



P.- 31.937

Case 1110

325955

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de abril de 1.966, con el número 325.955

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ALUMINOSILICATO SINTETICO CRISTALINO".

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de materia, que comprenden zeolitas que tienen propiedades sorbentes, capaces de separar mezclas de compuestos sobre la base de sus tamaños moleculares. Más específicamente, la invención se refiere a aluminosilicatos metálicos cristalinos zeolíticos, del tipo de tamices moleculares, caracterizados y definidos por su forma o aspecto de difracción de rayos X, su composición y sus propiedades físicas y químicas.

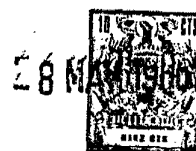
Es grande el número de aluminosilicatos metáli-

325955



cos conocidos cada uno de los cuales tiene composiciones
propias y propiedades características, Muchos de ellos
existen en forma hidratada, y contienen iones que se pue-
den reemplazar por métodos de intercambio de iones; estos
5 silicatos se conocen como zeolitas, y están muy distribu-
dos en formas naturales; muchas de las zeolitas naturales
se pueden reproducir sintéticamente, y también se pueden
sintetizar otras formas que no tienen ningún equivalente
que se presente en la naturaleza. Cada modificación cris-
10 talina tiene su propia estructura reticular cristalina
característica, que proporciona una forma característica
de difracción de rayos X, diferente, exactamente, de la
forma de difracción de rayos X de cualquier otra zeolita
distinta. Aunque los análisis químicos de las zeolitas
15 son sustancialmente similares, en cuanto que todas contie-
nen un catión metálico, generalmente sodio o calcio, ade-
más de alúmina, silicio y oxígeno, así como cantidades
definidas de agua de cristalización, un tipo de zeolitas
se puede diferenciar de otro tipo que tenga esencialmente
20 la misma composición química, por la distribución de los
tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , produciendo estas últimas va-
riaciones estructurales unas diferencias de las distan-
cias interplanarse dentro de la estructura de retícula
cristalina. La presente invención se refiere a un nuevo
25 tipo de aluminosilicato metálico zeolítico que tiene sus
propias distancias interplanarse cristalinas y estructura
cristalina características, Para mayor conveniencia, para
distinguir el presente sorbente zeolítico de las zeolitas
hasta ahora conocidas y preparadas, la composición zeolíti-
30 tica de la presente invención se denominará aquí con la

325955



designación arbitraria de su tipo, "zeolita Tipo U".

5 Ciertos miembros de la familia de aluminosili-
catos metálicos zeolíticos, incluyendo la presente "zeo-
lita tipo U", cuando se deshidratan y activan, como se
describe más adelante, aceptan selectivamente en su ex-
estructura porosa resultante a las moléculas que tienen
diámetros de sección transversal dentro de un intervalo
definido de valores, y rechazan selectivamente a las
moléculas que tienen diámetros de la sección transversal
10 mayores que el diámetro de las aberturas de poro. El pro-
cedimiento de separación basado en la aceptación selecti-
va de ciertos tipos de compuestos por estas zeolitas des-
hidratadas, se llaman "sorción", a diferencia de la ad-
sorción y absorción, que implican otros fenómenos físicos.
15 Tal como aquí se usa la "sorción" se ha denominado tam-
bién de distintas formas, tales como "oclusión", "retención"
etc. Sea cual sea la forma en que se designe el procedi-
miento que utiliza el presente sorbente, estas zeolitas
presentan propiedades de tamiz molecular que implican la
20 separación de mezclas de compuestos, sobre la base de sus
tamaños moleculares, que a su vez implica la estructura
molecular de los compuestos de la mezcla.

25 Las características de ciertas zeolitas, a las
que se debe su actividad como tamices moleculares, son su
composición química, la disposición de los tetraedros de
 SiO_4 y AlO_4 , y la posición y especie de los cationes pre-
sentes en la estructura cristalina de estos silicatos.
Los tetraedros alternantes de AlO_4 y SiO_4 , en las retícu-
las de la estructura cristalina, originan una banda única
30 de valencia electronegativa no satisfecha, para cada átomo



de aluminio de la estructura que está neutralizado por un catión, tal como un equivalente de un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo u otro. Aunque el catión inicialmente presente en la estructura cristalina puede ser de solo una especie, tal como sodio, una parte, o todos los cationes inicialmente presentes en la zeolita se pueden reemplazar por intercambio de iones, por ejemplo, según métodos descritos más adelante.

Además de los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , y del catión metálico, comprendidos en el cristal de silicato de la presente zeolita U, la zeolita recientemente preparada contiene también agua de hidratación, que ocupa espacios intercristalinos. Cuando se separa el agua de hidratación, durante la operación de activación del presente método de preparación, queda una trama de canales intercristalinos, que tienen aberturas de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 unidades Ångstrom de diámetro, según el catión concreto que ocupe la estructura del cristal. Cuando el catión es H^+ , Ca^{++} o Mg^{++} , por ejemplo, las aberturas del canal de la estructura zeolítica son de aproximadamente 5 Ångstroms; la zeolita sódica U contiene canales que tienen aberturas de aproximadamente 4 Ångstroms de diámetro de la sección transversal, etc. Los canales resultantes, que entrelazan a los cristales, proporcionan numerosas bolsas en las que ajustan las moléculas cuyos diámetros medios de la sección transversal son menores que las aberturas de poro. Así, por ejemplo, los hidrocarburos normales de la serie orgánica entrarán generalmente en los canales de zeolita U en la que las aberturas tienen aproximadamente 5 Ångstroms de diámetro de la sección

325955



transversal, pero no entrarán los compuestos de cadena ra-
nificada y cíclicos, debido a que los diámetros molecula-
res de estas últimas clases de compuestos, por ser mayores
que el tamaño medio de abertura de poro, impiden su entra-
da en los poros. Por otra parte, ni siquiera los compues-
tos normales entrarán en la zeolita B, en la que las abertu-
ras de canal tienen aproximadamente 4 angstroms de diá-
metro de la sección transversal. Las inigualadas propie-
dades de sorción de estas zeolitas se pueden explotar en
la separación, por ejemplo, de compuestos normales de una
mezcla que contenga los mismos y sus isómeros de cadena
ranificada, para separar humedad de gases y líquidos, así
como en gran número de otros problemas de separación. Una
de las aplicaciones más útiles de estas propiedades de la
zeolita U, para separar mezclas de compuestos, es la sepa-
ración de hidrocarburos normales de fracciones de petró-
leo que hierven en el intervalo de ebullición del combus-
tible para motores de propulsión a chorro, aumentando así
el índice de octano a los compuestos no sorbidos (frac-
ción refinada) de, por ejemplo, una fracción que hierve
en el intervalo de la gasolina y que se haya tratado de
esta forma, y proporcionando también medios para separar
los componentes normales de fracciones de gas oil y aceite
combustible, que son combustibles especialmente deseables
para motores de propulsión a chorro, ya que tienen baja
luminosidad y poca o ninguna tendencia a formar humos por
ignición.

El producto de la invención, denominado aquí "zeo-
lita U", se forma por una combinación de operaciones de
procedimiento, que implica primero la cristalización de un

325955

20



5

10

15

20

25

30

aluminosilicato de metal alcalino, preferiblemente el derivado sódico, desde una solución o suspensión acuosa de los reaccionantes. La forma sódica, o de otro metal alcalino, de la zeolita U, se prepara inicialmente, por lo general, formando una realización de las composiciones que comprende la invención, ya que se puede preparar de forma muy barata a partir de reaccionantes de que se dispone corrientemente, solubles en agua o dispersables en agua. La sal sódica se convierte fácilmente en otros derivados de metal alcalino, o en derivados de metal alcalinotérreo, u otros catiónicos, por métodos de intercambio de iones, que se describen más adelante de forma más completa. La reacción implicada en la formación de la forma sódica, u otra forma de metal alcalino, de la zeolita U, es básicamente la interacción entre compuestos solubles en agua, o dispersables en agua, inicialmente capaces de producir los óxidos de gel de los elementos que constituyen la composición de la zeolita, es decir, los óxidos y/o hidróxidos de metal alcalino tal como sodio, con silicio y aluminio, en presencia de agua. Un reactivo adecuado para preparar el derivado de metal alcalino, que comprende una de las realizaciones de la invención, es el ácido silícico (sol de sílice) en el que el metal alcalino está presente en una proporción no mayor de una proporción iónica máxima, aquí indicada como un máximo de la relación M_2O/SiO_2 , y generalmente en cantidad no sustancialmente mayor de 1 equivalente molar de metal alcalino por proporción molar de aluminio en la mezcla de reacción. El metal alcalino, tal como sodio, se puede añadir en una forma combinada con hidroxilo, tal como NaOH; con silicato, como "vidrio soluble"

325955



o en cualquier otra forma básica. El silicato potásico se puede utilizar como fuente de metal alcalino en una mezcla de reacción en la que se forma la zeolita U potásica. El bajo contenido de ión de metal alcalino en la mezcla inicial de reacción, formadora de gel, es una variable del procedimiento causante de la formación del presente producto de zeolita tipo U, en vez de cualquier otra zeolita. Por tanto, los soles de ácido silícico coloidal, sustancialmente exentos de metal alcalino, constituyen una fuente de sílice especialmente conveniente en la mezcla de reacción formadora de zeolita; el producto obtenido con ellos es consistentemente una zeolita U esencialmente pura, a la que se dirige específicamente la invención. Los silicatos de dialcoholo, que producen ácido silícico por hidrólisis del éster silicato, y preferiblemente las dispersiones acuosas del propio ácido silícico, en forma de soles de sílice sustancialmente exentos de metal alcalino y dispersados en agua, formados por eliminación del ión de metal alcalino de las dispersiones acuosas de silicatos de metal alcalino (por ejemplo por métodos de intercambio de iones), son fuentes primarias de reaccionante de sílice especialmente adecuadas en el presente procedimiento. La última fuente de sol de sílice es especialmente preferida, debido a que el excepcionalmente bajo contenido de ión de metal alcalino en estas dispersiones reduce la relación entre óxido de metal alcalino y sílice en la mezcla inicial formadora de gel, lo que se cree que es esencial para la producción de grandes rendimientos de zeolita U.

El componente de óxido de aluminio de la presente zeolita U se suministra convenientemente en forma de



una solución acuosa de aluminato de metal alcalino, en la que el metal alcalino es litio, sodio o potasio, aunque también se pueden utilizar otras sales de aluminio y derivados de aluminio solubles en agua, incluyendo, por ejemplo, acetato de aluminio, cloruro de aluminio, oxiclорuro de aluminio, una dispersión de gel de alúmina en agua, etc. Las últimas dispersiones de gel de alúmina se preparan mezclando soluciones acuosas de un a sal de aluminio tal como cloruro de aluminio, con una base tal como hidróxido sódico o hidróxido amónico, bajo condiciones de mezclado cuidadosamente controladas. Una de las fuentes preferidas de gel de alúmina para su uso en la invención, especialmente preferida debido a la ausencia de contaminación por otros iones metálicos, es el gel formado por reacción de aluminio metálico con agua, reacción que se puede catalizar con mercurio o una sal mercuríca disuelta en el agua. El gel resultante es una suspensión de partículas de óxido de aluminio muy dispersadas, finamente divididas, que producen un producto de zeolita U especialmente uniforme, con gran rendimiento. En la producción de los derivados de metal alcalino de zeolita U, cuando se utiliza un solvente de iones como fuente de sílice y/o alúmina, el contenido de ión de metal alcalino en la mezcla de reacción puede ser menor que el nivel estequiométrico requerido para formar la zeolita de metal alcalino. En este último caso, se puede añadir, y deseablemente se añade a la mezcla inicial de reacción una base de metal alcalino soluble en agua, tal como un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino, para proporcionar el contenido de ión de metal alcalino requerido para formar la zeolita. La rela-

325955

28 MAR 1960



5 ción molar M_2O/Al_2O_3 (donde M es un metal alcalino) en la mezcla de reacción, se mantiene preferiblemente en un valor no apreciablemente mayor de 1:1, para producir el presente producto de zeolita U. Así, si se necesita, se puede añadir un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido potásico, a una mezcla acuosa de sales de sílice y alúmina, para formar el producto deseado, tal como zeolita U potásica.

10 En el procedimiento de hacer reaccionar los diversos reaccionantes solubles en agua o dispersables en agua, implicados en la preparación de la forma de metal alcalino de la zeolita U, las relaciones entre los diversos óxidos presentes en la mezcla de reacción son variables importantes para obtener una composición correspondiente a la deseada zeolita U de metal alcalino. Las proporciones de reaccionantes que proporcionan las siguientes relaciones entre los respectivos óxidos, particularmente las relaciones preferidas dentro de las siguientes proporciones molares, producirán zeolita U en las condiciones de reacción aquí especificadas:

15

| | |
|---------------------------|---|
| M_2O/SiO_2 | 0,15 a 0,6 preferiblemente de 0,2 a 0,4 |
| SiO_2/Al_2O_3 | 2,0 a 10,0 preferiblemente de 3,0 a 6,0 |
| H_2O/M_2O | 30 a 200, preferiblemente de 40 a 100. |


25 El uso de relaciones molares de reaccionantes fuera de los anteriores intervalos tiene como resultado la producción de aluminosilicatos metálicos cristalinos en los que la proporción de zeolita tipo U disminuye a medida que las proporciones de reaccionantes se separan de las relaciones indicadas. La relación entre óxido de metal alcalino y sí-

30

325955

28 MAY 1960



lice, en la mezcla de reacción, es la variable  reac-
ción más difícil de mantener en la mezcla de partida, ya
que las formas de sílice de que se dispone más fácilmen-
te están generalmente unidas a metales alcalinos, en fór-
5 ma de compuestos que proporcionan relaciones molares M_2O/SiO_2
 O/SiO_2 mayores que las relaciones molares de reaccionan-
tes antes especificadas, y además la formación de la de-
seada zeolita U es de los más sensible a esta variable,
En el procedimiento de la invención, el componente de sí-
lice de la mezcla de reacción se suministra como un sol
10 de sílice que tiene un contenido especialmente bajo de
metal alcalino, tal como un vidrio soluble del que se han
eliminado predominantemente los iones sodio, por técnicas
de intercambio de iones. Los reaccionantes, en proporcio-
15 nes adecuadas para proporcionar las relaciones molares de
óxidos antes indicadas, se mezclan en forma de sus solu-
ciones o dispersiones acuosas, y se calientan a temperatu-
ras de aproximadamente 25 a aproximadamente 150°C, y más
preferiblemente a temperaturas de aproximadamente 50 a
20 125°C, durante un periodo de tiempo suficiente para com-
pletar la deposición del deseado aluminosilicato de metal
alcalino, que cristaliza de la fase acuosa en forma de
diminutos cristales del producto de zeolita tipo U hidra-
25 tada. La temperatura a que se efectúa la cristalización
controla el tiempo necesario para la total cristalización,
siendo generalmente inversamente proporcional a la tempe-
ratura. A 100°C, temperatura adecuada que se mantiene fá-
cilmente mediante un baño de agua hirviendo, el tiempo ne-
cesario para la cristalización sustancialmente total de
30 la forma sódica de la zeolita U, no es generalmente menor

325955



28 JUN 1964

de aproximadamente 3 horas, y el tiempo se puede extender hasta bastante más de 100 horas, si se desea. Los cristales, una vez formados, son estables y se pueden conservar en las aguas madres acuosas durante largos periodos de tiempo, sin cambio de la estructura o rendimiento de los cristales. El producto, recuperado, por ejemplo, por filtración para separar las aguas madres, y lavado después con agua desionizada, es un aluminosilicato de metal alcalino que se puede activar para su función como sorbente de tamiz molecular, por calentamiento a una temperatura suficiente para separar el agua de hidratación o agua de cristalización, generalmente a temperaturas de aproximadamente 150 a aproximadamente 600°C, y más preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 375°C. La separación del agua de hidratación se facilita también manteniendo a la zeolita hidratada a presión subatmosférica, a medida que transcurre el calentamiento, efectuándose las últimas etapas de calentamiento preferiblemente a presiones tan bajas como 0,001 mm Hg, para efectuar la máxima activación. La resultante forma activada de metal alcalino del producto zeolita U, es un tamiz molecular que contiene aberturas de poro de aproximadamente 4 unidades Ångstrom de diámetro de la sección transversal, cuando el metal alcalino presente en la composición de zeolita U es sodio. En su forma así activada, sobre ávida mente a los hidrocarburos normalmente gaseosos que contienen 3 átomos de carbono, o menos, y en grado algo menor a los hidrocarburos normales que contienen 4 o más átomos de carbono, vapor de agua, y otras sustancias polares tales co-



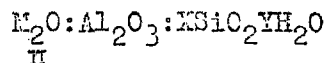
325955

mo dióxido de carbono, dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, de gases no sorbidos o sorbidos menos fácilmente, tales como nitrógeno, hidrógeno, etc. o de líquidos no sorbidos tales como hidrocarburos cíclicos y de cadena ramificada licuados.

5

La forma sódica de la zeolita U, antes de su deshidratación o activación, preparada como se ha indicado por el método anterior, tiene una composición correspondiente a la siguiente fórmula general, representativa de todas las formas de zeolitas, incluyendo la presente zeolita tipo U:

10



15

donde M es un metal que tiene una valencia n; X tiene un valor que varía según la zeolita concretamente considerada, pero para la presente zeolita U es generalmente válido un valor comprendido entre 4,3 y aproximadamente 5,55. El valor de Y también varía según la zeolita concreta y el metal "M" concreto implicado en la zeolita. En el caso de la zeolita U, Y tiene un valor de 5 a aproximadamente 8. Para la forma sódica de la zeolita U en su forma totalmente hidratada, en la anterior fórmula empírica "M" es sodio, "n" es 1, "X" tiene un valor de aproximadamente 5, e "Y" tiene un valor de aproximadamente 7.

20

25

Además de la forma sódica de la zeolita U, la presente invención se dirige también a otras formas de zeolita, en las que el catión sodio del cristal está reemplazado, al menos en parte, por otros cationes, no solo de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, sino también de otros metales monovalentes y divalentes, así como

30

325955



de no metales. El método para efectuar tal sustitución im-
plica el intercambio iónico, del ión sodio, u otro ión
inicial de metal alcalino presente en la estructura reti-
cular cristalina del producto inicial, con un ión de sus-
titución, por ejemplo, rodeando los cristales de la zeo-
lita U sódica hidratada, recuperada de las aguas madres
5 de cristalización, con una solución acuosa de una sal del
metal que se va a someter a intercambio de iones con la
zeolita U sódica. El deseado intercambio de iones se pue-
de efectuar por cualquiera de varios métodos diferentes.
10 Así, los cristales hidratados de zeolita U sódica, u otro
derivado de metal alcalino de la zeolita U, se pueden agi-
tar en una solución acuosa de una sal del metal a intercam-
biar con el sodio, preferiblemente una solución relativa-
mente concentrada de la sal, que contenga una proporción
15 de más de 1 equivalente de la sal metálica, preferiblemen-
te una proporción molar de 2:1 a 20:1 de sal por mol de
sodio de la zeolita U presente en la mezcla, aunque con
ello no se excluye el uso de soluciones acuosas diluídas,
20 de bajo contenido de sal. Los cristales de zeolita U só-
dica son retenidos en la solución durante un periodo de
tiempo de unos pocos minutos a varias horas, y luego se
pueden volver a sumergir en una solución nueva de la sal,
durante un periodo similar, para aumentar el intercambio
25 neto de iones. Por sucesivas repeticiones de este método,
una proporción grande (generalmente mayor del 30%), de hs-
ta aproximadamente 95% de los iones sodio de la zeolita
U sódica, son reemplazados por el ión metálico a intercam-
biar con ellos. Se puede efectuar un desplazamiento simi-
lar de forma continua, permitiendo que la solución de sal
30



circule por un tubo relleno con los cristales de zeolita U sódica, y la solución efluente del tubo se puede cargar en un lecho, conectado en serie, de cristales de zeolita U sódica sometidos a intercambio menos completo, para
5 conseguir el máximo beneficio con una cantidad dada de la solución de sal.

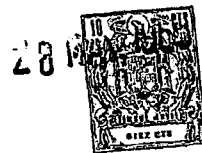
Los iones metálicos que se intercambian con el sodio de la zeolita U se pueden elegir de entre iones de dimensiones moleculares tanto menores como mayores que
10 las del sodio. Así, los iones de metales tales como litio, potasio, rubidio y cesio, de los metales alcalinos, se pueden intercambiar fácilmente con una solución acuosa de una sal del metal, por el antes mencionado contacto de la zeolita U sódica con una solución acuosa de la sal. Los
15 metales alcalinotérreos, tales como magnesio, estroncio calcio y bario, se pueden someter también a intercambio de iones con el sodio presente en la zeolita U, formando así la correspondiente zeolita U de metal alcalinotéreo, en la que al menos una parte de los átomos de sodio se
20 han reemplazado por el metal alcalinotérreo. La zeolita que se forma de esta manera, una vez activada por la antes mencionada operación de deshidratación, es un tamiz molecular selectivamente capaz de sorber moléculas que
25 tengan diámetros de la sección transversal de aproximadamente 4 a aproximadamente 5 unidades ångstrom. Las formas de metal alcalinotérreo de la zeolita U son agentes separadores particularmente útiles, del tipo de tamiz molecular, para separar selectivamente compuestos orgánicos
normales o de cadena recta, que contengan al menos 4 átomos de carbono por molécula, de sus análogos y homólogos
30

325955



de cadena ramificada y cíclica, por tener estas últimas
clases estructurales de compuestos unos diámetros de la
sección transversal que no permiten que entren en poros
de diámetro igual a 5 unidades Ångstrom. Así, las mezclas
5 hidrocarbonadas que contienen isómeros normales y de cade-
na ramificada, mezclas que generalmente son difíciles de
separar por otros medios tales como destilación fraccio-
nada, debido a la formación de mezclas de punto de ebu-
llición constante y azotrópicas, se pueden dividir en
10 fracciones sustancialmente puras de (1) los componentes
normales, y (2) una mezcla de los isómeros cíclicos y de
cadena ramificada, poniendo en contacto las mezcla hidro-
carbonada con un derivado de metal alcalinotérreo de la
zeolita U, y recuperando el efluente, consistente en los
15 componentes de cadena ramificada y cíclicos de la mezcla,
no sorbidos, sustancialmente con exclusión total de los
componentes normales. Una mezcla típica de compuestos que
se pueden separar de esta forma, por ejemplo, es una frac-
ción de gasolina del petróleo, que normalmente contiene
20 hidrocarburos normales, de cadena ramificada y cíclicos,
de C_4 a C_{11} , cuyos componentes normales tienen una clasi-
ficación de octano relativamente baja para su uso como com-
bustible para motores. Los componentes normales constitu-
yen una proporción sustancial de la fracción que hierve
25 en el intervalo de la gasolina, los cuales, si se separan,
hacen aumentar el índice de octano del efluente no sor-
bido, lo suficiente para hacer que la separación sea una
operación económicamente practicable. Después de una sepa-
ración inicial, en la que los tamices moleculares llamados
30 "gastados", que contienen componentes normales sorbidos,

325955



son recuperados del efluente no sorbido, de más octanos, los componentes normales sorbidos son recuperados de las partículas de zeolita U, tamiz molecular, "gastada", por cualquiera de varios métodos de separación. Un método de desorción especialmente eficaz implica el desplazamiento del o de los componentes normales sorbidos, con un hidrocarburo normal de peso molecular tanto menor como mayor. La corriente efluente de desorbato se puede someter independientemente a un tratamiento de isomerización, y la mezcla resultante se puede volver a someter a separación. De esta forma, una cantidad dada de material de carga de gasolina se puede convertir en el producto de cadena ramificada, de más octanos, sustancialmente hasta agotamiento de los componentes normales. Otras aplicaciones útiles de la zeolita U alcalinotérrica son su uso para la separación de los componentes normales o de cadena recta de fracciones de aceite combustible y fracciones de petróleo que hierven en el intervalo del combustible para motores de propulsión a chorro, para recuperar combustibles de alto punto de humo y baja luminosidad, a partir de los componentes aromáticos, nafténicos y de cadena ramificada de las fracciones que tienen características más pronunciadas de luminosidad y formación de humo; la recuperación de impurezas polares (tales como mercaptanos y compuestos que contienen nitrógeno) de fracciones hidrocarbonadas; y una amplia variedad de otras aplicaciones conocidas en el ramo.

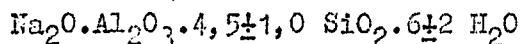
Entre otras formas de zeolita U que se pueden sintetizar a partir del derivado sódico, o de otro metal alcalino, de la zeolita, por métodos de intercambio de iones, se incluyen la forma de ión amonio, la forma de ión

325955



5 hidrógeno, y diversos otros derivados metálicos, tales como cinc, plata, cromo, cerio, manganeso, formándose todos generalmente por el antes mencionado método de intercambio de iones, entre el derivado hidratado de metal alcalino y una solución acuosa del deseado metal alcalino o sal anónica. El derivado de ión hidrógeno de la zeolita U se forma sumergiendo el producto inicial, de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, en una solución acuosa débilmente ácida de un ácido, de pH no menor de aproximadamente 4,0, durante un periodo extenso de tiempo, o lavando continuamente el derivado de metal alcalino o alcalinotérreo con una corriente de tal agua acidulada.

15 La presente composición de zeolita U se identifica y distingue de otras zeolitas, y de otras formas de tamices moleculares sorbentes del tipo de aluminosilicato metálico, tomando como base sus propiedades físicas y químicas, incluyendo su composición, sus propiedades como tamiz molecular (selectividad), su carácter óptico, su módulo cristalino, y especialmente por la forma de la difracción de rayos X, en polvo, y por su estructura cristalina. La composición química de la zeolita U sódica corresponde a un compuesto inorgánico que tiene la siguiente fórmula empírica:



25 Uno de los medios positivos más directos para identificar y caracterizar a la presente zeolita U es por el método de difracción de rayos X, en polvo, y por examen óptico de sus cristales. El método para identificar una sustancia cristalina por medida de las distancias entre los átomos que constituyen su estructura de red cristalina es
30 un método ya consagrado, y de validez reconocida, como me-

325955



I/I_0 representa las intensidades de línea, respecto a la línea más fuerte.

5 Las formas de difracción de rayos X de los derivados sódico, potásico y cálcico de la zeolita U han sido fotografiadas. Las fotografías correspondientes de las formas de difracción de rayos X de los derivados sódico, potásico y cálcico de la chabacita, así como la forma de la difracción de rayos X de la chabacita natural (extraída en Nova Scotia) se sitúan adyacentes a las fotografías de las formas de difracción de los correspondientes derivados de zeolita U, como comparación para distinción entre las formas correspondientes de zeolita U y un tipo de zeolita con el que se puede confundir la zeolita U, debido a la presencia de ciertas líneas de la forma de la chabacita en la forma de la zeolita U. Estas diferencias son también evidentes por comparación de los valores tabulados de I/I_0 para las formas derivadas de la chabacita que aparecen en los ejemplos de la presente invención; solo hay ciertas líneas comunes en la forma de ambas zeolita y aquellas líneas que son comunes se presentan con intensidades notablemente diferentes en las formas de las dos zeolitas.

15
20
25
30 Una diferencia aún más notable en la estructura cristalina esencial de la zeolita B y de la chabacita se pone en evidencia por varias otras características físicas. Así, las reproducciones fotograficas del examen microscópico de cristales de zeolita U y cristales de chabacita con luz transmitida y luz polarizada demuestran claramente que los cristales de zeolita U tienen una forma enteramente diferente de la de la chabacita, ya que los crista-

325955 11



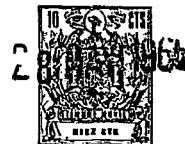
5 les de chabacita son anisotrópicos (la luz tiene velocidades cuando se desplaza a través del cristal, en al menos dos direcciones distintas) mientras que los cristales de zeolita U son isotrópicos (la luz tiene la misma velocidad en todas direcciones a través de las cristalitas).
Un examen separado de las cristalitas de zeolita U con luz polarizada no transmite nada de luz, y una microfotografía de cristalitas de zeolita U está totalmente en blanco.

10 Esta diferencia esencial de las formas cristalinas de las cristalitas de zeolita U y de la chabacita, se establece examiando la respuesta de las respectivas zeolitas al examen óptico, tal como, por ejemplo, en uan determinación de los índices de refracción de las respectivas zeolitas. Así, los índices de refracción de estas zeolitas se tabulan como sigue (usando una luz que tiene la longitud de onda de la luz verde, en un método normalizado):

| <u>Zeolita U p.ej. forma potásica)</u> | <u>Chabacita (p.ej. forma potásica)</u> |
|--|---|
| 1,448 | 1,464 |
| - | 1,468 |

25 Por tanto, las diferencias de estructura cristalina son sustancialmente, como lo indican los anteriores índices de refracción. Mientras que la chabacita es anisotrópica (es decir, transmite un rayo de luz del rayo primario no solo a lo largo del eje alfa, sino también a lo largo del

30



eje alfa, sino también a lo largo del eje gamma del refractómetro), la zeolita U es isotrópica (transmite un rayo solo a lo largo del eje alfa, y nada a lo largo del eje gamma del refractómetro). Además, el hecho de que el rayo de luz transmitido por la zeolita U a lo largo del eje alfa difiere sustancialmente en velocidad respecto al rayo gamma de la chabacita (siendo las relaciones entre las velocidades de los respectivos rayos transmitidos, en relación a sus velocidades en el aire, de 1,443 frente a 1,464, respectivamente), indica que las estructuras cristalinas difieren sustancialmente, y confirma la conclusión de que se trata de dos composiciones sustancialmente diferentes, así, un cristal isotrópico tal como la zeolita U tiene estructura cúbica, lo que indica que la luz transmitida desde dentro del cubo se desplazará en todas direcciones a la misma velocidad. Por otra parte, la estructura de los cristales de chabacita es algo distinta de la cúbica (por ser anisotrópica).

Otra evidencia de la diferencia fundamental de la estructura cristalina de la zeolita U, en comparación con la chabacita, es el comportamiento de las respectivas zeolitas como sorbentes. Estas conclusiones serán confirmadas cuantitativamente en los ejemplos, pero, cualitativamente, la zeolita U cálcica (activada por deshidratación de su agua de cristalización) sorbe hasta 12% de su peso de n-butano (0,12 partes en peso del hidrocarburo por cada parte en peso de zeolita), mientras que la chabacita cálcica (activadas de forma similar, para separar su agua de cristalización) no sorbe ninguna cantidad detectable del mismo hidrocarburo en las mismas o cualquier

325955

28



5 otras condiciones de sorción. Además, los derivados sódicos de las dos zeolitas, cuando a la sorción de n-butano. Así, la zeolita U sódica sorbe 4 partes de n-butano por 100 partes en peso de zeolita; la chabacita no sorbe nada, aunque el derivado cálcico, sometido a intercambio de io-

10 Las anteriores distinciones, y otras, establecen de forma concluyente el carácter inigualado y la utilidad de la zeolita U, como composición de aluminosilicato metálico.

15 Como se ha indicado antes, la presente zeolita U tiene capacidades de sorción que no tienen igual, en comparación con algunos adsorbentes conocidos corrientemente, tales como gel de sílice, carbono activo, alúmina, y otros bien conocidos en el ramo. Los últimos adsorbentes retienen en sus superficies a las moléculas polares e insaturadas, exclusivamente por fuerzas electrostáticas, siéndo la adsorción (a diferencia de la cualidad de sor-

20 ción que presentan los tamices molculares) claramente del tipo superficial, con selectividades proporcionales al punto de ebullición a temperatura crítica de los diversos adsorbatos elegibles, en una mezcla de compuestos.

25 La presente zeolita U ocluye la clase particular de compuestos sorbato retenidos dentro de los poros de la zeolita, por tamizado y aceptando en sus poros solamente aquellas moléculas presentes en una mezcla de compuestos que caen dentro de ciertas limitaciones de tamaño. Esta llamada acción de tamiz molecular retiene a las moléculas sor-

30



bidas dentro de los poros, por arrastre o captura de solamente aquellas moléculas, presentes en la mezcla, cuyos diámetros de la sección transversal permiten que entren en las aberturas de poro formadas en la zeolita cuando esta última es deshidratada o activada por pérdida de su agua de hidratación. La selectividad de la zeolita U para el componente sorbato, por tanto, se acerca al infinito, de forma que se puede efectuar la sorción a partir de mezclas que contienen concentraciones estrechamente pequeñas de sorbato, o a partir de mezclas gaseosas en las que el sorbato está presente con presiones de vapor extremadamente no bajas. En consecuencia, el uso de la presente zeolita U en procedimientos de separación permite la recuperación de sorbatos de mezclas que no se podrían tratar económicamente con otros agentes de separación o adsorbentes, tales como gel de sílice o carbón. Por tanto, los últimos adsorbentes no tienen nada de la actividad de tamiz molecular de la presente zeolita U. Por ejemplo, la zeolita U sódica, activada por calentamiento hasta una temperatura de deshidratación, aproximadamente de 350°C, presenta una notable selectividad, a bajas temperaturas, para el componente oxígeno de mezclas de nitrógeno-oxígeno, tal como aire, mientras que tanto el carbón como el gel de sílice adsorben cantidades sustanciales de ambos gases a la misma temperatura, y, por tanto, no presentan selectividad para el oxígeno.

El tamaño de las aberturas de poro de la forma sódica de la zeolita U es de 3 a aproximadamente 4 unidades ángstrom, permitiendo la entrada en los poros (es decir, la sorción) de moléculas que tengan unos diámetros

325955

28 MAY 1968



5 medios de la sección transversal de aproximadamente 4 unidades Ångstrom, o menos, pero excluyendo a las moléculas que tengan mayores diámetros de la sección transversal. Así, el metano, etano y propano son fácilmente sorbidos por la zeolita U sódica activada, pero el butano (en mucho menor grado) y homólogos, cuando se ponen en contacto con el sorbente, no son sorbidos sustancialmente; por tanto, se cree que sus diámetros moleculares son mayores que los diámetros de la sección transversal de los poros de la zeolita.

10 Las formas de zeolita U sometidas a intercambio de iones con metales alcalinotérreos, que tienen aberturas de poro de aproximadamente 4 a aproximadamente 5 unidades angstrom, presentan una acción selectiva de tamiz molecular de un tipo diferente que las formas de derivado de metal alcalino de la zeolita U. Así, la zeolita U cal-
15 cica activada, además de aceptar en sus poros a todos los gases y líquidos capaces de entrar en los poros de los derivados de sal de metal alcalino de la zeolita U, presenta una actividad selectiva de sorción para las moléculas que contienen 4 o más átomos de carbono, de estructura de
20 cadena rectilínea, o "normal" (a diferencia de los compuestos que tienen una estructura de cadena ramificada o cíclica), teniendo los compuestos normales unos diámetros de la sección transversal no mayores de aproximadamente 5
25 unidades Ångstrom. La zeolita presenta menor selectividad para los compuestos que tienen menos de 4 átomos de carbono, y mayor selectividad para los compuestos que contienen uno o más radicales polares, siendo estos últimos sorbidos y retenidos por el tamiz molecular sorbente en grado sus-
30



tancialmente mayor que cualquier compuesto no polar, tal como un hidrocarburo. Esta selectividad para los compuestos normales está también ausente en los adsorbentes bien conocidos tales como gel de sílice y carbón. El tamaño máximo, en función del diámetro de la sección transversal de los poros de la zeolita U cálcica (representativa, por ejemplo, del derivado alcalinotérreo) es de aproximadamente 5 unidades ² angstrom. Así, los compuestos cíclicos, tal como benceno, que tienen un diámetro mínimo proyectado de la sección transversal, de aproximadamente 6,8 unidades ³ angstrom, no entrarán por difusión en los poros de la zeolita U cálcica, aunque el n-butano (diámetro máximo proyectado de la sección transversal aproximadamente igual a 4,9 unidades ⁴ angstrom) entrará fácilmente en las aberturas de poro, y será retenido por la forma cálcica de la zeolita U. Por igual razón, el isobutano (diámetro mínimo proyectado de la sección transversal aproximadamente igual a 5,6 unidades ⁵ angstrom) no será apreciablemente sorbido por la zeolita U cálcica.

Tanto las formas de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de la zeolita U sorben preferiblemente a compuestos polares o insaturados, a partir de una mezcla de compuestos sorbibles que contiene a los mismos, así como componentes saturados o apolares, aún cuando la concentración o presión de vapor del componente polar o insaturado sea solo una fracción de la mezcla. Así, el agua o dióxido de carbono serán separados selectivamente de una mezcla con monóxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno o un hidrocarburo ligero, gaseoso o líquido, aunque el oxígeno será sorbido preferentemente de una mezcla con nitrógeno. Análogamente, el dióxido de azufre,



amoníaco y sulfuro de hidrógeno serán sorbidos preferen-
temente a partir de una mezcla de los mismos con hidró-
geno, oxígeno, nitrógeno o monóxido de carbono. Si exis-
te un hidrocarburo insaturado en mezcla con análogos u
5 homólogos saturados, el componente insaturado será sor-
bido preferentemente de la mezcla. Así, el buteno-1 será
sorbido selectivamente de una mezcla de buteno-1 y n-pen-
tano, aunque el n-buteno tiene menor peso molecular y, por-
tanto, en general, tiende a un grado menor de absorción
10 que el n-pentano, tomando como base el peso molecular;
de todas formas, el n-buteno será separado selectivamente
de tal mezcla.

La presente invención se describe más, respec-
to a varias de sus realizaciones, en los siguientes ejem-
15 plos, que sin embargo no pretenden restringir el alcance
de la invención, necesariamente de acuerdo con la misma.

EJEMPLO I

En las experiencias siguientes, una solución a-
20 cuosa de aluminato sódico se mezcló con un material capaz
de producir ácido silícico, cuya identidad se varió en
cada una de las varias experiencias, para establecer el
efecto de la concentración de ión sodio sobre la formación
de zeolita U. La solución acuosa de aluminato sódico, que
25 contenía diversas proporciones de aluminato sódico según
la experiencia, se mezcló con la fuente de ácido silícico,
variándose la relación entre los reaccionantes, en las
varias preparaciones, para proporcionar relaciones mola-
res entre óxidos metálicos dentro de los siguientes inter-
30 valos:



| | |
|--|------------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,0 a 6,0 |
| $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | 0,15 a 0,6 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ | 40 a 100 |

5 Las fuentes específicas de ácido silícico utilizadas en cada una de las experiencias se indican en las notas de la siguiente Tabla II. En aquellas preparaciones en que el sodio estuvo presente en cantidad mayor que la mínima requerida estequiométricamente, se suministró como hidróxido sódico disuelto en la solución o suspensión acuosa de ácido silícico, aunque también se podrían haber añadido a la mezcla acuosa fuentes de sodio adicional tales como solución de aluminato sódico, o por adición de silicato sódico (vidrio soluble) al ácido silícico. En todos los casos, la solución acuosa de aluminato sódico se agitó enérgicamente en un vaso de vidrio, al que se añadió el sol de silícico de una sola vez. Se forma inmediatamente un gel al mezclar las soluciones, agitándose luego la mezcla hasta que se obtiene un mezclado homogéneo. La mezcla gelificada se puso luego en un autoclave calentado con vapor de agua, mantenido a 100°C durante un periodo de tiempo indicado en la siguiente tabla, variable para las varias experiencias. El autoclave cerrado es una forma conveniente de recipiente de reacción para formar la zeolita, ya que se evita la evaporación de agua de la mezcla acuosa, manteniendo la proporción de agua en la mezcla a un valor sustancialmente constante. Después del periodo de reacción indicado, y después de enfriar, el producto se filtró y luego se lavó con agua desionizada, hasta que el filtro efluente tenía un pH de aproximadamente 10.

10

15

20

25

30 La torta de filtración producida, una sustancia blanca pulve-

325955

28



5 rulenta, después de secar al aire hasta peso constante, se sometió a examen cristalográfico para determinar su identidad. La forma de la difracción de rayos X, el examen microscópico de los cristales, el índice de refracción y en algunos casos el análisis del producto secado al aire, fueron obtenidos para distinguirlo de otras variedades de aluminosilicatos sódicos hidratados, que tenían su propia forma característica de difracción y sus propias propiedades físicas.

10 La forma sódica de la zeolita, obtenida de la forma anterior, se convirtió en la correspondiente forma cálcica de la zeolita, por intercambio de iones de la zeolita sódica con una solución de sal cálcica. Para este fin, el producto de zeolita lavado de la anterior preparación, se mezcló a temperatura ambiente con una solución
15 que contenía 80 g de cloruro cálcico por litro de agua, efectúandose el intercambio de iones por percolación de la solución de cloruro cálcico a través de una columna de cristales de zeolita U sódica preparados como se ha indicado antes, usando un volumen de solución de sal cálcica suficiente para proporcionar un exceso de ión Ca^{++} , respecto al teóricamente necesario para el total intercambio de iones de todo el ión sodio de la zeolita. Otro método para efectuar el deseado intercambio de iones comprende mezclar la forma sódica de la zeolita con una solución acuosa de cloruro cálcico, que contenga el ión Ca^{++} SUFICIENTE para desplazar teóricamente todo el ión sodio de la sal, y dejando reposar la mezcla durante un periodo de 10 minutos a aproximadamente 1 hora, filtrando y volviendo a mezclar la torta de filtración con una
25
30



solución nueva de cloruro cálcico, y repitiendo el método hasta que el filtrado contenga poco o nada de iones sodio. Por los medios de anteriores, se obtiene una forma cálcica de zeolita U, por intercambio de iones, en la que al menos el 83%, hasta más del 95% del ión sodio originalmente presente en la zeolita es reemplazado por calcio. El intercambio con calcio tiene lugar a temperatura ambiente, pero se pueden emplear también temperaturas mayores o menores.

La zeolita, tanto en su forma sódica como cálcica se activó (es decir, se deshidrató) por calentamiento del producto, secado al aire, a una temperatura de aproximadamente 350°C y a presiones de la aproximadamente 10 mm Hg, durante un periodo de aproximadamente 2 horas. En otro método para activar las partículas de zeolita, que se empleó el alguna de las muestras, se forzó el paso de nitrógeno que fluía a través de una columna de los cristales, a temperatura de aproximadamente 350°C, durante un periodo de 1 a 4 horas. Las partículas de zeolita activada recuperadas tienen actividad como tamiz molecular, como lo demuestra la capacidad de las partículas para sorber n-butano a partir de una mezcla de n-butano e isobutanos. La actividad (es decir, la capacidad) de varios productos de zeolita preparados en las varias experiencias, y otras propiedades físicas y químicas de los productos, se relacionan en la siguiente Tabla II.

325955

28



Tabla II

PREPARACION DE ZEOLITA U, EN SUS FORMAS SODICA Y CALCICA

| Experiencia nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------|----------|----------|----------|-------|
| 5 | | | | | |
| Reactivos, g | | | | | |
| Silicato sódico (4) | - | - | - | 210,7 | 25,2 |
| Aluminato sódico | 20 (1) | 22,3 (2) | 22,3 (2) | 46,5 (1) | 16,43 |
| Nalcoag 35% SiO ₂ (3) | 63,6 | 35,7 | 63,6 | - | - |
| Hidróxido sódico | 4,0 | 0,2 | 0,0 | - | - |
| 10 Agua | 37 | 43 | 59 | 650,0 | 110 |
| Relaciones molares de óxidos cargados | | | | | |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 4,7 | 5 | 4 | 4,74 | 1,2 |
| H ₂ O/Al ₂ O ₃ | 1,73 | 1,2 | 1,2 | 2,79 | 1,40 |
| H ₂ O/Na ₂ O | 51,7 | 50 | 50 | 79,13 | 51,0 |
| Na ₂ O/SiO ₂ | 0,37 | 0,24 | 0,3 | 0,59 | 1,14 |
| 15 Período de cristalización a 100°C, horas | 63 | 36 | 107 (5) | 18 | 15 |
| Rendimiento de zeolita sódica, g | 44,4 | 62,7 | 55,6 | 20,7 | 20,1 |
| 20 Tipo de zeolita | (8) | (3) | (7) | (6) | (7a) |
| Capacidad, g sorbidos por 100 g de zeolita (9) | 11,7 | 15,7 | 5,9 | 0,0 | 13,1 |
| Relación molar de óxidos en la zeolita | (10) | (12) | (11) | | - |
| 25 Notas: | | | | | |
| (1) Suministrado por Monsanto Chemical Co.; 25,7% de volátiles, 69,3% de NaAlO ₂ , 5,0% de NaOH. | | | | | |
| (2) Suministrado por National Aluminate Corp.; grado 680: 20,0% de volátiles. 73,6% de NaAlO ₂ , 6,4% de NaOH. | | | | | |
| 30 (3) Suministrado por National Aluminate Corp.; 35% de | | | | | |



SiO_2 , sustancialmente exento de sodio; SiO_2 en forma de sol de sílice coloidal.

(4) Vidrio soluble: 27,0% de SiO_2 , 9,5% de Na_2O , 63,5% de H_2O .

5 (5) Producido a 120°C .

(6) Completamente gismondita, como se determina por la forma de la difracción de rayos X. Los cristales tienen un tamaño de aproximadamente 10 micras.

10 (7) Zeolita U mezclada con pequeñas cantidades de gismondita. La forma de la difracción de rayos X de la mezcla indica una forma débil de gismondita ortorrómbica, más una fuerte forma de zeolita U; 0,5 micras de tamaño.

(7a) Zeolita A, el tipo cubierto por la Patente EE.UU. 2.882.243, expedida a R. M. Milton, que tiene una forma de difracción de rayos X indicada y descrita en dicha Patente EE.UU; aproximadamente 1,5 micras de tamaño.

15 (8) Zeolita U, con fuerte espectro de producto descrito en la Tabla A para la zeolita U sódica.

(9) Capacidad de la sal cálcica de la zeolita (zeolita U, intercambiado el 83% del Ca), determinada por sorción de nobutano en zeolita, a presión atmosférica y a 25°C .

20 (10) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,6\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; forma intercambiada con calcio (intercambiado el 83,7%): $0,97(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4\text{SiO}_2 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$.

25 (11) $0,93\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,3\text{SiO}_2 \cdot 6,6\text{H}_2\text{O}$

(12) $0,98\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,55\text{SiO}_2 \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$.

EJEMPLO 2

30 Se preparó un gel de sílice-alúmina, en el que la relación entre sílice y alúmina fué aproximadamente de

325955

28



5,0, mezclando un sol de sílice, previamente formado, con un sol de alúmina, precipitando el gel mixto al mezclar los soles con hidróxido amónico. La mezcla gelificada precipitada se lavó con agua desionizada, hasta que los lavados (filtrado) estuvieron sustancialmente exentos de iones. La mezcla gelificada (torta de filtración) recuperada se mezcló después con el agua e hidróxido potásico suficientes para producir una mezcla acuosa que contenía las siguientes relaciones entre óxidos:

10

| | | |
|--|---|------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | : | 5,0 |
| $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | : | 0,5 |
| $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | : | 2,5 |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ | : | 98,0 |

15

La mezcla resultante se agitó para formar una suspensión, y luego se transfirió a un autoclave, y se calentó durante 16 horas a 150°C (en el autoclave cerrado). Al final de este periodo de reacción se había separado una masa de cristales de la capa acuosa transparente superior. Los cristales resultante se filtraron de las aguas madres, y la torta de filtración se lavó con agua desionizada, hasta que el filtrado tenía un pH de aproximadamente 9,0. Los cristales se secaron al aire y se dejaron que alcanzaran el equilibrio (peso Constante) respecto a la atmósfera ambiente, a temperaturas ambiente (aproximadamente 26°C). Este material tiene un índice de refracción de 1,464 (eje alfa) y 1,468 (eje gamma). El examen de los cristales mostró que tenían aproximadamente 10 micras de largo, y forma lenticular. El análisis del sólido secado al aire (hidrato) proporciona para la sal potásica la

20

25

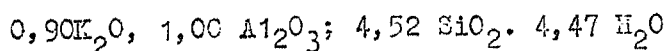
30

325955

28



fórmula empírica siguiente:



El examen de los cristales por métodos de difrac-
ción de rayos X establece que el material es chabacita
5 potásica, que tiene las propiedades y forma de difracción
de rayos X indicadas por R.M. Barrer y J.W. Baynham en J.
Chen. Soc., 1959. página 2882. Su forma de difracción
de rayos X se tabula en la siguiente Tabla III.

Una muestra de la chabacita potásica hidratada,
10 preparada como se indica antes (conteniendo 16,1% de K_2O),
se sometió a intercambio de iones para producir los co-
rrespondiente derivados de sal sódica y cálcica. El inter-
cambio de iones transcurre lentamente, incluso a 100°C y
con soluciones concentradas de cloruro cálcico y sódico.
15 Así, para preparar la sal de chabacita sometida a inter-
cambio con calcio, la sal potásica se calentó en una solu-
ción acuosa de cloruro al 15% (exceso de Ca^{++} del 1000%),
durante 2 horas. Después de sedimentar, el líquido que so-
brenadaba se decantó de los cristales, que se lavaron has-
20 ta que el filtrado estuvo exento de cloruro, se secaron
al filtrado estuvo al aire, y se analizó el potasio. Solo
se había intercambiado el 41% del potasio, en la reacción
inicial de intercambio. La sal filtrada se volvió a calen-
tar en una solución acuosa de cloruro cálcico al 15% (ex-
25 ceso de Ca^{++} del 1000%), durante un periodo adicionalde
2 horas, a 100°C (intercambio del 68% del calcio). Después
de una tercera reacción de intercambio, se había desplaza-
do por intercambio de iones el 85% del potasio. Las succ-
sivas reacciones de intercambio de iones sustancialmente
30 a las condiciones anteriores no aumentaron apreciablemente

325955



MAY. 1966

5 el desplazamiento del potasio. Cuando se activó de la forma antes descrita (es decir, deshidratando el agua de cristalización), la zeolita intercambiada con calcio no tenía sustancialmente actividad de tamiz molecular, tal como se mide por la capacidad para sorber hidrocarburos.

10 El derivado de chabacita potásica sometido a intercambio con sodio se formó por un método de intercambio con sodio, entre chabacita potásica y cloruro sódico, esencialmente similar al anterior método de intercambio con calcio, salvo en que se usó como fuente de ión sodio una solución acuosa de cloruro sódico al 15%. La forma de la difracción de rayos X del derivado de sal sódica de la chabacita y tabula en la siguiente Tabla III. También se determinó la capacidad de sorción del derivado de sal sódica, pasando una mezcla de hidrocarburos a través de una masa de los cristales, activados por deshidratación a 350°C. La sal fué completamente inactiva como sorbente de tamiz molecular.

20 La diferencia de estructura cristalina y forma entre la chabacita y sus derivados salinos se verifica también por contraste en la facilidad para efectuar un intercambio de iones entre la zeolita de metal alcalino y una sal cálcica, o una sal diferente de metal alcalino, en solución acuosa. Así, la zeolita U experimentará un intercambio del 95% de su ión sódico con calcio, a temperatura ambiente (24°C), con la zeolita U sumergida en una solución acuosa de cloruro sódico al 15%, durante 2 horas.

25 Las formas de difracción de rayos X para las diversas chabacitas sódica, potásica, cálcica y natural, se tabulan en forma numérica en la siguiente Tabla III;

30



la comparación de las intensidades relativas de la radiación transmitida, a los espaciamientos interplanares indicados, dentro de los cristales, con los correspondientes valores dados para las sales de zeolita U en la anterior Tabla A, establece la individualidad de las respectivas zeolitas, y señala de forma concluyente la disimilitud de las especies.

TABLA III

FORMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS SALES DE CHABACITA

| <u>Chabacita sódica</u> | | <u>Chabacita potásica</u> | | <u>Chabacita cálcica</u> | | <u>Chabacita natural</u> | |
|-------------------------|------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| d(obs.) | I/I ₀ | d(obs.) | I/I ₀ | d(obs.) | I/I ₀ | d(obs.) | I/I ₀ |
| 9,3 | 30 | 9,3 | 80 | 9,3 | 53 | 9,3 | 75 |
| 6,8 | 25 | 6,9 | 25 | 6,8 | 31 | 6,8 | 20 |
| | | | | 6,3 | 6 | 6,3 | 5 |
| 5,5 | 20 | 5,5 | 15 | 5,5 | 35 | 5,5 | 35 |
| 4,98 | 40 | 4,98 | 30 | 4,98 | 50 | 4,98 | 35 |
| 4,64 | 6 | 4,67 | 7 | 4,62 | 6 | 4,62 | 10 |
| 4,29 | 80 | 4,33 | 70 | 4,29 | 100 | 4,59 | 100 |
| | | | | 4,03 | 6 | | |
| 3,95 | 8 | 3,97 | 10 | 3,95 | 10 | 3,95 | 7 |
| 3,86 | 20 | 3,86 | 30 | 3,86 | 25 | 3,85 | 20 |
| 3,57 | 25 | 3,57 | 25 | 3,57 | 30 | 3,56 | 35 |
| 3,44 | 20 | 3,45 | 15 | 3,44 | 30 | 3,44 | 15 |
| | | | | | | 3,34 | 4 |
| 3,22 | 10 | 3,23 | 10 | 3,22 | 9 | 3,20 | 5 |
| 3,16 | 10 | 3,17 | 15 | 3,16 | 15 | 3,15 | 10 |
| 2,92 | 100 | 2,92 | 100 | 2,92 | 95 | 2,92 | 55 |
| 2,88 | 40 | 2,89 | 65 | 2,88 | 40 | 2,88 | 30 |
| | | | | | | 2,83 | 5 |
| 2,77 | 6 | 2,78 | 5 | 2,76 | 6 | 2,76 | 5 |
| 2,68 | 8 | 2,69 | 7 | 2,67 | 9 | 2,67 | 15 |
| 2,60 | 20 | 2,60 | 25 | 2,60 | 25 | 2,60 | 20 |
| | | 2,58 | 7 | | | 2,56 | 5 |
| 2,50 | 10 | 2,50 | 10 | 2,49 | 15 | 2,49 | 20 |
| | | 2,35 | 5 | 2,34 | 4 | 2,34 | 4 |
| 2,29 | 6 | 2,30 | 9 | 2,29 | 10 | 2,29 | 5 |
| | | | | | | 2,27 | 5 |
| 2,12 | 4 | | | | | | |
| 2,03 | 10 | 2,09 | 10 | 2,08 | 15 | 2,08 | 10 |

Chabacita mineral extraída en Nova Scotia

30

La comparación de las formas de la difracción de

325955

28 M



5 rayos X para las sales de chabacita que se muestran en la
Tabla III, con las formas de las correspondientes sales
de zeolita U, indica una diferencia de la estructura cris-
talina entre la chabacita y la zeolita U. La evidencia
más clara de esto es la presencia de una fuerte línea de
11,5 Ångstroms en el tipo U, la cual falta en todas las
formas de chabacita. Análogamente, hay líneas bastante
fuertes presentes en todas las chabacitas, para los es-
paciamentos de 3,57 Ångstroms y 2,49 Ångstroms, las cua-
les faltan completamente en la forma de la zeolita U.
10

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-
ción en España por VEINTE años, son los siguientes:

20 1º.- Un procedimiento para preparar un aluminosilicato sintético cristalino que tiene la composición, expresada en términos de relaciones molares de óxidos,
 $M_2O : Al_2O_3 : X SiO_2 : Y H_2O$ donde M es un catión elegi-
do del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, un metal
25 alcalino y un metal alcalinotérreo, n es la valencia del
catión X tiene un valor comprendido entre 4,3 y 5,55, Y
tiene un valor hasta alrededor de 3, siendo los cristales de dicho aluminosilicato isotrópicos y teniendo el
espectro de difracción de rayos X de los derivados del me-
tal alcalino y del metal alcalinotérreo valores numéricos
30



designados para los derivados de sodio, potasio y calcio en la tabla A de la Memoria anexa, cuyo procedimiento comprende mezclar un sol de sílice dispersado en agua inicialmente capaz de formar gel de sílice, un compuesto de aluminio capaz de formar gel de alúmina, agua, y una base de metal alcalino soluble en agua, suministrando las proporciones de dichos ingredientes una mezcla acuosa, la composición de la cual, expresada en términos de relaciones molares de óxido, queda dentro de los siguientes intervalos:

$$M_2O/SiO_2 : \text{de } 0,15 \text{ a } 0,6$$

$$H_2O/M_2O : \text{de } 30 \text{ a } 200$$

$$SiO_2/Al_2O_3 : \text{de } 2 \text{ a } 10$$

donde M es un metal alcalino, mantener la mezcla acuosa a una temperatura comprendida en el intervalo de alrededor de 25° a alrededor de 150°C. por un periodo entre alrededor de 5 y alrededor de 200 horas, durante el cual se forman cristales de dicho aluminosilicato de metal alcalino, y separar dichos cristales de las aguas madres.

2°.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque dicha mezcla acuosa es mantenida a una temperatura comprendida entre alrededor de 50° y alrededor de 125°C.

3°.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el sol de sílice está sustancialmente libre de metal alcalino, y las proporciones de dichos ingredientes suministran una mezcla acuosa, la composición de la cual, expresada en términos de relaciones molares de óxidos, queda dentro de los siguientes intervalos:

30

325955



M_2O/SiO_2 : de 0,2 a menos de 0,4

H_2O/M_2O : de 30 a 100

SiO_2/Al_2O_3 : de 3,0 a 6,0

5 4^o.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque dichos cristales separados de las aguas madres acuosas, son sometidos a intercambio iónico con una solución acuosa de un compuesto soluble en agua de un catión elegido del grupo que consiste en un metal alcalino diferente del metal de
10 dicha base de metal alcalino y un metal alcalino-térreo.

 5^o.- El procedimiento de la reivindicación 4, caracterizado además porque dicha sal soluble en agua es una sal de calcio.

15 6^o.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque los cristales separados de la mezcla acuosa son secados y seguidamente activados por calentamiento a una temperatura de entre aproximadamente 150^o y aproximadamente 600^oC.

20 7^o.- El procedimiento de la reivindicación 6, caracterizado además porque dicha activación se efectúa a una presión reducida.

 8^o.- El procedimiento de la reivindicación 6, caracterizado además porque dicha activación se efectúa en la presencia de un gas inerte que fluye a través.

25 9^o.- Un procedimiento para preparar un aluminosilicato sintético cristalino.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

30

325955

27



Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas
a máquina por una sola cara.

27 ENE 1967

Madrid,

P.A.