

30

13



EXPOSICION TECNICA
MEXICO, D.F.
B 03
MAY 1967

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK,

N.Y. 10017, Estados Unidos

ENUNCIADO: "UN METODO PARA EL TRATAMIENTO DE UN

ADSORBENTE SELECTIVO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 690.757 del 15-12-1967

13 DIC



1 Este invento se refiere a un método para el tratamien
to de los adsorbentes selectivos a base de tamices molecu-
lares empleados en la separación de mezclas orgánicas, ba-
sada en las diferencias de dimensiones moleculares de los
5 componentes de la mezcla. Más especialmente, el invento se
refiere a la reactivación o restauración de la actividad
de los tamices moleculares adsorbentes selectivos utiliza-
dos en los procesos de separación, cuya selectividad ha dis-
minuído por el uso.

10 Es conocido en la técnica, por ejemplo en la paten-
te estadounidense 2.908.639 de Carter, que los tamices mole-
culares adsorbentes selectivos de estructura tipo 5 Å. utili-
zados en la separación de hidrocarburos de cadena lineal de
las mezclas hidrocarbonadas, acumulan gradualmente depósitos
15 alquitranosos y/o carbonosos, que requieren un tratamiento
frecuente (o regeneración) para separar estos depósitos y
restaurar la capacidad de sorción del adsorbente selectivo
hasta su capacidad selectiva original o próxima a ella. Es-
tos métodos pueden comprender el tratamiento del adsorbente
20 selectivo gastado con un disolvente apropiado para eliminar
del mismo cualquier depósito adherente soluble que pueda en-
contrarse presente, seguido de la eliminación de los restan-
tes depósitos, por ejemplo depósitos de carbón o carbonosos,
mediante la combustión controlada en presencia de un gas que
25 contenga oxígeno o de aire, para oxidar estos depósitos. Las
temperaturas de combustión adecuadas están comprendidas en-
tre 600° y 1000°F (315° y 538°C), evitándose temperaturas de
combustión excesivas que destruirían o dañarían la estructu-
ra cristalina del adsorbente que se está tratando. No obstan-
30 te, pueden producirse puntos calientes locales, y frecuente-



1 mente se producen, en estos métodos de regeneración conoci-
dos, con el resultado de que una parte de la fase o fases
zeolíticas del adsorbente selectivo se cambia a fase o
fases no zeolíticas que reducen la capacidad de sorción de
5 la zeolita cuando se utilizan como adsorbente selectivo.

Ahora se ha encontrado que después de someter un ta-
miz molecular adsorbente selectivo a cierto número de es-
tas regeneraciones oxidativas, la capacidad de sorción del
adsorbente para el componente preferentemente adsorbible
10 de la mezcla de hidrocarburos que se está tratando en el
proceso de separación, disminuye materialmente, es decir
del orden de 5 a 30 % de su capacidad original y esta pér-
dida de actividad no puede ser recuperada fácilmente median-
te las técnicas de regeneración actualmente conocidas.

15 De acuerdo con el presente invento, la disminución
o reducción de la capacidad adsorbente de un tamiz molecu-
lar adsorbente selectivo empleado en un procedimiento de
separación de hidrocarburos y que ha sido periódicamente
regenerado mediante combustión controlada en presencia de
20 un gas conteniendo oxígeno, puede ser restaurada o material-
mente mejorada por el método del presente invento que con-
siste en una primera etapa de tratamiento en la que se po-
ne en contacto dicho adsorbente selectivo regenerado con
una solución acuosa de una sal soluble en agua de un metal
25 alcalino, en cantidad suficiente para convertir el conte-
nido en catión intercambiable de dicha zeolita en el ca-
tión de dicho metal alcalino, una segunda etapa de trata-
miento de la zeolita de metal alcalino formada con una so-
lución acuosa de hidróxido sódico para convertir cualquier
30 fase no zeolítica formada durante las diversas regeneracio-



1 nes oxidativas en zeolita sódica y una etapa final de con-
tacto de la zeolita tratada resultante con una solución
acuosa de una sal soluble en agua que contenga el mismo
cation que ha sido separado de dicha zeolita en la primera
5 etapa de tratamiento para volver a convertir la porción
metálica alcalina intercambiada de dicha zeolita en el ca-
tion de la citada sal soluble en agua.

El método del presente invento es aplicable a la
restauración de la capacidad de cualquier zeolita periódicamente regenerada cuya capacidad de sorción se ha reducido por el uso. Dentro de los límites del invento están incluidas las zeolitas cristalinas naturales y/o sintéticas, tales como chabacita, analcita, facolita, gmelinita, harmotome, mordenita y similares o formas modificadas de estas zeolitas por cambio adecuado de base. Las zeolitas cristalinas sintéticas con tamaños de poros comprendidos entre 3 y 15 unidades Angstrom, vendidas con el nombre comercial de zeolitas tipo Linde, son especialmente adecuadas para el tratamiento por el método del invento. Una
15 zeolita especialmente preferida es un aluminosilicato de calcio y sodio conocido como adsorbente selectivo Linde Tipo 5^o A.

La sal de metal alcalino utilizada en la primera etapa de tratamiento es una sal de sodio soluble en agua, por ejemplo cloruro, sulfato, borato, carbonato, bicarbonato, aluminato, silicato, peróxido, fosfato o sus mezclas. En
25 la segunda etapa de tratamiento, se emplea preferiblemente una solución acuosa de hidróxido sódico, aunque también pueden emplearse otras sales de sodio solubles en agua como las utilizadas en la primera solución de tratamiento, en
30



1 adición o como sustitutos del hidróxido sódico.

La tercera solución de tratamiento emplea una sal soluble en agua que contiene el cation para reemplazar a la porción sódica cambiada de la zeolita.

5 La concentración de la solución de tratamiento puede variar entre 2 y aproximadamente 40 % en peso, siendo una concentración preferida la comprendida entre 5 y 20 % en peso, aproximadamente, para un intercambio fácil de la base. Los resultados más satisfactorios se obtienen cuando
10 la solución de tratamiento se encuentra a temperatura elevada, es decir, entre unos 90° y 212°F (32° y 100°C) y generalmente entre unos 150° y 210°F (65° y 99°C) a la presión atmosférica y hasta unos 600°F (315°C) cuando se emplean vasijas a presión, por ejemplo en las recristalizaciones de las especies analcima y mordenita de las zeolitas
15 y zeolitas similares.

Puede ser necesario tratar el adsorbente selectivo gastado varias veces en cada etapa con las soluciones acuosas para efectuar la conversión completa del cation intercambiable. En general, se han obtenido resultados satisfactorios con 2 a 4 tratamientos en cada etapa, de una duración de unos 15 a 150 minutos. Es innecesario un número de
20 tratamientos superior a 5 aproximadamente y cuando se emplean menos de 2 tratamientos se obtiene un intercambio incompleto de la porción de cation intercambiable del tamiz
25 molecular. Optativamente puede intercalarse entre cada tratamiento una etapa de lavado con agua.

Facultativamente se puede lavar el tamiz molecular tratado, después de cada tratamiento, en caso necesario,
30 con un agua de lavado ligeramente acidulada para eliminar



13

1 todas las trazas de la solución de tratamiento, especial-
mente la solución de hidróxido sódico en la segunda eta-
pa.

5 En la etapa de tratamiento final, en la que el ca-
tion intercambiado es introducido de nuevo en el tamiz mo-
lecular 4 Å, para producir un tamiz 5 Å, se utiliza una
solución acuosa de una sal que contenga el cation neces-
ario para sustituir al cation sodio de la zeolita por el
cation de dicha sal. Por ejemplo, si se va a introducir
10 de nuevo el ion calcio en un tamiz molecular 4 Å que ha
sido formado a partir de un tamiz 5 Å desactivado por cam-
bio de base con una sal sódica para formar la zeolita só-
dica, seguido de tratamiento con una solución caústica pa-
ra producir la cristalización de cualquier fase o fases no
15 zeolíticas a la estructura de zeolita 4 Å, se empleará
una sal cálcica como cloruro cálcico, nitrato cálcico,
formiato cálcico, acetato cálcico y similares. Si se van
a introducir de nuevo en el tamiz molecular otros iones me-
tálicos, como cinc, magnesio, cadmio, estroncio, manganeso,
20 etc, la solución acuosa de tratamiento debe contener una
sal soluble en agua del ion metálico apropiado, tal como
cloruro de cinc, cloruro magnésico, cloruro de cadmio, et.

25 Para conseguir el grado deseado de reinstalación del
ion metálico en el tamiz molecular puede ser necesario un
tratamiento repetido. En general conviene realizar dos o
más tratamientos. Es conveniente efectuar un lavado final
con agua para separar cualquier solución de intercambio re-
sidual ocluida. A continuación el tamiz molecular regenera-
do se seca y activa en la forma habitual calentándolo al
30 aire para eliminar el agua ocluida. El tratamiento de los



19 DIC 1968

1 tamices moleculares por el método de este invento puede realizarse de forma discontinua o, si los tamices se encuentran en vasijas, el tratamiento puede realizarse in situ.

5 A continuación se incluye a título de ejemplo una descripción de un método de puesta en práctica del presente invento.

10 Para determinar su capacidad de sorción de n-dodecano, se evalua una zeolita cálcica A deshidratada, recién regenerada, de estructura 5 Å, en forma de partículas extruídas de 1/16" (1,587 mm) que ha sido utilizada en la separación de hidrocarburos lineales de sus mezclas con hidrocarburos no lineales y regenerada periódicamente (9 veces) por combustión controlada con un gas conteniendo oxígeno. Los resultados están indicados en la siguiente tabla.
15 Con fines comparativos se determinó también la capacidad de una zeolita cálcica deshidratada tipo 5 Å nueva (sin usar).

TABLA A

Capacidad del tamiz deshidratado para n-dodecano

20

Presión de sorción, cm de Hg	% en peso de n-C ₁₂ H ₂₆ adsorbido		
	Usado	Sin usar	% usado de la capacidad sin usar
25	5,83	7,32	79,6
50	6,07	7,68	79,0
76	6,28	8,06	77,9

25

EJEMPLO 1

El tamiz usado se trata de la forma siguiente:

Cuatro muestras de 10 g del mismo se tratan con solución acuosa de cloruro sódico para formar la zeolita sódica y después se tratan con soluciones acuosas de sosa

30

ca



1 caústica de concentraciones variables y durante periodos
 de tiempo diferentes para efectuar la recristalización de
 las fases no zeolíticas formadas durante estas regeneracio-
 nes. Las concentraciones, temperaturas de tratamiento, tien-
 5 pos y número de tratamientos repetidos están indicados en
 la Tabla B. El tratamiento produce la recristalización de
 las fases no zeolíticas formadas durante la regeneración
 para formar de nuevo las zeolitas tipo A.

TABLA B

	Muestra			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Gramos de NaOH	2,9	2,9	5,8	5,8
Gramos de H ₂ O	40	40	40	40
Temperatura °F (°C)	203 (95)	203 (95)	203 (95)	203 (95)
15 Tiempo, minutos	30	120	30	120
Número de tratamientos	1	1	1	1

Las cuatro muestras se lavaron cinco veces con agua
 para separar la sosa caústica acuosa residual de la zeolita.
 A continuación cada una de las muestras se trató con una
 20 solución acuosa de cloruro cálcico para sustituir el ion
 sodio de la zeolita por ion calcio. Un tratamiento adecua-
 do consiste en sumergir la muestra de 10 g de la zeolita
 ahora sódica en una solución acuosa al 19,5 % en peso de
 cloruro cálcico (7,8 g en 40 ml de agua). La solución se
 25 calentó a unos 200 °F (93 °C) y se mantuvo a esa temperatura
 durante 3 horas, reponiendo el agua perdida por evapora-
 ción. A continuación las muestras de zeolita se lavaron con
 agua y se volvieron a tratar de la misma forma con cloruro
 cálcico cuatro veces más. Después de cada tratamiento se
 30 lavó una vez con agua.



1 Se dejaron secar las cuatro muestras a la temperatura ambiente y después se colocaron en un horno vertical tubular y se calentaron a 932°F (500°C) durante 8 horas, pasando aire seco sobre las muestras. De nuevo se determinaron las capacidades de sorción de las zeolitas tratadas para el n-dodecano. La siguiente Tabla C muestra los resultados.

TABLA C

% de capacidad de sorción para n-C₁₂H₂₆, basada en la de la zeolita 5 Å sin usar

Presión de sorción, cm de Hg	Antes del tratamiento	Muestra			
		1	2	3	4
25	79,6	82,1	82,9	91,9	94,8
50	79,0	82,0	82,3	90,9	95,1
76	77,9	80,8	82,3	90,1	94,7

El examen de los resultados de la tabla anterior indica que el método del presente invento es eficaz para mejorar o restaurar la capacidad del tamiz molecular. En particular, el grado de mejora de las muestras 3 y 4 es mayor que el de las muestras 1 y 2 y estas últimas presentan cierta mejora de su capacidad con este método de tratamiento.

EJEMPLO 2

Se evalúa una zeolita de calcio y sodio comercial de estructura tipo 5 Å (partículas extruídas de 1/16", 1,587 mm) que ha sido utilizada en un proceso comercial de separación de hidrocarburos durante algún tiempo y regenerada intermitentemente, para determinar su capacidad de adsorción de n-butano a 77°F (25°C) y una presión de 76 cm de mercurio. El porcentaje en peso de n-butano adsorbido ascendió a 9,7 %, calculado sobre la zeolita deshidratada.



13

1 (Una zeolita de calcio y sodio tipo 5 Å sin usar adsorbió
10,8 % de n-butano, calculado sobre la zeolita deshidrata-
da, en las mismas condiciones).

5 Una muestra de 126,3 g de una zeolita de sodio y cal-
cio gastada, después de regenerada, se redujo a un polvo
(de 60 mallas y más fino) y se convirtió en la forma sódica
mediante 5 tratamientos repetidos con una solución acuosa
de cloruro sódico al 10,6 % en peso.

10 Cada tratamiento duró alrededor de 1 hora y la tem-
peratura de la solución fué de unos 212°F (100°C), con agi-
tación mecánica continua. La muestra se lavó dos veces con
agua entre cada tratamiento. La zeolita sódica resultante
intercambiada se trató a continuación con una solución acuosa
de hidróxido sódico al 11,3 % en peso durante 3 horas,
15 a 200°F (93°C). Después de varios lavados con agua, la
zeolita sódica se convirtió de nuevo en la forma cálcica
por tratamiento con una solución acuosa al 15 % en peso de
cloruro cálcico, durante 3 horas a 200°F (93°C). Los cin-
co tratamientos con sal cálcica se realizaron empleando
20 agitación mecánica en todos ellos. La zeolita cálcica re-
sultante se lavó después y a continuación se secó para eli-
minar el agua zeolítica.

25 Se halló que la capacidad de sorción de la zeolita
restaurada y deshidratada para el n-butano a 77°F (25°C)
y 76 cm de mercurio era de 10,2 % en peso, con un aumento
del 5,1 % sobre su capacidad gastada.

30 En general, el método del presente invento es apli-
cable a una zeolita del tipo 5 Å en forma de partículas
extruídas, perlas, gránulos esféricos, gránulos cilíndricos
u otra forma de partículas gruesas, sin modificar la for



1 ma o resistencia de las partículas. Otra posibilidad consis-
te en reducir el material a una forma finamente granulada
o pulverizada, tratarlo por el método del invento y des-
pués volver a formar agregados mayores, por ejemplo gránu-
5 los extruídos y similares, por métodos adecuados. En los
casos en los que el material es tratado in situ, se deja
que la zeolita granulada se empape con cualquiera de las
diversas soluciones de tratamiento que se cambian o repo-
nen para mantener la concentración de la sal o del hidróxi-
10 do sódico en las mismas para efectuar el cambio de base
deseado. Alternativamente, se puede pasar la solución de
tratamiento a través de la vasija que contiene la zeolita
que está sufriendo el tratamiento, hasta que se ha comple-
tado el intercambio.

15 El método del presente invento también es aplicable
a otras zeolitas, como especialmente las zeolitas emplea-
das como catalizadores y/o soportes de catalizadores, co-
mo los tamices moleculares de los tipos X e Y, en los que
el mantenimiento de la estructura zeolítica es esencial .
20 Cuando en el catalizador o soporte de catalizador zeolí-
tico el cation no es sodio, se requiere un tratamiento con
una solución acuosa de una sal sódica para formar la corres-
pondiente zeolita sódica, seguido de tratamiento con solu-
ción acuosa de hidróxido sódico y del tratamiento final
25 para realizar el cambio del sodio de la zeolita por el ca-
tion sustituido.

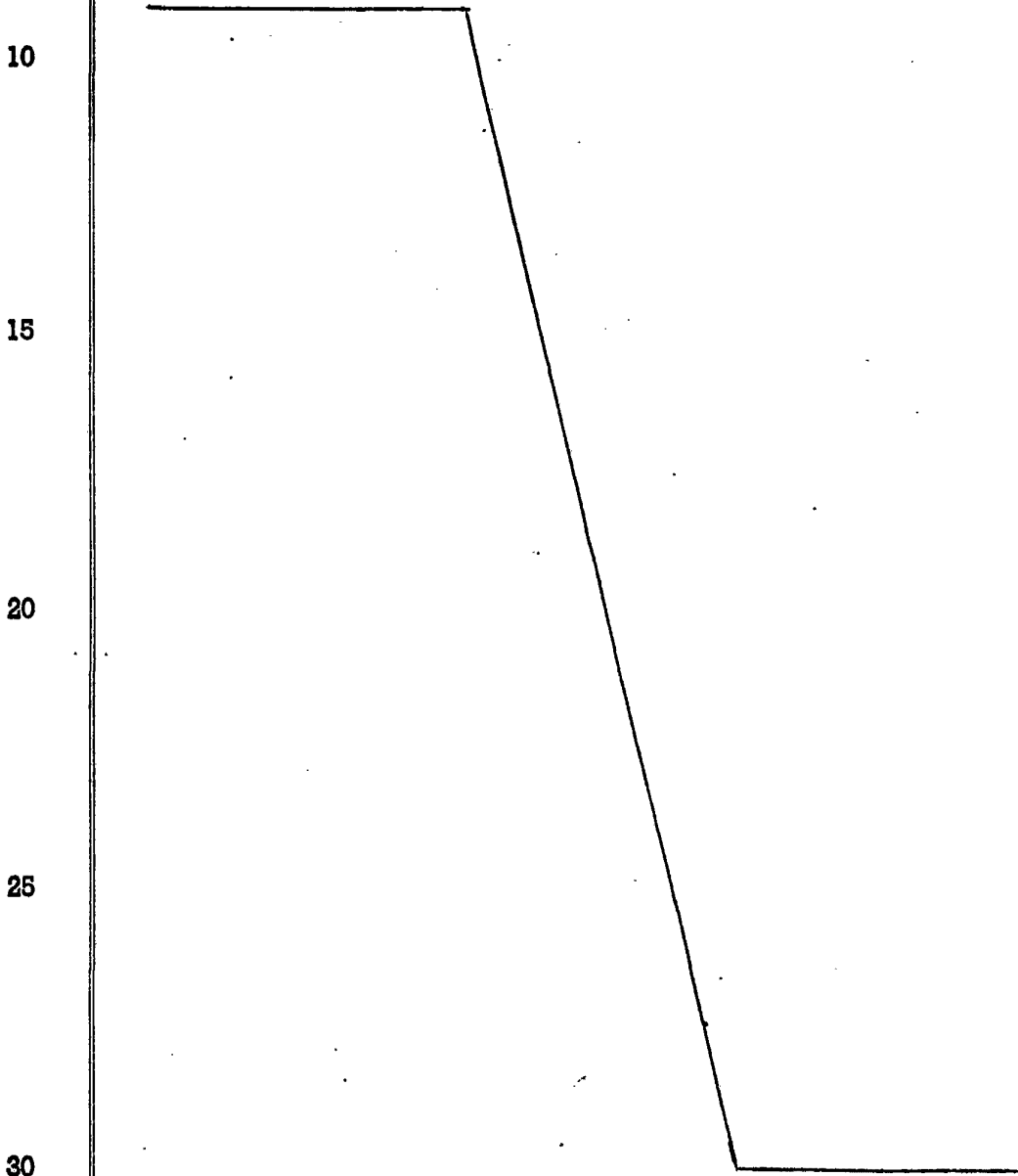
En la segunda etapa de tratamiento con estas zeoliti-
tas, se pueden utilizar temperaturas comprendidas entre
150° y 250° F (65° y 121° C) para los tamices de los tipos
30 X e Y y de 500-580° F (260-304° C) para las especies de mor-



1 denita, bajo la presión autógena.

5 Evidentemente pueden introducirse muchas modificaciones y variaciones en el invento descrito sin apartarse del espíritu y alcance del mismo, y, por lo tanto, solamente se impondrán las limitaciones indicadas en las reivindicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Un método para el tratamiento de un adsorbente selectivo del tipo de tamiz molecular que ha sido regenerado periódicamente, cuyo método comprende una primera etapa de tratamiento de dicho adsorbente selectivo regenerado con una solución acuosa de una sal soluble en agua de un metal alcalino para convertir el contenido en cation intercambiable de dicha zeolita en dicho metal alcalino, una segunda etapa de tratamiento de dicha zeolita convertida con una solución acuosa de un compuesto de sodio para convertir las fases no zeolíticas en zeolíticas y después poner en contacto dicha zeolita de metal alcalino con una solución acuosa de una sal soluble en agua que contenga el mismo cation que ha sido separado de dicho adsorbente selectivo por la citada solución de sal de metal alcalino para sustituir la porción de dicho metal alcalino de la zeolita por el citado cation.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que la solución acuosa de compuesto de sodio es una solución de hidróxido sódico.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho adsorbente selectivo es un aluminosilicato sódico sustituido por calcio de estructura tipo 5 \AA , dicha sal de metal alcalino es cloruro sódico y dicha sal soluble en agua es cloruro cálcico.

4. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que por lo menos alrededor del 40 % del contenido en cation intercambiable del adsorbente selectivo es calcio.

5. Un método según cualquiera de las precedentes



13 DE

1 reivindicaciones, en el que las citadas etapas de tratamien-
to se realizan como mínimo dos veces cada una y menos de
seis veces cada una.

5 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO PARA EL TRATAMIENTO DE UN ABSORBENTE SELECTIVO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

10

Madrid, 13 Diciembre 1968

BERNARDO UNGRIA
P.P.

15

20

25

30