

C04B



PATENTE DE INVENCION.
Ref. Le A 15 152-Spa.

427969

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIA
LES POROSOS INORGANICOS

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos porosos inorgánicos mediante adición de zeolitas de tamiz molecular en una suspensión acuosa.

5

Ya se conocen una gran variedad tanto de compues-



5 tos porosos orgánicos como inorgánicos. Los distintos tipos de goma, esponjada, poliuretanos esponjados o espumas de poliéster son ejemplos de compuestos porosos orgánicos. Las piedras de cerámica porosa, el hormigón ligero, las espumas de silicato o el yeso espumado son ejemplos de sistemas esponjosos inorgánicos.

10 Se conocen numerosos procedimientos para la obtención de tales sustancias porosas. Las piedras de cerámicas porosas se obtienen, por ejemplo, mezclando los materiales de partida de cerámica con sustancias combustibles tales como serrín, carbón, poliestireno o sustancias similares y después prensando la mezcla resultante en moldes adecuados. Cuando a continuación se cochuran los cuerpos prensados, las sustancias orgánicas añadidas a la mezcla se queman dejando
15 los poros deseados.

 En el caso del hormigón de peso ligero se mezcla una suspensión de cemento y arena con polvo de aluminio que se disuelve en medio alcalino. La liberación del hidrógeno durante la reacción produce los poros.

20 Sin embargo, todos los procedimientos convencionales para la obtención de compuestos porosos, y en especialmente materiales cerámicos, tienen desventajas sustanciales que se presentan bajo distintas circunstancias. Así, en el caso de las suspensiones acuosas, que son demasiado fluidas, se extraen por lavado las sustancias combustibles que se han
25 mezclado, no aportando entonces el efecto deseado, dejando o originando una superficie porosa con bordes propensos a la rotura. Además en muchos casos estas suspensiones no se pueden hacer lo suficientemente ácidas o alcalinas para que
30 produzcan el desarrollo de gas deseado, por ejemplo, por



disolución del polvo de aluminio. Las suspensiones de esta clase son, por ejemplo, los lodos o soles empleados para la fabricación de productos de cerámica, yeso o gel, que se forman por colada en moldes adecuados.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos porosos inorgánicos a partir de suspensiones acuosas teniendo la característica de que la suspensión acuosa se mezcla con zeolita de tamiz molecular cargada con gas, que libera los gases bajo la acción de agua.

10 Sorprendentemente se ha descubierto que las desventajas arriba mencionadas de los procedimientos convencionales se pueden eliminar mediante el proceso de la presente invención y obtener de forma sencilla productos con una estructura de poros muy uniforme. En su forma más simple el procedimiento de la presente invención consiste en mezclar una
15 suspensión acuosa de sólidos inorgánicos con una zeolita de tamiz molecular que, bajo la acción del agua, cede el gas con la que está cargada formando así la estructura de poros de la suspensión.

20 Bajo zeolita de tamiz molecular se entienden silicatos de aluminio cristalino de los cuales se conocen numerosos tipos de origen natural y sintéticos. Zeolitas de tamiz molecular especialmente importantes son, por ejemplo, zeolita A, faujasita, mordenita, chabasita, erionita, y clinoptilolita. Los distintos tipos de zeolita mencionados se
25 diferencian entre sí por su estructura cristalina que se pueden definir y demostrar por las líneas de difracción de rayos X característica. Su composición química puede variar dentro de amplios límites. Según el tipo y la clase de catio-
30 nes se desarrollan en la rejilla de cristal poros de diáme-



tros unitarios.

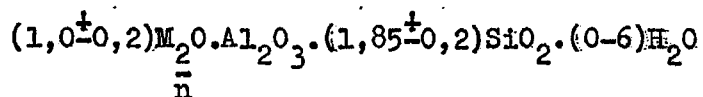
El procedimiento de la presente invención se puede realizar en principio con cualquier zeolita que tenga propiedades de tamiz molecular. Además de las arriba mencionadas se pueden emplear, para el procedimiento de la presente invención, cualquiera de las zeolitas mencionadas, por ejemplo por D.E. Breck en "Advances in Chemistry Series" 101 (1.971), 1 - 18.

Las zeolitas se pueden obtener en forma convencional mediante calentamiento de sistemas que contengan Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 y H_2O , por ejemplo, mezclas de silicato y solución de alumina o sódico (véase, por ejemplo, patentes alemanas números 1 038 016 y 1 038 017 y la publicación alemana DAS 1 095 795).

La zeolita sódica obtenida de esta manera se puede transformar en otra forma metálica mediante un proceso de intercambio de iones agitando la zeolita en una solución de las sales apropiadas.

Una zeolita con un tamaño de poros de 5 \AA , que es especialmente adecuada para el procedimiento de la presente invención, es la zeolita A que ha sido transformada a la forma de calcio mediante intercambio de iones (véase, por ejemplo, patente alemana 1 038 017).

La zeolita A se caracteriza por una composición dentro del margen



en la que M es un metal, por ejemplo, Na, K, Ca, Ag, etc. y n es la valencia del metal, así como por las siguientes



líneas de rayos X según Debye-Scherrer (valores d en \AA).

$12,2 \pm 0,2$; $8,6 \pm 0,2$; $7,05 \pm 0,15$; $4,07 \pm 0,08$;

5) $3,68 \pm 0,07$; $3,38 \pm 0,06$; $3,26 \pm 0,05$; $2,96 \pm 0,05$;

$2,73 \pm 0,05$.

10 Una característica especial de las zeolitas de tamiz molecular es que se pueden deshidratar, por ejemplo, mediante calentamiento a temperaturas desde unos 300 a 400°C, sin por ello destruir la estructura del cristal. Si una zeolita, que ha sido tratada de esta manera, se enfría a temperatura ambiente y se pasa gas por encima de ella, el gas entra en las cavidades dejadas por el agua extraída de la rejilla y se mantiene allí. Las moléculas del gas deben tener sin embargo un diámetro inferior a los poros de las rejillas de la zeolita y deben ser polares o fácilmente polarizables. Así, por ejemplo, dióxido de carbono, dióxido de azufre, amoníaco, etileno, acetileno, propileno, n-buten-1, n-buten-2, butadieno, difluoromonoclorometano y otros pueden ser absorbidos en una zeolita de 5 \AA en cantidades superiores a un 10 % en peso.

25 Si una zeolita cargada de gas se agitan en el lodo acuoso empleado para la obtención de cerámica, yeso, o materiales gaseosos, por ejemplo, en cantidades desde aproximadamente un 0,5 a 10 % en peso y preferentemente 1 - 5 % en peso de la totalidad de los sólidos, el agua en el lodo actúa sobre la zeolita liberando el gas. Se forman burbujas muy finas que, en parte, se reúnen formando otras mayores, en par-

30



te,, también se escapan, si bien la mayor parte de ellas se mantienen en el lodo tanto durante como después del proceso de colada en el molde. Esta formación de burbujas puede aumentar el volumen del lodo aproximadamente hasta el doble.

5 El aumento del volumen se mantiene también después de secar o endurecer y en el caso de los compuestos de cerámica hasta después de la cochuración. El peso específico se reduce, en forma correspondiente, aproximadamente a la mitad.

10 El aumento del volumen del lodo o la reducción del peso específico logrado depende de la naturaleza del gas empleado en la zeolita y de la cantidad descompuesta. Así, por ejemplo, CO_2 , SO_2 o NH_3 son menos adecuados que, por ejemplo, los hidrocarburos, tales como etileno, propileno, butileno o acetileno, y esto debido a su solubilidad en agua. Se ha
15 demostrado que el n-buten-1 es especialmente ventajoso.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear en múltiples formas. Así, por ejemplo, se puede utilizar para la obtención de paneles de cerámica de formato grande con un bajo peso absoluto y para la obtención de productos moldeados por espumado en un molde de núcleo en lugar
20 de por el procedimiento de colada hueca. El procedimiento se puede emplear asimismo para yeso, cemento, geles oxidicos y compuestos inorgánicos con aditivos orgánicos.

25 El procedimiento de la presente invención se describe con más detalle con ayuda de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

A) Preparación de zeolita de sodio A (según publicación alemana DAS 1 095, 795):

30 35 litros de una solución 2 - molar de $3,0 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ se diluyen con 42,5 litros de agua y se calienta a 60°C .



Se añaden 22,5 litros de una solución 1,65 molar de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3,4 \text{SiO}_2$ y se agrega agitando cuidadosamente a la solución arriba mencionada. La mezcla, que tiene una composición de 0,7 m de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{SiO}_2$ y

5 3,55 m de NaOH: se calienta a 60°C agitando ulteriormente durante 5 horas. La zeolita sódica A finamente cristalina que se ha formado (tamaño de cristal: 1 a 5 μm) se separa por filtración, se lava y se seca.

10 b) Preparación de la zeolita de calcio A (5 μm zeolita):

200 Kg de zeolita sódica A se suspenden en una solución de 200 Kg de cloruro de calcio. La suspensión se calienta a 80 °C bajo agitación y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas. La zeolita de calcio A finamente cristalina, formada de esta manera, se separa por filtración, se lava y se libera del agua mediante calentamiento a 400°C.

15 c) Carga de la zeolita de calcio A con n-buten-1:
20 100 g de la zeolita de calcio A anhidro se introducen en un tubo de vidrio vertical con un diámetro interior de 3 cm y que tiene una placa de filtro permeable al gas en el fondo. A través de la placa de filtración se introduce desde una botella de acero el n-buten-1. El progreso de la carga se aprecia por una zona de calor que se traslada desde abajo hacia arriba. La carga ha terminado cuando el polvo de zeolita, también en el extremo superior del tubo, haya alcanzado de nuevo temperatura ambiente. La zeolita ha absorbido 25 100 g de n-buten-1/100 g.

30 d) Preparación de una placa de cerámica espumada:
460 g de caolina, 100 g de feldespato, 270 g de arcilla de cerámica



70 g de creta y
100 g de bisque (fragmentos de loza)
se molturan con 320 cc de agua en un molino de bolas para
obtener 1,620 g de lodo. 7,5 de zeolita de calcio A en polvo
5 cargada con n-buten-1, se agitan en 500 g de este lodo en un
recipiente de agitación.

El lodo espumado se vierte en un molde de yeso. Des
pués de 3 horas se retira del molde la pieza en bruto, se
seca durante 24 horas a 110°C y se cochura durante 1 hora a
10 1.150°C.

El peso específico de la placa de cerámica formada,
que se determina de la proporción entre el peso de la placa
y el volumen presente después de la impregnación con agua
según DIN 51065 se determina en 0,85 g/cc. Una placa fabrica
15 da sin la adición de zeolita tenía un peso específico de
1,7 g/cc. La placa de cerámica es lisa, plana, sin grietas
y se puede glasear.

Ejemplo 2

Fabricación de un cuerpo de yeso espumado:

20 100 g de anhídrita se agitan con 30 g de agua. A esta mezcla
pastosa se agregan 5 g de una 5 R-zeolita cargada con n-buten-
1 obtenida según el ejemplo 1 y se mezcla homogéneamente.
La mezcla se vierte en un molde cilíndrico y se deja que so-
lidifique por sí sola. El peso específico del cuerpo de ye-
25 so espumado se determinó con 0,95 g/cc según DIN 51056 y DIN
51065. El peso específico de un cuerpo de yeso sin espumar
fué de 1,6 g/cc.

Ejemplo 3

Obtención de un cuerpo de cemento espumado:

30 50 g de cemento comercial



100 g de arena de cuarzo y

33 cc de agua

Se mezclan conjuntamente. A esta mezcla se agregan 5,5 g de una Ca-zeolita cargada de butadieno obtenida según el ejemplo 1. Después de la solidificación del cuerpo se determinó el peso específico según DIN 51056 y DIN 51065 en 1,27 g/cc. El peso específico de un cuerpo de cemento sin espumar fué de 1,93 g/cc.

5

10

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También debe hacerse constar que el presente invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 5 de julio de 1.973, bajo el número P 23 34 224.7, 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 MATERIALES POROSOS INORGANICOS, caracterizándose por lo siguiente:

15

20

25

1. Procedimiento para la obtención de materiales porosos inorgánicos caracterizado porque una zeolita de tamiz molecular, cargada con un gas, se mezcla con una suspensión acuosa que contiene material sólido inorgánico, el gas se libera como mínimo parcialmente de la zeolita por la acción de agua de la suspensión acuosa, formándose así el material poroso

30
pe



deseado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de la zeolita y la suspensión acuosa se moldea y la pieza moldeada resultante se seca y endurece.
- 5 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se cocchura la pieza endurecida y secada.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la zeolita de tamiz molecular se agrega a la suspensión en una cantidad de 0,5 - 10 % en peso, calculado sobre la mezcla total.
- 10 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la zeolita se agrega a la suspensión en una cantidad de 1 - 5 % en peso, calculado sobre la mezcla total.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la zeolita de tamiz molecular se carga con etileno, propileno, n-buten-1, n-buten-2, butadieno o acetileno solo o en mezcla.
- 15 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tamiz molecular empleado es zeolita A con un tamaño de poro de 5 Å.
- 20 8. Procedimiento para la obtención de materiales porosos inorgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 6 SET. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJET
p. Firmado: L. Góme Fernández