedimiento conocido en sí consistente en una mezcla enérgica y una reacción conjunta con concentraciones muy débiles de soluciones acuosas diluidas de un silicato alcalino y de una sal de aluminio soluble en agua, en el caso de una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ al menos igual a 10.

Por tratamiento hidrotérmico bajo presión, en las condiciones determinadas del invento, este silicoaluminato amorfo, que tiene aproximadamente la misma composición química que la mordenita, experimenta una transformación en un producto de aspecto cristalino, constituido principalmente por mordenita junto con otras especies, especialmente analcima y cuarzo.

Humerosos ensayos efectuados sobre silicoaluminatos amorfos de composición química próxima a la de la mordenita, han permitido encontrar, precisar y delimitar los márgenes



20

nes de temperatura y de pH, así como la duración del tratamiento hidrotermico, favorables para la síntesis de la mordenita cristalina.

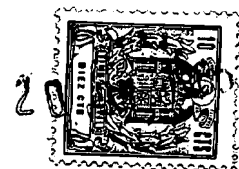
5 Los productos utilizados poseen una composición, tal que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, está comprendida entre 9 y 13, y la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de aproximadamente 0,5 a 1,6. El silicoaluminato alcalino es puesto en suspensión en agua, en presencia de una pequeña cantidad de alcali de tal manera que el pH inicial está comprendido entre 11 y 13. La papilla acuosa es llevada a un autoclave y es tratada a una temperatura superior a 200°C , bajo la presión de vapor de agua correspondiente.

10 La velocidad de formación de la mordenita es aumentada por una elevación del pH, con un límite superior de 13,3. Sin embargo, en la práctica conviene limitarse a un pH de 13, para obtener una mordenita pura. La duración de la reacción es de algunas horas, y es tanto más corta cuanto más elevada es la temperatura, pero sin embargo se debe operar a una temperatura inferior a la temperatura crítica del agua 20 375°C ; no pudiendo tener lugar la reacción más que en presencia de la fase acuosa líquida.

25 Después de tratamiento hidrotermico bajo presión, se controlan los productos de síntesis. Entre los criterios de calidad y de pureza, se han escogido el diagrama de difracción de Rayos X y la adsorción de los gases.

30 El valor de la adsorción traduce el grado de pureza del producto obtenido. La adsorción del nitrógeno, por ejemplo, a 20°C , 1013 milibares, tiene un valor bien determinado para una mordenita pura, ya que las otras especies presentes junto a la mordenita, tales como la analcima y el cuarzo,

315577



no adsorben el nitrógeno. La cantidad de oxígeno adsorbido varía en el mismo sentido que la del nitrógeno.

Las conclusiones de la adsorción del nitrógeno, del oxígeno y del argón no son válidas más que si se sabe operar con la especie cristalina mordenita. También, se efectúan el diagrama de Rayos X de los polvos para cada muestra, y se aplican las técnicas usuales de cálculo de las distancias de los planos reticulares, que permiten identificar las diferentes especies cristalinas presentes.

La composición de la mordenita se puede escribir como Al_2O_3 , 10SiO_2 , Na_2O , pero son posibles variaciones de composición en determinados límites sin que el diagrama de Rayos X de la muestra característica de la estructura se modifique. Para determinados productos, y según el modo de preparación, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha podido variar de 8,5 a 10,8 y la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8 a 1,4.

En general, las propiedades de adsorción son tanto mejores cuanto más se aproxima la composición a la composición tipo de la mordenita.

A partir de las mordenitas sintéticas sódicas preparadas según el invento por intercambio parcial o completo de los iones sodio, se obtienen mordenitas sintéticas intercambiadas por iones alcalinos, tales como el litio, o alcalinotérreos tales como el calcio, el bario y el magnesio, y por iones hidrógeno.

Por deshidratación de una de las mordenitas anteriores se obtienen fácilmente mordenitas sintéticas deshidratadas utilizables especialmente para la desecación de los gases y para la separación de las mezclas gaseosas por adsorción preferente.

315577



Se dan seguidamente algunos ejemplos de preparación de la mordenita cristalina, que ilustran el invento a título no limitativo.

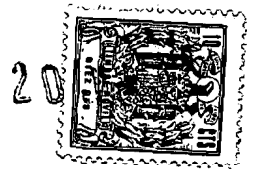
5 Ejemplo 1: La formación del silico-aluminato amorfo, materia prima de síntesis de la mordenita, se obtiene a partir de mezclas de composición tal que la relación global de la mezcla de partida $R = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sea al menos igual a 10.

10 Los productos de partida en estos ensayos son el sulfato de aluminio, de composición química: Al_2O_3 17,45%, SO_3 38%, cuya fórmula se puede escribir: $2,77 \text{SO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, 14,4 \text{H}_2\text{O}$, y el silicato de sodio técnico de 40-42° Baumé de densidad 1,39 a 20°C. El contenido del silicato de sodio en SiO_2 es de 27,6% y 9% de Na_2O en peso. La relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es de 3,2.

15 Las soluciones de sulfato de aluminio y de silicato de sodio son mezcladas a la temperatura ordinaria y la papilla acuosa del silicoaluminato formada es vigorosamente agitada, según avanza el mezclado. El precipitado formado es separado de la solución por filtración, o por escurrido con centrifuga, y es lavado. Además, no es necesario lavar hasta la desaparición completa del sulfato de sodio y determinados ensayos efectuados con muestras no lavadas han dado, por tratamiento hidrotérmico, mordenita. Por razones de facilidad operatoria, el precipitado es generalmente lavado y secado. El producto pulverulento resultante es puesto en suspensión en el agua, y el pH es ajustado por adición de una pequeña cantidad de sosa, a un valor comprendido entre 12 y 12,5.

30 En la tabla II, siguiente, se agrupan los resultados

315577

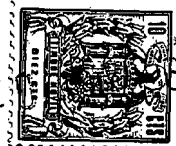


de ensayos efectuados a partir de silicato de sodio comercial de 40-42° Baumé, siendo la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$. El modo operatorio de obtención del silicoaluminato amorfo está designado por la letra "A", cuando la solución de silicato es vertida lentamente en la solución de sulfato de aluminio, y por la letra "B" en el caso de preparación por mezclado simultaneo de las dos soluciones, que permite obtener en cualquier instante de la operación la relación correcta de los reactivos. En este último caso, el recipiente en el que se vierten los dos reactivos puede contener una cierta cantidad de agua de dilución que facilita la dispersión del precipitado formado. No obstante, se han efectuado ciertas experiencias sin agua de dilución. La relación molecular global de partida $R = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, es decir de las dos soluciones, varia de 10 a 17,5.

El tratamiento hidrotérmico del precipitado amorfo se efectua en pequeños autoclaves, de acero inoxidable. Los autoclaves son colocados en un bloque de aluminio, que lleva 7 alojamientos de forma exactamente adaptada a la de los autoclaves. Una tapa gruesa, de aluminio, está destinada a completar la homogeneidad de la temperatura. El caldeo está asegurado por una resistencia bobinada alrededor del bloque cilindrico de aluminio. Unos pares colocados en orificios perforados en el bloque, controlan la temperatura y gobiernan la regulación. El conjunto está fuertemente calorifugado.

Cuando un autoclave, con su carga de producto, es colocado en el bloque de aluminio previamente puesto en regimen de temperatura constante, alcanza el equilibrio de temperatura despues de 20 minutos y es solamente a par

315577



tir de este momento en que se cuentan las duraciones de las experiencias.

5 Después de un tiempo dado, el autoclave es retirado del bloque de caldeo y es enfriado rápidamente bajo una corriente de agua fría. Por lo tanto no hay, prácticamente, duración suplementaria a añadir al tiempo de experiencia de temperatura constante.

10 Las condiciones del tratamiento hidrotérmico son idénticas para todas las experiencias. La duración del tratamiento es de 15 horas, a una temperatura de 300°C, que corresponde a una presión de 87 bares.

15 Al comienzo del ensayo, el precipitado amorfo es dispersado en agua destilada, y se determina el pH de la suspensión así preparada. Este pH es ajustado a ciertos valores determinados, añadiendo pequeñas cantidades de sosa pura.

20 La relación $R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ define la composición del silicoaluminato amorfo sometido al tratamiento hidrotérmico, mientras que R_2 designa la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el producto final, es decir la mordenita cristalina obtenida por síntesis.

25 Para cada experiencia se da el resultado del examen con Rayos X: la letra M sola corresponde a una mordenita sensiblemente pura, y las letras An a la presencia de analcima.

30 El diagrama de polvos se ha efectuado utilizando la radiación del cobre K. Las distancias interplanarias están dadas en la tabla I siguiente; así como las intensidades relativas I/I_0 refiriéndose a la raya más intensa (columna IV de la tabla).

315577



Las columnas I y II indican las distancias interplanarias determinadas para una mordenita natural y una mordenita sintética por R.M.Barrer, en el artículo de Journal of the Chemical Society, 1948, volumen 2, pag. 2158. Las intensidades son apreciadas visualmente. Las letras v.s. corresponden a una intensidad muy fuerte, a =fuerte, m.s.= media y mw = un poco débil.

En la columna III figuran los datos de la mordenita (ptilolita) de la ficha A.S.T.M. (American Society for Testing Materials) 6-0239 establecida en 1954. Las intensidades relativas son apreciadas visualmente y están indicadas por un número que no es más que una cota estimada y no medida.

La columna IV, dá las características de la mordenita sensiblemente pura preparada según el invento y representada por la letra M.

315577



TABLA I

I Mordenita natural		II Nordenita sin tética sodica		III Mordenita, Fi cha ASTM pti- lolita		IV	
d (Å)		d (Å)		d (Å)		d (Å)	1/10
13,5	s	13,4	ms	13,7	50	<u>13,53</u>	40
8,66	s	8,85	ms	9,10	90	<u>10,24</u> <u>9,06</u>	50
6,54	s	6,49	ms	6,61	90	<u>6,57</u>	55
				6,38	40	<u>6,39</u>	
				6,10	50	<u>6,08</u>	
5,72	m	5,66	mw	5,79	50	<u>5,80</u>	15
				5,03	10	<u>5,05</u>	
				4,87	20	<u>4,83</u>	
4,50	s	4,50	ms	4,53	80	<u>4,52</u>	25
				4,14	30	<u>4,15</u>	
3,99	s	3,98	vs	4,00	90	<u>4,00</u>	60
				3,84	60	<u>3,84</u>	
				3,76	20	<u>3,76</u>	
				3,62	10	<u>3,53</u>	
				3,56	10		
3,40	s	3,42	vs	3,48	100	<u>3,47</u>	100
				3,39	90	<u>3,39</u>	
				3,31	10	<u>3,29</u>	
				3,22	100	<u>3,22</u>	
3,15	s	3,15	s			<u>3,16</u>	

315577



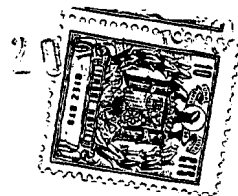
La lectura de esta tabla pone en evidencia la buena coincidencia existente entre la sucesión de las rayas -en posición y en intensidad- de los productos obtenidos según el invento y de los productos naturales o sintéticos citados con referencia a las columnas I, II y III, y confirma la identificación de los compuestos sintetizados de la columna IV. Las pequeñas separaciones entre los valores de las distancias interplanarias no ponen de ninguna manera en duda la estructura cristalina, ni la identidad de la mordenita, y son debidas al origen diferente de las muestras y especialmente a pequeñas variaciones de la composición química.

Para los exámenes de control de los productos sintetizados se limita, lo más frecuentemente, al examen de las 7 rayas principales, cuya sucesión es perfectamente característica de la mordenita.

Se dan igualmente las cantidades de nitrógeno y de oxígeno adsorbidas. Los valores de la adsorción son los resultados de ensayos efectuados a 20°C bajo una presión de 1013 milibares, expresados en cm³ en las condiciones normales de temperatura y de presión (T.P.N.) por gr de producto anhidro.

Existe una buena correlación entre los resultados del estudio con Rayos X y la adsorción del nitrógeno y del oxígeno.

En efecto, las únicas impurezas encontradas en el curso de estos ensayos son la analcima, los silicatos amorfos y el cuarzo, en muy pequeña cantidad. Estas sustancias no adsorben el nitrógeno. La cantidad adsorbida está pues ligada directamente a la cantidad de mordenita presente. Cuan



do la mordenita es sensiblemente pura, la cantidad de nitrógeno adsorbida es de 17 a 18 cm³ (T.P.N.) por g. de mordenita pura ahidra.

5 La figura 1 del dibujo anejo, en la que se ha puesto en abscisas la presión en milibares, designada por la letra P, y en ordenadas el volumen de gas adsorbido en cm³ T.P.N./g., designado por la letra V, representa la isoterma a 20°C de adsorción del nitrógeno (curva I), y del oxígeno (curva II).

10 La adsorción de otros gases tales como el oxígeno, y a otras temperaturas está también bien definida. La figura 2, del dibujo anejo, en la que las letras P,V llevadas a abscisas y ordenadas, tienen las mismas significaciones que precedentemente, representa la isoterma a - 183°C de adsorción del oxígeno (curva I) para la mordenita cristalina pura, y para el silicoaluminato amorfo (curva II).

15

315577



TABLA II

Relacion Global de la mezcla de partida R = SiO₂/Al₂O₃

	1	2	3	4	5	6	7
Relacion Global de la mezcla de partida R = SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10	10	10	10	12	16,5	17,5
Silicato de sodio (cantidad de agua) (moles SiO ₂ /1)	218 163 3	109 170 2	43,6 270 0,66	109 170 2	653 2530 1	150 0 6,4	450 0 6,4
Sulfato de aluminio (cantidad de agua) (moles Al ₂ O ₃ /1)	56,4 100 1	28,2 100 0,5	11,35 100 0,2	28,2 100 0,5	175 3000 0,1	23,6 120 0,35	70 200 0,62
Modo operatorio	B	B	A	A	B	A	B
Agua de dilucion (litro)	1	0,4	0	0	0	0	1
Composicion del precipitado amorfo (R ₁ =SiO ₂ /Al ₂ O ₃) (Na ₂ O/Al ₂ O ₃)	9,9	10	9,2	9	10,4	12	13,5
Composicion del producto final (R ₂ =SiO ₂ /Al ₂ O ₃) (Na ₂ O/Al ₂ O ₃)	10,1	11	12,7	12,7	10,1	11	12,7
Adsorcion a 20°C bajo 1 bar en cm ³ /T.P.H.	15	5,2	18,4	16,5	5,2	6,4	5,9
Rayos X	M + un poco de An	M + un poco de An	Rayas difusas de M	Poco de M + amorfo	M + un poco de An	M	M

Tratamiento hidrotérmico del precipitado amorfo

Mercle inicial (peso de precipitado g. agua) (pH de la suspension) (NaOH añadido) (pH despues de la adición de NaOH)	5 25 4,5 1,3	20 100 7 0,9	10,9 40 0,7	10 50 7 0,7	10 50 11 0,6	10 50 11 0,3	10 50 10 0,4
Composicion del producto final (R ₂ =SiO ₂ /Al ₂ O ₃) (Na ₂ O/Al ₂ O ₃)	8,37	8,2	8,5	9,1	0,74	0,77	0,85

Adsorcion a 20°C bajo 1 bar en cm³/T.P.H.

Adsorcion a 20°C bajo 1 bar en cm ³ /T.P.H.	15,6	17,4	8,4	3,9	15	18,4	16,5
Rayos X	M + un poco de An	M + un poco de An	Rayas difusas de M	Poco de M + amorfo	M + un poco de An	M	M

315577

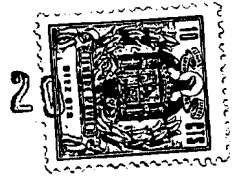
315577



De la lectura de la tabla anterior, se desprende que para una relación de la mezcla de partida R de 10, se comprueba que el mejor resultado se obtiene cuando la formación del precipitado se efectúa según el modo operatorio "mezcla simultánea": resultados de las columnas 1 y 2. La relación $R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es entonces próxima a la relación R de la mezcla de partida, 10. Cuando el silicato de sodio es vertido en el sulfato de aluminio, hay una cierta pérdida en sílice. La relación $R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el precipitado es inferior a 10 (columnas 3 y 4) y el tratamiento hidrotermico proporciona un producto que contiene mordenita incompletamente cristalizada. En efecto, la composición global del precipitado amorfo no es el criterio absoluto de previsión de una buena síntesis de mordenita cristalina. En efecto, unos precipitados de relación $R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próximos a 10 pueden contener una proporción variable de sílice coagulada, no combinada, que entraña un déficit de sílice realmente combinada en el precipitado de silico-aluminato, y conduce finalmente después del tratamiento hidrotermico, a una mordenita de mala calidad.

Cuando la relación de la mezcla de partida $R = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es superior a 10, se obtiene regularmente un silico-aluminato precipitado de composición conveniente, esto cualquiera que sea el modo operatorio de formación del precipitado. La relación $R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el precipitado es al menos igual a 10, y se obtiene por tratamiento hidrotermico una mordenita de buena calidad: columnas 5, 6 y 7.

Es bastante notable que con un gran exceso de sílice-R de 16,5 a 17,5- la relación R_1 en el precipitado no es superior a 12. El precipitado silico-aluminico obtenido a par



5 tir del silicato de 40-42° Baumé, puede ser asimilado a un compuesto no estequiométrico cuya composición puede variar dentro de ciertos límites determinados en el marco de los ensayos del invento. Su fórmula se puede escribir: Al_2O_3 , 9 a 13 SiO_2 , 0,5 a 1,6 Na_2O .

10 Ejemplo 2: Los productos de partida utilizados en esta serie de ensayos, son el silicato de sodio comercial de 40-42° Baumé, de contenido en sílice de 27,6% y de relación $SiO_2/Na_2O = 3,2$, el cloruro de aluminio (con 11% de Al_2O_3), el nitrato de aluminio (con 14,2% de Al_2O_3) y el sulfato de aluminio (con 17,5% de Al_2O_3).

Los silicoaluminatos amorfos se obtienen por mezcla simultánea de las soluciones reaccionantes.

15 Las condiciones del tratamiento hidrotermico son idénticas para el conjunto de las experiencias: duración 4 horas, temperatura 340°C, correspondiente a una presión de 150 bares.

Los resultados de estos ensayos están consignados en la tabla III siguiente:

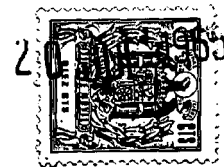
315577



TABLA III

Relación global de la mezcla de partida $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Precipitación del silicoalumina to amorfo			
	1	2	3	
	12	11,8	11,9	
Silicato de sodio (cantidad de agua (moles de SiO_2 /litro	g cm ³ 1	653 2530 1	654 2530 1	654 2530 1
Sal de aluminio (maturaleza (cantidad de agua (moles de Al_2O_3 /litro	g. cm ³ 0,1	sulfato 175 3000 0,1	cloruro en solución (D=1,26) 505 2600 0,18	nitrato puro 252 2000 0,184
Modo operatorio	B	B	B	
Agua de dilucion	0	0	0	
Composiciones del precipitado amorfo ($R_1 = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$		10,4 0,52	11,8 0,57	11,8 0,41
Tratamiento hidrotérmico del precipitado amorfo				
Mezcla inicial (peso de precipitado (agua (pH de la suspensión (pH despues de la adición de NaOH	g cm ³)	20 100 8,6 11,9	20 100 8,4 12	20 100 9,6 11,9
Producto final, Rayos X	M + vestigios de An	M + An	M + un poco de An	

315577



Se desprende de la lectura de esta tabla que el cloruro de aluminio y el nitrato de aluminio se pueden emplear ventajosamente en la obtención de la mordenita cristalina según el invento.

5 Ejemplo 3: Se prepara un silico-aluminato amorfo por reacción de una solución que contiene un silicato de sodio, de 51-52° Baumé, de composición tal que la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sea de 2,45, a una concentración de un mol de silice por litro, y de una solución de sulfato de aluminio,
10 con 0,18 moles de alumina por litro.

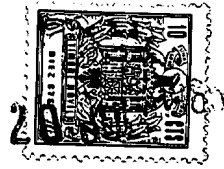
La relación global de la mezcla de partida $R = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 12.

La precipitación del silicoaluminato se obtiene por mezcla simultánea de las soluciones de 560 g. de silicato de sodio en 2700 cm³ de agua destilada, y de 312 g. de sulfato de aluminio en 3000 cm³ de agua destilada, con buena
15 agitación, a la temperatura ambiente, sin agua de dilución.

Se dispersan 40 g. del silicoaluminato amorfo, preparado según las condiciones anteriores, en 200 cm³ de
20 agua destilada, el pH de la suspensión así formada es de 10,8, por adición de sosa este pH es ajustado al valor de 12,3.

Un tratamiento hidrotermico de 15 horas, bajo una presión de 65 bares, que corresponde a una temperatura de
25 280°C, conduce a la síntesis de un compuesto cristalino. El examen en Rayos X del producto sintetizado pone en evidencia las rayas muy netas de la mordenita cristalina conforme a la tabla I, así como la presencia de un poco de analcima.

315577



Ejemplo 4: Los productos de partida utilizados en estos ensayos son el metasilicato de sodio en polvo, cristalizado con 5 moléculas de agua, compuesto soluble en agua, cuya composición responde a 26,1% de SiO_2 y 27,9% de Na_2O , que corresponde a la fórmula $0,97 \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, 5,7 \text{H}_2\text{O}$, y el sulfato de aluminio: 17,45% de Al_2O_3 , 38% de SO_3 .

Las condiciones del tratamiento hidrotermico son idénticas para todas las experiencias: duración 15 horas, temperatura 300°C, presión 87 bares.

Los resultados de estos ensayos están resumidos en la tabla IV siguiente:

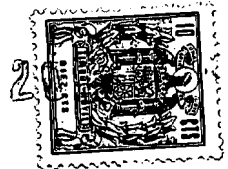
315577



TABLA IV

Relación global de la mezcla de partida $R = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Precipitación del silicoaluminato amorfo			
	1	2	3	4
	9,2	9,2	12	16,5
Silicato de sodio (cantidad de agua (moles de SiO_2 /l.	g. 106 cm ³ 250 2.	530 250 10	138 300 2	190 250 3,3
Sulfato de aluminio (cantidad de agua (moles Al_2O_3 /lit.	g. 28,4 cm ³ 100 0,5	142 100 2,5	29 100 0,5	28,2 100 0,5
Modo operatorio	B	A	B	B
Agua de dilución (litros)	0,4	0	0,4	0,4
Composición del precipitado amorfo $\left\{ \begin{array}{l} R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	3,5 0,88	3,4 0,8	3,6 0,5	3,3 0,75
	Tratamiento hidrotérmico del precipitado amorfo			
Mezcla inicial (peso del precipitado (agua (pH de la suspensión (NaOH añadido (pH después de la adición de NaOH	g. 10 cm ³ 50 11,2 g. 0,3 12,4	10 50 9,5 0,5 12,5	10 50 9,6 0,5 12,4	10 50 0,5 12,4
Adsorción a 20°C bajo 1 bar en cm ³ T.P.N. $\left\{ \begin{array}{l} \text{nitrógeno} \\ \text{oxígeno} \end{array} \right.$	despreciable			
Rayos X	An	An	An	An

315577



De la lectura de esta tabla se desprende que no es posible obtener mordenita a partir del metasilicato de sodio, relación $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ proxima a 1.

Hay que hacer notar que la relación global R de la mezcla de partida $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha variado de 9,2 a 16,5 mientras que en el precipitado amorfo obtenido, la relación $R_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 3,3 a 3,5, cualquiera que sea el modo operatorio empleado. Esta composición demasiado pobre en silice no puede conducir por el tratamiento hidrotérmico habitual (15 horas a 300°C , bajo 87 bares) a la síntesis de la mordenita sino que, por el contrario, produce analcima bien cristalizada y muy pura.

Un excelente procedimiento de fabricación de la analcima, consiste pues en partir del silicoaluminato de sodio amorfo obtenido por reacción entre el metasilicato de sodio y una sal de aluminio, en condiciones tales que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de dicho silicoaluminato amorfo sea de 3,5 a 4.

Ejemplo 5: El silicoaluminato, sometido al tratamiento hidrotérmico bajo presión con el fin de obtener mordenita, es el silicoaluminato descrito en la patente francesa nº 1.108.122 del 23 de abril de 1954, a nombre de la sociedad J.M. Huber Corporation, en el caso de una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ al menos igual a 10.

Este compuesto se presenta bajo la forma de un polvo muy ligero -0,29 a 0,31 kg/litro- constituido por partículas muy finas, de diámetro inferior a la micra. Sus propiedades físicas le hacen utilizarse como pigmento blanco y como carga de refuerzo en los cauchos.

La composición química de este compuesto es la siguiente



te, por cien de producto anhidro:

SiO₂ 74,4

Al₂O₃ 11,6

Na₂O 9,8

SO₃ 2,9

5
10 y pequeñas cantidades de impurezas. La formula se puede escribir: 10,9 SiO₂, Al₂O₃ 1,39 Na₂O. El producto hidratado contiene aproximadamente 10% de agua. El examen de la estructura por Rayos X, metodo de los polvos, revela que se trata de un producto amorfo.

15 Teniendo en cuenta la gran finura del polvo, y por lo tanto la gran superficie, se podria pensar en explotar el producto en el campo de la adsorción. En realidad, la adsorción del nitrogeno a 20°C es pequeña, igual que la del oxígeno y es inferior a 1 cm³ TPN (temperatura y presión normales) por gramo. A las bajas temperaturas se observa una
20 adsorción no despreciable. La figura 2 del dibujo anejo, en la que se han llevado a las abscisas la presión en milibares, designada por la letra P, y a las ordenadas los volúmenes de oxígeno adsorbidos en cm³ TPN por gramo, representa las isotermas a -183°C, de adsorción del oxígeno por el
25 silicoaluminato amorfo utilizado como producto inicial en este ejemplo (curva II) y por una mordenita sintetica cristalina (curva I). Las dos curvas están netamente diferenciadas. La mordenita está caracterizada por una adsorción importante en el margen de las pequeñas presiones, contra-
30 riamente al silicoaluminato preparado segun la patente fran



cesa antes citada. A baja temperatura, la adsorción del ni trogeno es muy lenta., y es el oxígeno, de adsorción mas rápida, el que ha sido escogido en este ensayo comparativo.

5 Las síntesis se han efectuado en pequeños autoclaves de 50 cm³ de capacidad util, de acero inoxidable, cuyo caldeo está asegurado segun las condiciones tecnicas descritas en el ejemplo 1.

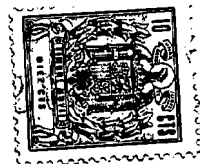
10 Al comienzo del ensayo, el polvo del compuesto es dispersado en agua destilada en las proporciones de 20 g. de polvo por 100 g. de agua. Se determina el pH de la suspensión asi preparada.

Para el ensayo nº 1, el pH es ajustado a 12,2 y para el ensayo nº 2, a 12,5 añadiendo pequeñas cantidades de sosa pura.

15 Despues de la aplicación de un tratamiento termico de 15 horas a 300°C, se separa un producto cristalino bien decantado, al que se filtra y lava, hasta la neutralidad de las aguas de lavado. El producto secado contiene de 9 a 10% de agua.

20 El examen por Rayos X pone en evidencia la presencia de mordenita sensiblemente pura conforme a la tabla I en los dos ensayos. La cantidad en cm³. TPN adsorbida a 20°C, a 1013 milibares, es de 16,9 para el ensayo 1 y 16,6 para el ensayo 2.

25 Ejemplo 6: Se han efectuado numerosos ensayos a fin de precisar y delimitar los margenes de temperatura y de pH favorables para la síntesis. Los productos que experimenten el tratamiento hidrotermico bajo presión, poseen una composición de partida tal que la relacion SiO₂/Al₂O₃ está
30 comprendida entre 11 y 12, y la de Na₂O/Al₂O₃ está compren-



dida entre 0,5 y 1,6.

Los ensayos se efectuan en un autoclave de 50 cm³, las muestras sintetizadas son sometidas a los ensayos habituales: diagrama de Rayos X sobre polvo y adsorción del nitrogeno a 20°C, 1013 milibares. Se sabe que existe una buena correlación entre los resultados de estos dos metodos. Una mordenita bien cristalizada, y que presenta un diagrama RX neto, adsorbe de 16 a 18 cm³ TPN/g de nitrogeno. El producto amorfo, asi como la analcima que se encuentra en determinados ensayos, tienen una adsorción despreciable del nitrogeno. Sobre los diagramas de las figuras 3 y 4 del dibujo anejo, estan puestos los puntos representativos de los ensayos efectuados en este ejemplo.

Los valores de adsorción de nitrogeno están indicados para cada punto.

a) Influencia del pH

La mezcla introducida en el autoclave para la sintesis es una suspensión de silicoaluminato amorfo en agua, a razon de 20 g. de solido y 100 cm³ de agua. El pH es ajustado a un valor determinado por adición de sosa, la zona de pH estudiada varia de 10 a 13,5 para una temperatura de 300°C (87 bares).

El conjunto de los puntos de diagrama de la figura 3 del dibujo anejo, en la que se han puesto en abscisas los pH y en ordenadas la duración en horas (t) del tratamiento hidrotermico bajo presión, pone en evidencia dos zonas a las que se ha separado por una linea de puntos.

Por debajo de esta curva, los resultados son negativos, se obtienen un producto amorfo, representado por \odot . Por encima, estos son positivos: representandose la mordenita

315577



bien cristalizada por Δ . Se encuentran sin embargo algunos puntos intermedios que comprenden una fase amorfa en presencia de un poco de mordenita en curso de cristalización, estos puntos estan designados por el signo \odot . La analcima está representada por Δ .

En el limite superior del diagrama, pH = 13,3, el producto formado comprende mordenita y analcima. Para estos pH elevados, ha habido en efecto cristalización de la mordenita y despues degradación a analcima.

En resumen, la velocidad de formación de la mordenita resulta aumentada por una elevación del pH con un limite superior proximo a 13,3.

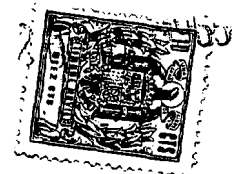
La duración del tratamiento hidrotermico es superior a 20 horas para un pH = 11, y es de 7 horas para un pH = 12,85 a la temperatura de 300°C y una presión de 87 bares. Estas duraciones resultarán disminuidas por una elevación de la temperatura y aumentadas por una disminución de la temperatura.

b) Influencia de la temperatura.

Se ha hecho variar, a pH constante igual a 12,5, la temperatura del tratamiento hidrotermico. Los puntos representativos de estos ensayos señalan 2 zonas bastante distintas sobre el diagrama de la figura 4, del dibujo anejo, en la cual se han llevado a las abscisas la temperatura, representada por T y a las ordenadas la duración del tratamiento, representada por t. El limite de estas dos zonas está representado por una línea de puntos. Por encima de esta línea, la síntesis conduce a una zeolita bien cristalizada, y por debajo a un producto amorfo.

Es difícil de poner en evidencia una zona intermedia

315577



5 en la que existiría una zeolita en vias de cristalización, ya que la transición de fase amorfa-fase cristalina se efectua bruscamente, en un tiempo bastante corto. Con pH constante y todo igual por lo demás, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura. Hay que esperar a una temperatura de 250°C, correspondiente a 40 bares, para obtener la síntesis en un tiempo que permita una explotación industrial, es decir en menos de 24 horas.

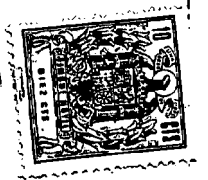
10 A 340°C, temperatura a la que corresponde una presión de 150 bares, se obtiene la mordenita bien cristalizada en 4 horas. Este tiempo puede ser disminuido todavía más por un pH más elevado. A un pH 12,85 una experiencia ha dado a 340°C la mordenita, en 3 horas de tratamiento en autoclave.

Ejemplo 7: Intercambio sodio-litio

15 Se parte de una mordenita sodica bien cristalizada, preparada según el ejemplo 5; sobre este producto pulverulento, constituido por mordenita pura sin ninguna carga, colocado en una columna regulada con termostato a 20°C, se hace circular una solución de cloruro de litio 5N, hasta el equilibrio, es decir hasta que no haya más variación notable del contenido en sodio de la solución saliente. Después
20 de esta elución, la mordenita intercambiada es lavada con agua pura hasta una completa eliminación de los cloruros.

Compuesto	Mordenita sodica	Mordenita intercambiada
SiO ₂	12,4	12,1
Al ₂ O ₃	1	1
Na ₂ O	0,82	0,16
Li ₂ O	0	0,31

315577



27

La adsorción del nitrógeno por la mordenita sodica es de 17,1 cm³ TPN/g a 20°C. El producto litico adsorbe a 20°C una cantidad de nitrógeno superior en 8 a 10%, a la del producto sodico.

5

Ejemplo 8: Intercambio sodio-calcio

Este intercambio se realiza segun un modo operatorio identico al del ejemplo 7, pero a la temperatura de 95°C.

10

Se hace circular lentamente un litro de solución de cloruro de calcio 5M sobre 200 g. de mordenita pura en polvo, obtenida por el procedimiento segun el ejemplo 5, y se eliminan despues de la elución los vestigios de cloro por lavado con agua pura.

15

Composición		Mordenita. Na.	Mordenita inter- cambiado con calcio
SiO ₂		12,5	12,5
Al ₂ O ₃		1	1
Na ₂ O		0,8	0,29
CaO		-	0,69

20

Adsorción a 20°C bajo 1 bar en cm ³ TPN	{ Nitrogeno	17,6	20,5
		{ Oxigeno	6,5

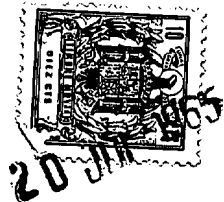
25

Adsorción a -183°C bajo 0,544 ₃ bares en cm ³ TPN	{ Oxigeno	107	114
---	-----------	-----	-----

30

El producto calcico muestra una adsorción del nitrógeno superior a la del producto sodico a 20°C; igualmente,

315577



a -183°C , el resultado obtenido traduce una mejor capacidad de adsorción o también una superficie del adsorbente un poco superior.

Ejemplo 9: Intercambio sodio-magnesio

Según el modo operatorio del ejemplo 7 se hace circular sobre 140 g. de mordenita pura en polvo, preparada según el ejemplo 5, una solución de cloruro de magnesio 5N. Después del fin del intercambio se lava con agua pura hasta una completa eliminación de los cloruros. El grado de intercambio es de 36%.

		Mordenita. Na.	Mordenita intercambiada con magnesio
15	Composición		
	SiO ₂	12,5	11,6
	Al ₂ O ₃	1	1
	Na ₂ O	0,8	0,47
	MgO		0,26.
20	Adsorción a 20°C bajo 1 bar en cm ³ TPN	{ nitrogeno	{ 17,4
			{ 12.
	Adsorción a -183°C bajo 0,544 bares en cm ³ TPN	{ Oxigeno.	{ 107
			{ 105

Ejemplo 10: Intercambio sodio-bario

El intercambio se realizará por contacto de 10 g. de mordenita sodica, preparada según el ejemplo 5, con 100 cm³ de una solución saturada de cloruro de bario. Se efectúan

315577



dos contactos en autoclave a 150°C durante 24 horas. La composición del producto intercambiado es: 0,58 Na₂O , 0,69 BaO, 1 Al₂O₃ , 11 SiO₂.

5

Ejemplo 11: Intercambiado sodio-hidrogeno-preparación de mordenita acida

El modo operatorio se realiza segun el ejemplo 7, en una columna regulada con termostato a 20°C, y se hace circular una solución de HCl 0,12 N sobre la mordenita en polvo obtenida segun el ejemplo 5, hasta que no haya mas variación notable del sodio. El grado de intercambio es de 88%.

10

15

		Mordenita inicial	Mordenita intercambiada con H
Composición	SiO ₂	11,6	11,7
	Al ₂ O ₃	1	1
	Na ₂ O	0,58	0,10

20

Adsorción a 20°C bajo 1 bar en cm ³ TPN	{ Nitrogeno	17,6	8,5
	{		

25

La afinidad de la mordenita para el nitrogeno a 20°C es inferior en el caso de la mordenita intercambiada con hidrogeno. Por el contrario, la mordenita acida tiene una velocidad de adsorción mas grande y la cantidad de gas adsorbida a baja temperatura es mas elevada.

30

315577



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 21 de Julio de 1.964, bajo el Número 982.465, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina por tratamiento hidrotérmico, caracterizado por que se trata bajo presión una suspensión acuosa de un silicoaluminato alcalino amorfo de composición tal que la relación molar de la sílice al óxido de aluminio esté comprendida entre 9 y 13, preferentemente entre 10 y 12, y la relación del óxido alcalino al óxido de aluminio está comprendida entre 0,5 y 1,6, en presencia de alcali, en cantidad tal que el pH inicial esté comprendido entre 11 y 13.

20

25

2.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 1, caracterizado por que el silicoaluminato alcalino amorfo se obtiene por precipitación entre una solución de silicato alcalino y una solución de una sal de aluminio de ácido mineral.

30

3.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 2, caracterizado por que el silicato alcalino se utiliza preferentemente bajo forma de

315577



un silicato de sodio, de composición tal que la relación de la sílice al óxido de sodio está comprendida entre 2 y 3,5.

5 4.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 2, caracterizado por que la sal de aluminio se utiliza preferentemente bajo forma de sulfato, cloruro, nitrato de aluminio, o de un alumbre de aluminio.

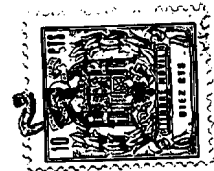
10 5.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 2, caracterizado por que el silicoaluminato alcalino amorfo se obtiene por reacción entre una solución de silicato de sodio y una solución de una sal de aluminio de ácido mineral, siendo tal la composición global de la mezcla que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es al menos igual a 10, a la temperatura ambiente, bajo buena agitación.

15 6.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 2, caracterizado por que la reacción de las soluciones de silicato de sodio y de la sal de aluminio de ácido mineral se efectúa por mezclado simultáneo.

20 7.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción de las soluciones de silicato de sodio y de la sal de aluminio de ácido mineral se efectúa por adición de una solución a la otra.

25 8.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina según la reivindicación 1, caracterizado por que el silicoaluminato amorfo es un compuesto de un metal alcalino, óxidos de aluminio y silicio en forma de partículas extremadamente pequeñas como precipitados muy finos de un diámetro sensiblemente inferior a una micra y un diámetro medio

315377



inferior a media micra, obtenido según un procedimiento conocido en sí consistente en una mezcla enérgica y una reacción conjunta con concentraciones muy débiles de soluciones acuosas diluidas de un silicato alcalino y de una sal de aluminio soluble en agua, en el caso de una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ al menos igual a 10.

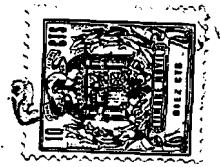
9.- Un procedimiento de preparación de mordenitas intercambiadas o ácidas por intercambio parcial o completo de los iones sodio de las mordenitas sintéticas sódicas obtenidas por los procedimientos según las reivindicaciones 2, 3 ó 4, por iones alcalinos o alcalino-térreos o por ión hidrógeno.

10.- Un procedimiento de utilización de las mordenitas sintéticas obtenidas por deshidratación de las mordenitas preparadas según la reivindicación 9, especialmente para la desecación de gases y para la separación de mezclas gaseosas por adsorción preferente, en particular para la obtención de aire sobreoxigenado a partir de una mezcla de oxígeno y nitrógeno.

11.- Un procedimiento de fabricación de mordenita cristalina por tratamiento hidrotérmico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

315577



La presente Memoria consta de treinta y seis hojas,
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

20 JUL 1968

Alberto de Elzaburo
Por Pérez

315577



31537

Fig.1

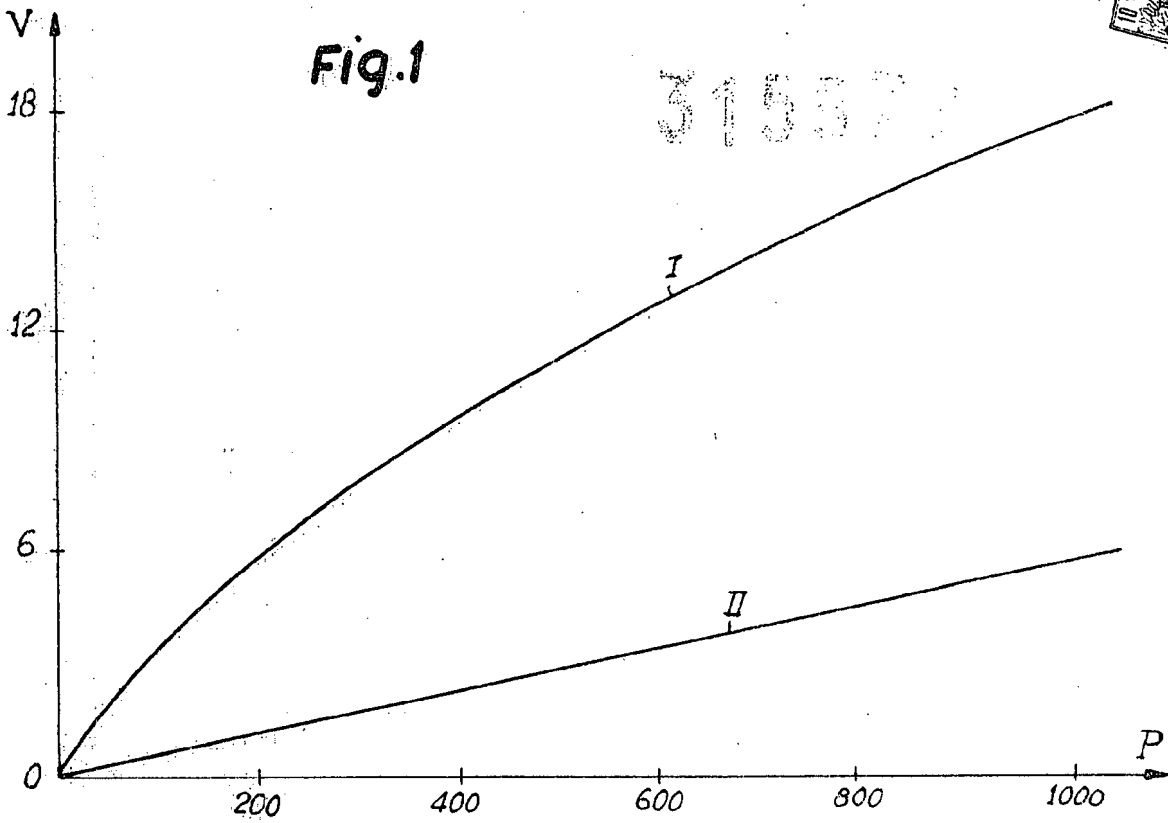
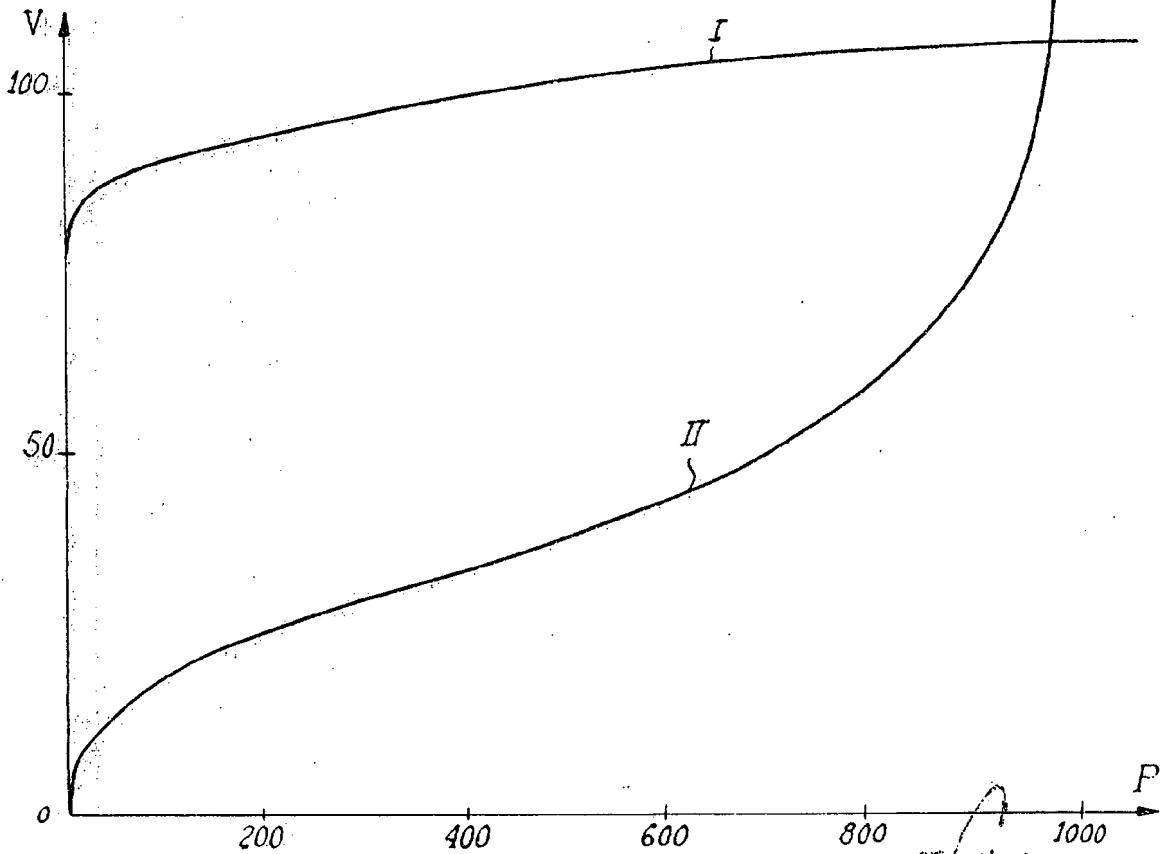


Fig.2



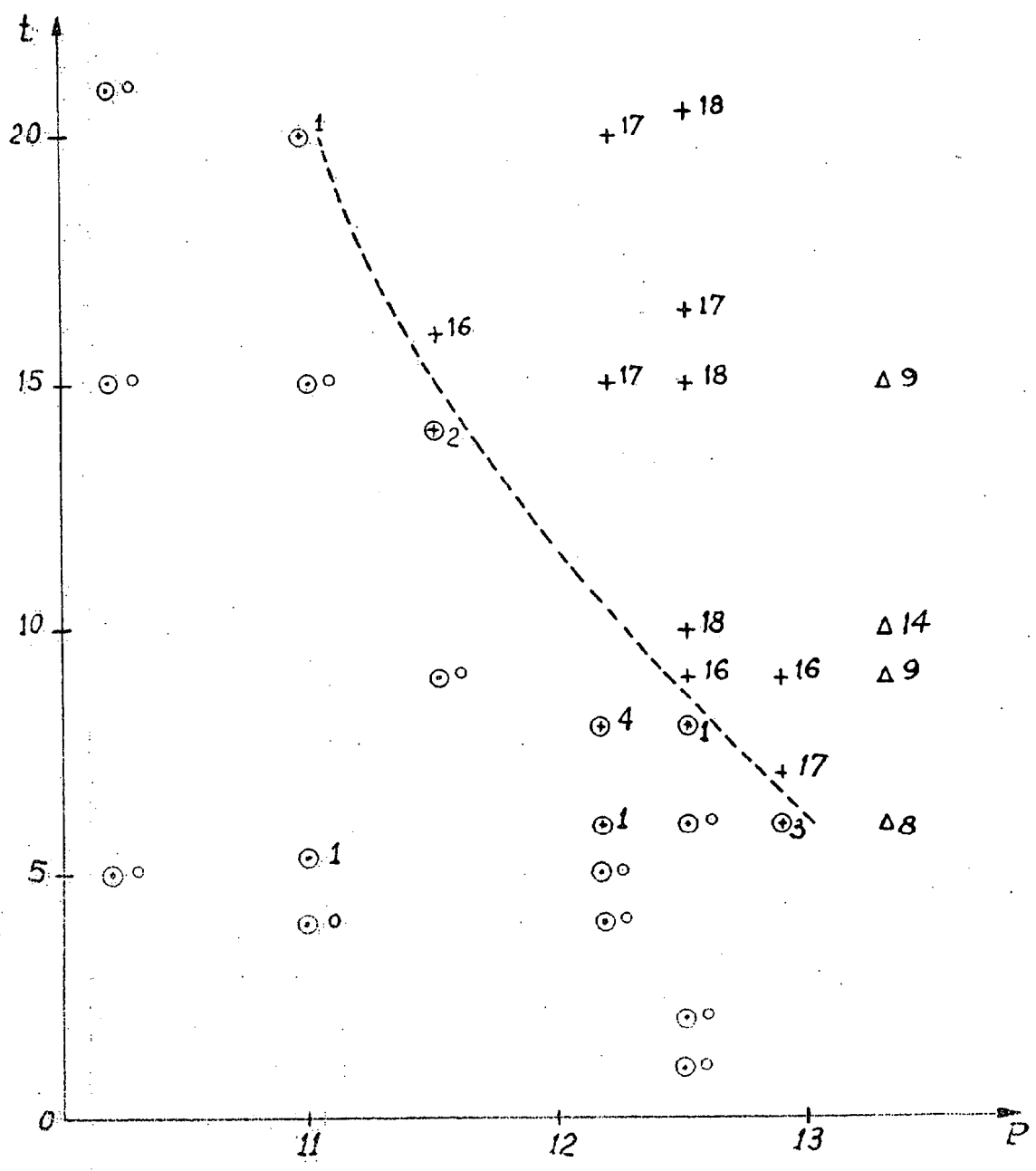
Ateliers de Elzevir

[Handwritten signature]



Fig. 3

315577



Alberto de Elizabeth
Por Poros

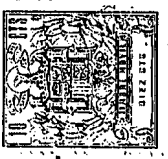
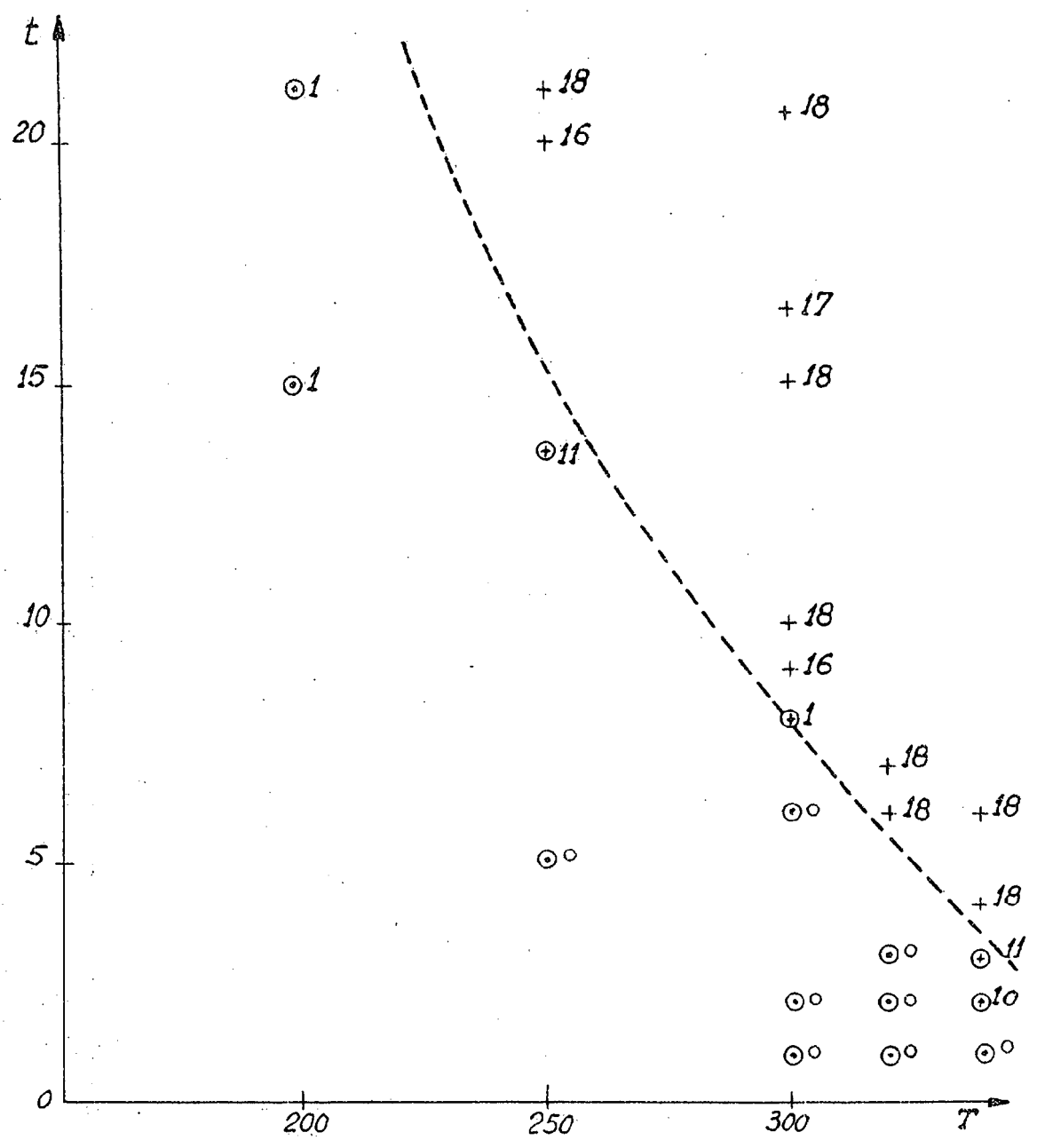


Fig. 4

315577



Alberto de...
[Handwritten signature]