

4/8.688

Rep. Col. Col. B

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 571-Spa.

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ABSORBENTES LIBRES  
DE AGLUTINANTES.

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

Los absorbentes, especialmente aquellos de la clase empleada para secar gases y líquidos, se emplean generalmente en forma de gránulos con un tamaño de 1 hasta aproximadamente 8 mm. Los gránulos se pueden obtener, por ejemplo, por extrusión, prensado, granulación o

por el procedimiento sol-gel. Los gránulos de esta clase son preferentemente esféricos en su forma, ya que tales partículas tienen unas propiedades de resistencia y abrasión favorables.

5           Según la finalidad de empleo y el grado de secado empleado se utilizan como agentes secadores los geles de sílice, óxido de aluminio activo ó zeolitas de tamiz molecular con isotermas de absorción diferentes pero características.

10           De estos 3 agentes de secado, el gel de sílice tiene la absorción de agua más baja a presiones parciales de vapor de agua bajas y la absorción de agua más alta a presiones parciales altas. Por el contrario, las zeolitas tienen una alta absorción de agua, también a presiones parciales bajas.

15           Se caracterizan por las isotermas más pendientes y dan, por lo tanto, los puntos de licuefacción más bajos en el gas secado. Los productos de óxido de aluminio activo se encuentran en sus características entre el gel de sílice y la zeolita.

20           El método más apropiado para obtener el gel de sílice en forma esférica es el procedimiento "sol-gel" que también se emplea para geles de sílice que contienen óxido de aluminio, empleado como catalizador de cracking. Por el contrario, las perlas de óxido de aluminio se obtienen generalmente según el procedimiento más barato de la granulación  
25           por rodadura en platos o tambores granuladores. Si bien ambos absorbentes tienen un cierto poder aglutinante, aunque los procesos responsables para la aglutinación son de diferente naturaleza, y no necesitan la adición de otros aglutinantes,  
30           las zeolitas no son auto-aglutinantes. Por esta ra-

zón se han propuesto procesos de granulación de zeolitas que comprenden la adición de diferentes aglutinantes, por ejemplo, minerales de arcilla, cloruro de aluminio básico ó sol de ácido silícico. Estos aglutinantes, que se emplean en cantidades de un 10 a 30%, referido al agente de absorción, no muestran por sí mismos una capacidad de absorción apreciable. Sin embargo, un sol de ácido silícico particulado en forma extremadamente fina, que dá una superficie específica alta de aproximadamente  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  (según BET), contribuiría a la capacidad de absorción. Desgraciadamente es extremadamente difícil emplear un sol de esta clase como aglutinante para las zeolitas debido a su inestabilidad. Se conoce un procedimiento según el cual las zeolitas de tamiz molecular se aglutinan con un sol de sílice estable de una superficie específica de unos  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . según un procedimiento de sol-gel, formándose esferas (véase patente británica número 974.643).

Según el procedimiento descrito en la especificación de la patente británica número 1.092.681, el gel de sílice formado se puede transformar en zeolitas mediante un ulterior tratamiento, de manera que se forman zeolitas prácticamente al 100 % en forma esférica.

Si bien numerosas aplicaciones exigen sólo el empleo de absorbentes puros, en algunos casos es ventajoso disponer dos torres de absorción, por ejemplo, una torre de gel de sílice y una torre de zeolita, una detrás de la otra.

También se ha propuesto el empleo de mezclas de absorbentes. Sin embargo nadie ha producido hasta ahora gránulos mixtos baratos con composición homogénea, alta capacidad de absorción y buenas propiedades de resistencia mecánica.

La presente invención se refiere a gránulos libres de aglutinante, de alta capacidad de absorción y alta resistencia, que comprende óxido de aluminio activo y zeolitas de tamiz molecular, preferentemente gránulos que tienen un contenido de zeolitas de tamiz molecular y óxido de aluminio activo en una proporción en peso de 10 : 90 a 65 : 35.

Las zeolitas de tamiz molecular de los granulados son ventajosamente zeolitas del tipo A, X ó una mezcla de las mismas, bien en forma sódica ó en una forma en la cual el sodio ha sido intercambiado más o menos por otros iones.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de gránulos, libres de aglutinante, de óxido de aluminio activo y zeolitas de tamiz molecular, que se caracteriza porque las zeolitas de tamiz molecular se mezclan en forma finamente pulverizada con óxido de aluminio activo finamente molturado, evitándose ampliamente durante el mezclado una hidratación del óxido de aluminio activo; después de la mezcla, se efectúa la granulación en forma en sí conocida, bajo adición de agua; los gránulos húmedos se secan después de almacenarlos durante 10 horas como mínimo; y finalmente se activan por calentamiento a una temperatura de 200 - 500°C.

Como producto de partida para la alúmina activa se emplea un trihidrato de alúmina del proceso de alúmina de Bayer. Este trihidrato de alúmina comercial standard sin molturar tiene como mínimo un 60 % de las partículas dentro del margen de granulometría de 40 a 150  $\mu$ .

El óxido de aluminio activo empleado es particularmente un óxido de aluminio activo finamente molturado obtenido por calentamiento brusco de trihidrato de alúmina y que tie

ne una superficie específica, según BET, de como mínimo 260 m<sup>2</sup>/g. y es un óxido de aluminio particularmente adecuado para el absorbente mixto según la invención como óxido de aluminio activo, obtenido por el procedimiento descrito en la publicación de la solicitud de patente alemana 2.059.946, en la que trihidrato de alúmina de libre fluidez, sin molturar, se calienta bruscamente en el plazo de 0,1 a 2 segundos a una temperatura de 400 a 700°C en una corriente turbulenta de gas.

Un óxido de aluminio activo de esta clase tiene una estructura fuertemente perturbada de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no contiene ninguna boemita. Tiene una superficie específica superior a 260 m<sup>2</sup>/g., un contenido en agua residual de un 2 a 15 %, preferentemente de un 3 a 12 %, y una capacidad absorbedora de agua, con una humedad relativa del 50 %, superior a un 15 %. El proceso de deshidratación parcial de alta velocidad se puede efectuar con especial ventaja en un aparato cónico simétrico de rotación, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente U. S. 3.021.195, en el que el gas caliente se sopla tangencialmente por el extremo más estrecho formando una corriente en espiral de alta velocidad a lo largo de la pared y refluendo en el extremo ancho del dispositivo, parcialmente bajo inversión de la dirección de flujo en dirección axial.

El trihidrato de óxido de aluminio sin molturar, en la forma usual en el mercado, se introduce axialmente, preferentemente por soplado, en el extremo ancho del dispositivo de calcinación y es recogido por la corriente de retorno.

En la zona de alta turbulencia, que se desarrolla en-

tre la corriente a lo largo de la pared de curso en espiral y la corriente de retorno axial del gas caliente, se calienta a la temperatura de salida del gas y se deshidrata ampliamente.

5 El óxido de aluminio activo se moltura en molinos adecuados, por ejemplo, en molinos de bola ó de eyectores, hasta que el residuo sobre un tamiz de 40  $\mu$  sea inferior a un 20 %. El óxido de aluminio activo preferente tiene una capacidad de absorción y de aglutinamiento especialmente alta.

10 El proceso de granulación, bajo pulverización de aproximadamente un 50 % en peso de agua, suministra, sin emplear aglutinantes, unas bolas de elevada resistencia en verde y una superior resistencia final.

15 Las zeolitas se pueden obtener por medios convencionales por síntesis hidrotérmica, siendo especialmente adecuados los tipos A y X en forma sódica, pero también en forma intercambiadora de iones. Debido a lo económico de los productos de partida, lejía sódica, trihidrato de arcilla, y silicato de sodio ó también lejía sódica y caolin ó bien metacaolin, la síntesis de zeolita misma resulta un proceso relativamente barato, mientras que el ulterior procesamiento a gránulos de resistencia adecuada, según los procedimientos hasta ahora conocidos, resulta relativamente costosos, ó conduce, en el caso de minerales de arcilla como aglutinantes, a unos gránulos con capacidad de absorción más reducida.

20

25

La zeolita se emplea preferentemente en forma de un polvo seco, no activado, ó también como pasta húmeda (sin embargo sólo en la zona de reducidas adiciones de hasta aproximadamente un 20 % de zeolita), debiéndose naturalmente te-

30

ner en consideración el contenido en agua en la mezcla con el óxido de aluminio activo. El contenido en agua libre de la zeolita, es decir el agua que sobrepase el 15 - 20 % de pérdida por ignición, produce ya una hidratación parcial ó total del óxido de aluminio activo durante el proceso de mezcla. La hidratación del óxido de aluminio debiera realizarse, sin embargo, sólo esencialmente durante el proceso de granulación y ulterior almacenamiento en húmedo. En lugar de emplear la zeolita en forma seca, hidratada, es decir, con una pérdida por ignición de aproximadamente un 15 a 25 %, también es posible usar zeolita activada (aproximadamente un 1 % de pérdida por ignición). En este caso, durante el proceso de granulación bajo humectación, no sólo se libera el calor de hidratación del óxido de aluminio activo, sino también el de la zeolita. Como simultáneamente se liberan los gases absorbidos en la zeolita, se pueden obtener gránulos de porosidad aumentada. Como la activación de la zeolita exige sin embargo costes adicionales, se partirá, para el procedimiento de la presente invención, del polvo de zeolita hidratado ó parcialmente hidratado, seco, preferentemente con una pérdida por ignición de un 5 - 20 %.

Como las partículas de zeolita son considerablemente más finas que las del óxido de aluminio activo y presentan una magnitud de sólo pocas micras, no es imprescindible molturar previamente la zeolita. Sin embargo se ha demostrado que una molturación conjunta de la mezcla de  $Al_2O_3$  activo y zeolita conduce a gránulos de resistencia especialmente alta. La molturación conjunta de la mezcla, preferentemente una molturación durante varias horas en molinos de bolas, es especialmente favorable al emplear contenidos de zeolita

superiores a un 30 %, ya que en caso contrario no se obtienen gránulos suficientemente duros.

5 En lugar de partir de polvos de zeolita intercambiadora de iones, se puede emplear también la zeolita de partida, es decir, en la forma Na, granular la mezcla con el  $Al_2O_3$  activo, bajo adición de la cantidad de agua necesaria, y someter los gránulos al intercambio de iones mediante tratamiento con, por ejemplo, solución de KCl ó  $CaCl_2$ .

10 Se obtienen así, por ejemplo, de Na-zeolita A con un ancho de poros de 4 Å, K-zeolita con 3 Å ó bien Ca-zeolita con poros de 5 Å. El intercambio de iones en la forma de gránulos se realiza más fácilmente que en forma pulverulenta; la correspondiente solución salina se deja circular, por ejemplo, a través de una torre rellena de gránulos hasta que  
15 se haya alcanzado el equilibrio de intercambio.

Las propiedades de absorción de los gránulos mixtos obtenidos según la presente invención muestran, según era de esperar, una tendencia aditiva. La recepción de agua, con presiones parciales de vapor de agua bajas, aumenta linealmente con el contenido creciente de zeolita. En las propiedades de resistencia de los gránulos mixtos no existe,  
20 sin embargo, ninguna dependencia lineal de la proporción de mezcla. Sorprendentemente, las propiedades de resistencia decaen hasta un contenido en zeolita de un 40 - 50 % sólo con relativa lentitud (con una molturación común intensa de  
25 las mezclas pueden pasar hasta un máximo) mientras los valores de resistencia con contenidos en zeolita aún mayores decaen rápidamente y en la zeolita pura es casi cero. El óxido de aluminio activo, en forma de bolas, es normalmente  
30 más duro y resistente que los gránulos de zeolita de tamiz

molecular que se encuentran en el mercado. Esto sucede sorprendentemente también en los granulados mixtos obtenidos según la presente invención con contenidos en zeolita de un 40 - 50 %.

5 Al emplear óxido de aluminio activo usual en el mercado en forma pulverulenta, que normalmente contiene un porcentaje elevado de boemita y, por lo tanto, posee una capacidad de absorción considerablemente más reducida, no se pueden  
10 obtener granulados mixtos con suficiente resistencia conteniendo aproximadamente un 30 % de zeolita, a pesar de molturar conjuntamente una mezcla. Preferentemente, se emplean las zeolitas con una pérdida por ignición de un 1 a 25 % en peso, preferentemente de un 5 a 20 % en peso, al ser mezcladas con óxido de aluminio activo.

15 El ajuste de condiciones óptimas para la granulación en platos ó tambores granuladores es relativamente crítica y se ha de determinar mediante exactas series de ensayos. Como método más sencillo para determinar los valores de resistencias máximos logrables en las mezclas acuosas, que  
20 fraguan hidráulicamente, puede servir la comprobación de la resistencia a la presión, usual en la comprobación de cementos de cuerpos probetas en forma de cubos según DIN 1.164, hoja 7. Aquí se mezcla la mezcla pulverulenta con tanta  
25 agua de manera que se logre una consistencia pastosa deformable. La masa húmeda se llena en moldes en forma de caja y se vibra. Se deja reposar y fraguar durante varias horas después de cubrirlas. Contrario a la granulación por rodadura donde ya con reducida adición de agua se forman gránulos, que entonces no alcanzan la máxima resistencia, el fraguado en el método de comprobación de cemento se realiza  
30

siempre con un exceso de agua.

Los absorbentes mixtos libres de aglutinantes, obtenidos según la presente invención, se pueden utilizar para cualquier aplicación en la que se use óxido de aluminio activo ó zeolitas de tamiz molecular, siempre que no se trate de unas aplicaciones específicas en las que uno de los dos componentes, por ejemplo, por efectos catalíticos secundarios, actúe en forma perturbadora. Los procesos de separación selectivos, por ejemplo, la separación de los hidrocarburos de cadena recta ó cadena ramificada con zeolita de 5 Å, por lo general no son adecuados para los gránulos mixtos ricos en  $Al_2O_3$ . Por el contrario, los campos de aplicación adecuados son la mayoría de los casos de secado de gases y líquidos. En comparación con el  $Al_2O_3$  activo, los productos de la presente invención ofrecen por su contenido en zeolita, la ventaja de una mayor recepción de agua con presiones parciales inferiores y permiten en el secado de gases el alcanzar puntos de licuefacción bajos. En comparación con los gránulos de zeolita puros, éstos poseen la ventaja de una mayor resistencia y, referido a la capacidad de absorción, un precio considerablemente inferior.

El procedimiento de la presente invención se explica a base de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

A) Óxido de aluminio activo obtenido según el procedimiento de la publicación de la solicitud de patente alemana 2.059.946 ejemplo 2, se molturó en un molino de bolas de manera que el residuo en un tamiz de 40  $\mu$  fué de aproximadamente un 11 %. La pérdida por ignición era de un 8,5 %; la superficie específica según BET ascendió a 357  $m^2/g$ .

B) Se produjo Na-zeolita A en forma convencional mediante calentamiento durante varias horas de metacaolin amorfo, bajo rayos X, con lejía sódica. Terminada sustancialmente la formación de zeolita A el producto se filtró, se lavó y se secó hasta obtener un polvo con aproximadamente un 22 % de pérdida por ignición. Los componentes A y B se mezclaron en seco en las siguientes proporciones en peso: A/B: 85/15, 70/30, 60/40, 50/50. Las mezclas se humedecieron hasta una consistencia al prensado de gránulos. Después se moldearon en un granulador con cilindro perforado (diámetro de la perforación 3 mm), a gránulos cilíndricos de unos 3 mm de diámetro. Los gránulos húmedos se llenaron en cada caso en bolsas de polietileno y se almacenaron durante 4 horas. Después de este almacenamiento en húmedo, se secó a 110°C y antes de la medición de la recepción de agua se activaron, en cada caso a 400°C, conduciendo aire seco a través. La tabla dada a continuación muestra los valores de recepción de agua de las muestras activadas con una carga de equilibrio estático, bajo un 10 y un 60 % de humedad relativa a 23°C. Como comparación se menciona el  $Al_2O_3$  y la Na-zeolita A pura empleada en las mezclas en forma de perlas (unos 4 mm. Ø).

Producto	Absorción de agua, % en peso con una humedad relativa de	
	aproximadamente 10 %	aproximadamente 60 %
$Al_2O_3$ activo	7,5	21,0
85 A/ 15 B	9,0	22,0
70 A/ 30 B	11,9	22,4

60 A/ 40 B	12,5	22,9
50 A/ 50 B	13,5	22,9
zeolita A	20,2	23,0

5 Ejemplo 2

Se emplearon los mismos productos que en el ejemplo 1, esto es, óxido de aluminio activo (A) y Na-zeolita A (B) y además una Na-zeolita X (C). Las zeolitas A y X se molturaron durante 10 horas en un molino de bolas. Las componentes A y B se reunieron en las proporciones en peso 85/15, 70/30, 50/50 y 25/75 y se mezclaron molturando durante 1 hora en un molino de bolas. A y C se mezclaron en igual forma en una proporción de 70/30. Las mezclas se amasaron con agua hasta alcanzar una consistencia en forma de pasta, y con contenidos en zeolita superiores a un 40 % una consistencia justamente fluible, y en cada caso se llenaron en un molde en forma de caja de material sintético y se sacudió golpeándola varias veces sobre una base de goma. La superficie se alisó con una espátula. Las dimensiones del molde según DIN 1.164, hoja 7, eran de 160 x 40 x 40 mm. El molde se dejó reposar entonces durante 5 - 10 horas, Después se abrió y se extrajo el cubo fraguado. Después de almacenar durante 24 horas en estado húmedo en una bolsa de polietileno y ulterior almacenamiento abierto a temperatura ambiente (unas 20 horas), se secó en el armario secador a 110°C. La activación a unos 400°C no dió ningún aumento digno de mención de los valores de resistencia. Las probetas en forma de cubos, preparadas de esta manera, se pasaron y se sometieron a la comprobación de la resistencia a la presión según DIN 1.164, hoja 7. La tabla dada a continuación indi-

ca la adición de agua necesaria para su introducción en el molde, el peso específico aparente de las probetas secas y los valores de resistencia a la presión, valores medios en cada caso de 4 mediciones.

5 En algunos casos, especialmente mencionados en la tabla, se molturó la mezcla de óxido de aluminio activo y zeolita durante mayor tiempo, lo que condujo a unas necesidades de agua más reducidas, mayor peso específico aparente y una dureza considerablemente mayor. La influencia del método de molturación se aprecia también claramente en el óxido de aluminio puro. La molturación en el molino de chorro si bien conduce a un residuo de tamización menor, sin embargo, debido a la curva de distribución del gránulo distinta y más estrecha, conduce a una densidad inferior y a una resistencia inferior.

Resistencia a la presión de las partículas de  $Al_2O_3$  (activo) / zeolita

A -  $Al_2O_3$  activo, B = zeolita A, C = zeolita X

Composición, % en peso A/B resp. C	Adición de agua % en peso	Peso específico aparente	Resistencia a la presión $kp/cm^2$
1) 100 A molturado en molino de bolas	60	1,20	158
1*) 100 A molturado en molino ejetor	67	1,09	97
2) 85/15 B	53	1,18	185
3) 70/30 B	50	1,13	157

	3ª) 10/30 B	43	1,21	250
	15 horas en mo-			
	lino de bolas			
	4) 50/50 B	45	1,15	80
5	4ª) 50/50 B	47	1,17	125
	5) 40/60 B	50	1,025	30
	15 horas en mo			
	lino de bolas			
	6) 30/70 B	50	0,98	15
10	15 horas en mo			
	lino de bolas			
	7) 25/75 B	50	0,98	13
	7ª) 25/75 B	52	1,04	32
	15 horas en mo			
15	lino de bolas			
	8) 100 B	45	0,98	3
	9) 70/30 C	51	1,10	95
	9ª) 70/30 C	46	1,24	350
	15 horas en mo			
20	lino de bolas			
	10) 50/50 C	54	1,10	110
	11) 100 C	64	0,88	20

25 La influencia aumentadora de la resistencia de la molturación común de las mezclas durante varias horas en el molino de bolas se aprecia con toda claridad (3ª, 4ª, 7ª, en comparación con 3, 4, 7). La empaquetadura más densa conduce sin embargo, también después de una larga molturación, a una desceleración apreciable en la absorción.

30 Al molturar en el molino de bolas las mezclas durante

varios días se presenta finalmente una fragilización, de manera que las probetas después de secar saltan ellas solas.

En un ensayo comparativo al ensayo 4<sup>a</sup>, se empleó, en lugar del polvo de óxido de aluminio activo obtenido por calcinación brusca, un producto comercial menos activo que según el diagrama de rayos X tenía un porcentaje elevado de boemita y una superficie específica según BET de 18 m<sup>2</sup>/g. Con el mismo procedimiento la probeta dió una resistencia de sólo 12 kp/cm<sup>2</sup>.

### Ejemplo 3

Como en los ejemplos 1 y 2, se prepararon mezclas de óxido de aluminio activo, obtenido por calentamiento brusco y zeolita de tamiz molecular A sintetizada de metacaolín y lejía sódica. En un ensayo se empleó Na-zeolita X.

De estas mezclas se preparó primeramente, bajo adición de agua, un granulado previo con un diámetro de gránulo de aproximadamente 1 mm. en un mezclador intenso. Este granulado previo se presentó entonces en un plato granulador de 80 cm. de diámetro. Bajo pulverización de agua y adición de mezcla pulverulenta se rodaron en forma conocida gránulos esféricos con un tamaño medio de 5 mm.

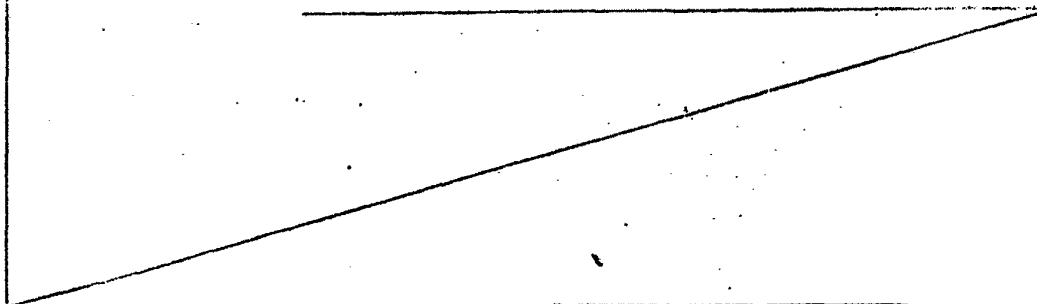
El grado de humedad ya se ajustó lo más alto posible, de manera que justamente no se presentase ninguna untuosidad de la mezcla ni ninguna aglutinación de las perlas (aproximadamente un 35 % de pérdida por recocado). Las perlas húmedas se almacenaron durante 4 horas en recipientes cerrados. Después se secó y finalmente se activó conduciendo a 400°C aire seco a través.

El óxido de aluminio activo empleado para esta serie de ensayos se obtuvo por calentamiento brusco según DOS

2.059.946. Tenía una superficie específica según BET de unos 350 m<sup>2</sup>/g. y una pérdida por ignición de un 8 %. Según el diagrama de DEBYE-SCHERRER, se componía sólo de un x(chi)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; con red fuértemente perturbada. No se apreciaron in-  
5 terferencias de la boemita. El óxido de aluminio fluído se molturó durante 40 horas en un molino de bolas de porcelana. El residuo de tamización en un tamiz de 40 micras, fué entonces de un 11 %. Se empleó zeolita A en la forma Na sin molturar, en la mayoría de los casos con un 20 % de conteni-  
10 do en agua. La mezcla de la zeolita con el óxido de aluminio activo molturado en distintas proporciones se efectuó en el molino de bolas, molturando durante una hora ó bien durante 15 horas. Los valores de mezcla se refieren a los componentes empleados, es decir, óxido de aluminio con apro-  
15 ximadamente un 8% de pérdida por ignición y zeolita con la correspondiente pérdida por ignición.

Después de la activación de los gránulos se determinó la dureza a la rotura con el comprobador de rotura fabrica-  
do por Pfizer (valor medio de las mediciones) y se determi-  
20 nó la recepción de agua estática hasta una carga equilibra- da con una humedad relativa del 10 y 60 % aproximadamente. La tabla dada a continuación indica los valores hallados en algunos ensayos con gránulos con unos 5 mm. de diámetro.  
A = óxido de aluminio activo, B = zeolita A, C = zeolita X.

25



	Composición, % en peso de A/B ó A/C	Resistencia a la rotura kg.	Absorción de agua con una humedad relativa de aproximadamente	
			10 %	60 %
5	1) 100 A	14,4	7,3	21,0
	2) 85/15 B	11,5	8,8	21,5
	3) 70/30 B	11,1	10,3	21,4
	4) 7L/30 C	7,1	9,6	21,0
10	5) 60/40 B	5,5	11,8	22,6
	6) 50/50 B	5,1	12,6	22,9
	7) 50/50 B con zeolita activa, 15 horas en un			
15	molino de bolas	9,2	12,5	23,3
	8) 50/50 B con zeolita secada a 110°C, 15 horas en			
	un molino de bolas	8,1	12,5	22,0
20	9) 40/60 15 horas en un			
	molino de bolas	3,0	12,7	23,0
	10) 80 B ligado con un 20 %			
25	de gel de sílice	8,0	16,5	19,2
	11) 100 B 100 % de zeolita	8,5	20,2	23,0

En los ensayos 2 a 6 la mezcla de óxido de aluminio activo y zeolita se mezcló, ó bien se molturó, sólo durante una hora en el molino de bolas. Hasta una proporción de aproximadamente 70/30, se obtienen por lo tanto aún buenos valores de resistencia. En los ensayos 7 y 8 se molturó la mezcla durante unas 15 horas en el molino de bolas, lo que conduce a unos valores de resistencia superiores a los de los gránulos de zeolita puros, que se obtuvieron por un procedimiento sol/gel (número 10, 11). En el ensayo 7 se empleó zeolita activada, prácticamente anhidra (aproximadamente 1 % de pérdida por ignición) y en el ensayo 7 una zeolita secada a 110°C con una pérdida por ignición de un 15,2 %. De esta manera se obtuvo un contenido en zeolita real algo mayor que en el ensayo 6 y en los ensayos anteriores donde la zeolita A se mezcló con aproximadamente un 20 % de pérdida por ignición.

Si bien la mezcla conteniendo un 60 % de zeolita A se puede granular igual de bien a bolas, estas perlas resultantes no tienen sin embargo la resistencia suficiente para su aplicación práctica.

#### Ejemplo 4

El granulado de bolas del ensayo 7 de la tabla del ejemplo anterior con un 30 % aproximadamente de zeolita A en la forma Na se humectó con agua y se llenó en una columna de 8 cm. de diámetro. Después se condujo una solución 2,7 molar de KCl desde arriba hacia abajo a través del lecho y se rebombó durante 4 horas. Este tratamiento de 4 horas de duración se repitió aún 2 veces con solución fresca de KCl. Finalmente se lavaron los gránulos con agua destilada hasta estar prácticamente libres de cloruro y se se-

caron a 110°C. Una muestra de la mezcla que contiene K-zeo-  
lita así obtenida, activada a 400°C en una corriente de aire  
seco, mostraba los siguientes valores: resistencia a la ro-  
tura: 8,7 kg., recepción de agua estática con una humedad  
relativa del 10 %: 10,5 %,  
con una humedad relativa del 60 %: 19,8 %.

#### Ejemplo 5

En un ensayo de breve tiempo de duración, bajo soli-  
citudes extremas, se comprobó la resistencia del granulado.  
El granulado de 3 - 5 mm. de diámetro del gránulo del ensa-  
yo 3 de la tabla del ejemplo 3 se introdujo, con una altura  
de 25 cm., en una columna de vidrio de 3 cm. de diámetro de  
luz provista de un arrollamiento calefactor. Después se ca-  
lentó el granulado con ayuda del arrollamiento calefactor  
conduciendo a través una cantidad de nitrógeno de 200 dm<sup>3</sup>  
N/h, calentado a 300°C. El punto de licuefacción de nitró-  
geno era inferior a -50°C. Después de esta activación del  
granulado se desconectó la calefacción y la carga se enfrió  
a 25°C en el período de 1 hora. A continuación se llenó la  
columna en el plazo de aproximadamente medio minuto con agua.  
Después de otros 10 minutos, se evacuó el agua y el granula-  
do se volvió a calentar a 300°C enjugando con N<sub>2</sub> seco. Es-  
te ciclo se repitió 40 veces.

Después se comprobaron las propiedades mecánicas de  
este granulado.

Mientras que en el producto de partida se encontraba  
menos de un 1 % de perlas rotas, después del tratamiento  
un 3,5 % de las perlas estaban rotas. La resistencia a la  
rotura (medida en el "Pfizer hardness tester") ascendió des-  
pués del tratamiento a 8,8 kg. Se determinó la elasticidad

de los gránulos mediante un ensayo de caída, dejándolos caer desde 1 metro de altura sobre una capa de vidrio. La proporción de los gránulos saltados ascendió después del tratamiento a un 5 % (antes 0 %). Como comparación se trató en igual forma un granulado de zeolita A usual en el comercio de 3 - 6 mm. de diámetro, que se había granulado con ayuda de un procedimiento de sol-gel. Los valores eran los siguientes:

proporción de rotura: después del tratamiento 5 %, antes menos del 1 %;

Dureza: después 3,6 kg., antes 6 kg;

Proporción de rotura en ensayo de caída: después 40 %, antes 0 %.

El granulado mixto según la presente invención de un 30 % de zeolita y un 70 % de  $Al_2O_3$  activo es por lo tanto considerablemente más resistente que los gránulos de zeolita puros.

#### Ejemplo 6

Aire con una concentración de  $H_2O$  de 3,2 - 3,5 g/cm<sup>3</sup> a una atmósfera y 23°C (humedad relativa aproximadamente 12,5 a 14 %) se condujo a través de una columna de vidrio rellena con granulado. La altura de carga ascendió a 30 - 100 cm., y el diámetro interior de la columna a 22,2 mm. La columna tenía un doble envolvente y se calentó con agua de 25°C. La velocidad de flujo ascendió, referido a la sección de paso libre, a 62,5 cm/s. El gránulo empleado tenía una fracción de gránulos de 1 - 4 mm. Antes de los ensayos se activó el granulado con aire seco (punto de licuefacción de  $H_2O$  inferior -70°C) a 300°C.

Detrás de la columna de ensayo se midió con un gasó-

metro la cantidad del aire purificado. Con ayuda de un número de tubuladuras de análisis de gas repartidas en toda la longitud de la columna se pudo determinar el desarrollo de los comienzos de los pasos de H<sub>2</sub>O (punto de licuefacción -60°C) a lo largo de la columna. El comienzo del paso se midió con un espejo de punto de licuefacción.

Conociendo el desarrollo de los pasos por la columna de absorción se puede determinar la longitud de la zona de paso de masas de H<sub>2</sub>O (= MTZ). El MTZ forma una medida para la velocidad de absorción del gránulo y es una magnitud importante para dimensionar los absorbedores.

Los resultados de los ensayos figuran en la tabla a continuación.

El contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de zeolita del granulado mixto se calcularon sobre las sustancias anhidras.

Ensayo n°	Granulado	Peso específico aparente	MTZ cm.
1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activo	764	37
2)	granulado mixto 2 de la tabla del ejemplo 3, 86,7 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 13,3 % de Na-zeolita A activa	760	16
3)	Granulado mixto 7 de la tabla del ejemplo 3, 49 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activo 51 % de Na-		

Ensayo n°	Granulado	Peso específico aparente	MTZ cm
	zeolita A activa	743	10
5	4) 100 % de Na-zeolita A	760	5
	5) mezcla de gránulos, 86,7 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> granulado (I), 13,3 % de Na-zeolita A (4)	750	28

15 La tabla muestra que, según aumenta la proporción de Na-zeolita A en los gránulos, disminuye la longitud del MTZ. Una comparación de los ensayos 2 y 5 con el granulado mixto de la presente invención y una mezcla de gránulo muestra que con una mezcla de perlas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de perlas de zeolita se obtiene un mayor MTZ que con un gránulo cuyas perlas se compongan de una mezcla de ambos componentes en la misma proporción.

NOTA

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana con el número P 22 44 30 617.9 de 12 de septiembre de 1972, acogiéndose por lo tanto

a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ABSORBENTES LIBRES DE AGLUTINANTES ; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de absorbentes libres de aglutinantes caracterizado porque una zeolita de tamiz molecular se mezcla en forma finamente pulverizada con un óxido de aluminio activo finamente particulado, evitándose ampliamente una hidratación del óxido de aluminio durante la mezcla; la mezcla resultante se granula en presencia de agua y los gránulos resultantes se almacenan durante 10 horas como mínimo; y a continuación se secan y activan a una temperatura entre 200 y 500°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las zeolitas de tamiz molecular y el óxido de aluminio se mezclan en una proporción en peso entre 10 : 90 y 65 : 35.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la zeolita de tamiz molecular es una zeolita del tipo A ó X.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el óxido de aluminio activo se obtiene por calentamiento brusco de trihidrato de óxido de aluminio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el trihidrato de óxido de aluminio se calienta en el plazo de 0,1 a 2 segundos, a una temperatura entre 400 y 700°C, en una corriente turbulenta de gas.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el trihidrato de óxido de aluminio es un trihidrato de óxido de aluminio sin molturar.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque el óxido de aluminio tiene una granulometría correspondiente a un residuo de tamización en el tamiz de malla 40, inferior a un 20 %.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el óxido de aluminio activo tiene una superficie específica según BET de  $260 \text{ m}^2/\text{g}$ . como mínimo, una estructura cristalizada perturbada de  $\text{chi-Al}_2\text{O}_3$  y un contenido en agua residual de un 2 a 15 %.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el óxido de aluminio tiene un contenido en agua residual entre 3 y 12 % en peso.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la zeolita de tamiz molecular y el óxido de aluminio activo se molturan durante el mezclado y la zeolita de tamiz molecular se emplea con un contenido en agua correspondiente a una pérdida por ignición entre 1 y 25 % en peso.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la zeolita de tamiz molecular se emplea con un contenido en agua correspondiente a una pérdida por ignición entre 5 y 20 % en peso.

12.- Procedimiento para la obtención de absorbentes libres de aglutinantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, - 6 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOULI  
p. p. Firmado: L. Guata Fernández

