



(19) ES	(11) NUMERO 441.177	(10) A 1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 23-9-75	

PATENTE DE INVENCION

P.- 61.145

PAT/Eh
4193 MS

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO P 24 47 021.1	2-10-74	Rep.Fed.AL.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B C02B,C11D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN TAMIZ MOLECULAR ZEOLITICO"
--

(71) SOLICITANTE (S) 1) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER y 2) HENKEL & CIE. GmbH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1) Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main 1, República Federal Alemana y 2) Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES) Dr. Wolfgang Roebke, Dieter Kneitel y Ehrfried Parr

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de tamices moleculares zeolíticos del tipo A a base de aluminosilicatos cristalinos que contienen agua de hidratación con por lo menos 99,5% en peso de partículas con un diámetro inferior a 45 μm , por cristalización hidrotérmica de una mezcla sintética de aluminato y vidrio solubles, a los tamices moleculares que pueden obtenerse; entre otras cosas, según el procedimiento, y a la utilización de éstos.

Los tamices moleculares zeolíticos con sus propiedades especiales para el intercambio de iones y la adsorción ya son conocidos desde hace mucho tiempo. Su síntesis se basa en calentar a temperaturas entre 50 y 300° a una mezcla sintética acuosa con los componentes a $\text{Na}_2\text{O} \times b\text{Al}_2\text{O}_3 \times c\text{SiO}_2$. Dependiendo de la composición de la mezcla de partícula, de la temperatura de reacción y del tiempo de reacción se obtienen compuestos de la fórmula general $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}_{2(x+y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que son diferenciables basándose en sus espectros de rayos X.

El sodio puede ser reemplazado en estas síntesis por otros iones monovalentes o divalentes. Así, por ejemplo, la memoria de patente alemana 1.030.017 indica un procedimiento para la preparación del tamiz molecular A con la fórmula sumatoria empírica $1,0 + 0,2 \text{K}/n$:

$\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,85 \pm 0,5 \text{SiO}_2 : \text{Y H}_2\text{O}$, en donde K significa

un catión metálico, n significa la valencia del mismo e Y significa un valor hasta de 6. En la preparación del tipo A se emplea en general una mezcla sintética, en la cual se presentan SiO_2 y Al_2O_3 (por ejemplo en forma de vidrio soluble o aluminato de sodio) en la proporción molar 2:1, y agua y óxido de metal alcalino (por ejemplo Na_2O) en la proporción molar 17,5:1. Es común a los procedimientos conocidos el hecho de que en la síntesis se obtienen cristales cuyo diámetro medio se encuentra por encima de aproximadamente 2μ , teniendo una parte considerable, usualmente entre 3 y 12% en peso, un grano de tamaño límite situado por encima de $45 \mu\text{m}$. Se designa a esta porción como grava; la misma es determinada según la norma DIN 53.580 por tamizado húmedo de acuerdo con Hocker.

Para la utilización como agentes de adsorción, como soportes para catalizadores o como intercambiadores de iones, los tamices moleculares son transformados en cuerpos moldeados mediante un aglutinante apropiado. La preparación de los cuerpos moldeados significa un elevado gasto técnico al tiempo que se disminuye el efecto como consecuencia de la porción de aglutinante. También, debido a los largos caminos de difusión se decelera intensamente la velocidad de reacción, lo cual hace complicado el secado de líquidos or-

gánicos. Además de ello, por ejemplo al eliminar metales o bien metales radioactivos desde aguas de aportación y de escape se deben de separar el intercambio de iones y la precipitación. Por lo tanto es oportuno emplear en tales casos de utilización un tamiz molecular en forma de polvo. También en el caso de barnices se emplea sólo polvo de tamiz molecular.

El invento tiene la misión de proporcionar un procedimiento con el cual puedan sintetizarse tamices moleculares zeolíticos del tipo A, en forma de polvo, previstos para la utilización en calidad de intercambiadores de iones, por ejemplo para ablandar el agua, sin formación de porciones de grava (partículas mayores de 45 μm), con tamaños de granos definidos. La ausencia de grava es indispensable para la utilización prevista, entre otras cosas, dentro del marco del invento como sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado y de limpieza. Los procesos de lavado y de limpieza, especialmente los realizados en máquinas, exigen en efecto que el tamiz molecular permanezca en suspensión (por causa de una pequeña tendencia a la sedimentación) en el baño de tratamiento, con el fin de hacer posible una eliminación total del mismo por enjuagado tras haber transcurrido el proceso.

Es obtejo del invento un procedimiento

to para la preparación de tamices moleculares zeolíticos del tipo A a base de aluminosilicatos cristalinos que contienen agua de hidratación con por lo menos 99,5, preferiblemente 99,9, y especialmente 99,99% en peso, de partículas con un diámetro inferior 45 μ m mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla sintética de aluminato y vidrio soluble, el cual procedimiento está caracterizado porque, antes de la precipitación del producto previo amorfo, se mezclan íntimamente los componentes de la mezcla sintética que se presentan en una proporción molar entre SiO_2 y Al_2O_3 por debajo de 1,9:1 y preferiblemente en una proporción molar entre agua y óxido de metal alcalino de por lo menos 30:1, se atempera en condiciones de cristalización la suspensión de aluminosilicato, después de la cristalización, y se somete a cizallamiento durante la cristalización y/o durante el atemperamiento.

Por lo tanto, el procedimiento está basado en las siguientes medidas esenciales que en cooperación hacen posible la síntesis prácticamente cuantitativa de un producto con el grano de tamaño límite deseado y con tamaños de granos determinados:

A diferencia de procedimientos conocidos se emplea en la mezcla sintética una proporción de óxido de aluminio considerablemente mayor. Se procu

ra que la precipitación se efectúe a partir de una mezcla sintética que haya sido mezclada íntimamente, con el fin de garantizar una formación uniforme de gérmenes o núcleos. Una medida indispensable es además una etapa de atemperamiento realizada a continuación de la cristalización, durante la cual se mantienen en general condiciones usuales para la cristalización. Además de ello, durante la cristalización o durante ambas etapas del procedimiento deben actuar fuerzas de cizallamiento sobre la suspensión de aluminosilicato. Un contenido especialmente bajo de grano de tamaño límite puede lograrse si se acoplan las medidas mencionadas con una utilización de una concentración de metal alcalino reducida en comparación con procedimientos conocidos, en la mezcla sintética.

La disminución de la porción de grano de tamaño límite producida de igual modo por el atemperamiento como por la concentración reducida de metal alcalino resulta sorprendente, toda vez que, tal como es sabido, el atemperamiento al igual que la disminución de la concentración conducen en el caso cristalizaciones a la formación de cristales de mayor tamaño, y por consiguiente los efectos que pueden lograrse en el presente sistema se desarrollan en sentido opuesto a lo que constituye la teoría actualmente predominante.

Las medidas previstas de acuerdo con el invento para el ajuste del grano de tamaño límite y su proporción pueden escogerse de manera que se obtenga un diámetro medio deseado de partículas de los cristales.

El diámetro medio de partículas puede tener valores desde por debajo de $1 \mu\text{m}$ hasta de $15 \mu\text{m}$ y es determinado sobre todo por la intensidad de cizallamiento que actúa durante la cristalización. Para la misión prevista según el invento se ha mostrado como conveniente un diámetro medio de partículas de alrededor de $8 \mu\text{m}$ en unión con el grano de tamaño límite situado por debajo de $45 \mu\text{m}$. Al disminuir las dimensiones del grano de tamaño límite la curva de distribución aplanada en el sentido hacia partículas de gran tamaño se aproxima a una distribución ideal según Gauss. Un ajuste óptimo, y por lo tanto acomodado a la práctica, de la proporción del grano de tamaño límite deseado, que de acuerdo con el invento puede ser disminuida hasta $0,01\%$ en peso e incluso todavía a valores situados por debajo de éste, se logra sólo con la cooperación de las medidas esenciales para el procedimiento. A partir de investigaciones del comportamiento de sedimentación hay que estimar que el grano de tamaño límite puede disminuirse de acuerdo con el invento hasta valores de al-

rededor de 20 μm .

La mezcla sintética puede contener SiO_2 y Al_2O_3 en proporciones molares entre 0,8 hasta 1,6:1, especialmente de alrededor de 1,3:1, y agua y óxido de metal alcalino en proporciones molares entre 35 y 50:1.

Un modo de procedimiento especialmente favorable consiste en que para la precipitación del producto previo amorfo se dispone previamente por lo menos una cantidad de agua o de solución de aluminato que hace posible un efecto de agitación, y simultáneamente se hacen fluir con intensa agitación, especialmente en la zona de máxima turbulencia, solución de aluminato de sodio así como solución de vidrio soluble.

Por el término "cizallamiento", tal como se utiliza en el sentido del presente invento, hay que entender cualquier sollicitación mecánica desmenuzante de partículas discretas que se encuentran en suspensión, que se base predominantemente en un verdadero efecto de cizallamiento. El cizallamiento puede llevarse a cabo de un modo discontinuo o de un modo continuo. Se prefiere el modo de trabajo con recirculación, en el cual el producto que ha de ser cizallado es sometido varias veces, de modo sucesivo, al efecto de fuerzas de cizallamiento. Una medida de ello es la denominada fre-

cuencia de caudal de circulación, que indica los números de ciclos de trabajo por hora (dimensión: h^{-1}).

5 Como aparato de cizallamiento se prefiere un agitador de turbina, por ejemplo el agitador de turbinas EKATO. No obstante, puede efectuarse el cizallamiento también con un aparato disolvedor de discos dentados, con una bomba dispersadora, con una bomba cen-

10 La energía de cizallamiento que ha de ser consumida en las condiciones de trabajo de acuerdo con el invento para lograr el grano de tamaño límite de seado, no tiene prácticamente importancia en comparación con la energía de cizallamiento que es necesaria para ob-

15 tener una disminución drástica del tamaño medio de partículas (véase la solicitud de patente más antigua P. 23 33 068.9). Inesperadamente, se puso de manifiesto que en el caso de efectuarse un correcto ajuste del gra-

20 no de tamaño límite y de las proporciones del grano de tamaño límite, el diámetro medio de partículas puede encontrarse también por encima de $2 \mu m$ sin que resultase empeorada una propiedad importante para la técnica de uti-

25 lización, a saber la posibilidad de eliminación por lavado de los ablandadores zeolíticos utilizados de acuerdo con el invento en agentes de lavado. Así, en el caso de emplearse un agitador de turbinas, éste ya puede ser he-

cho funcionar con un consumo de potencia de 0,4 a 2, preferiblemente de 0,6 a 1, especialmente 0,8 de KW/m³.

5 Mientras que la cristalización se puede llevar a cabo en el presente caso por ejemplo a 94°C, se ha manifestado como conveniente llevar a cabo el atemperamiento a una temperatura entre 85 y 105°C en las aguas madres de cristalización, siendo favorables tiempos de atemperamiento entre 0,2 y 6, preferiblemente entre 0,8 y 1,8 horas, y especialmente de 1 hora.

10 El tiempo de atemperamiento comienza a partir del momento en el cual la cristalización se ha terminado, lo que puede ser reconocido por el desarrollo de una máxima capacidad de intercambio de iones, por el hecho de que se ha alcanzado una máxima intensidad de líneas de rayos X y por el logro de una adsorción de aproximadamente 22,5% de vapor de agua. En la práctica se toma como base un valor empírico determinado con ayuda de una optimización de receta.

15 Con el fin de hacer óptimos a los productos del procedimiento para una determinada finalidad, se deben acomodar entre sí especialmente las condiciones de atemperamiento y de cizallamiento, mientras que en lo que se refiere a la proporción molar de Al₂O₃/SiO₂ o también en lo que se refiere al contenido de metal alcalino en la mezcla sintética es suficiente

en lo esencial observa los límites indicados.

Un cizallamiento que actúe hasta el final de la fase de cristalización puede ser intensificado de manera tal que se pueda disminuir a valores muy pequeños el diámetro medio de partículas. De este modo también son disminuidos los valores para el grano de tamaño límite y su proporción porcentual en el producto. La influencia del cizallamiento sobre los diámetros medios de partículas y el grano de tamaño límite o la proporción de grano de tamaño límite, por lo tanto, no permite reconocerse como dirigida en igual sentido en todas las condiciones del procedimiento; así, por ejemplo, en el caso de la utilización preferente de concentraciones más bajas de metal alcalino en la mezcla sintética crece el diámetro medio de granos mientras que las dimensiones del grano de tamaño límite y la proporción del grano de tamaño límite se hacen menores. Un cizallamiento llevado a cabo durante la etapa de atemperamiento tiene sin embargo exclusivamente influencia sobre el grano de tamaño límite y la proporción del mismo.

Además de ello, el invento se extiende a un tamiz molecular zeolítico del tipo A con por lo menos 99,5, preferiblemente 99,9, y especialmente 99,99% de partículas inferiores a $45 \mu\text{m}$, y un espectro de par-

tículas, que contiene

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
5	< 3	< 15
	< 5	< 35
	< 10	< 82
	< 15	< 96
	< 20	< 100,

10

preferiblemente

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
15	< 3	4 - 15
	< 5	11 - 35
	< 10	50 - 82
	< 15	79 - 96
	< 20	93 - 100,

20

que puede obtenerse entre otras cosas de acuerdo con las medidas de procedimiento descritas.

Finalmente, el invento concierne a la utilización del tamiz molecular como intercambiador de iones, por ejemplo para el ablandamiento del agua,

25

especialmente como sustitutivo de fosfatos en agentes de lavado y de limpieza.

5 Los productos de acuerdo con el invento tienen la ventaja de que ya en el transcurso de su preparación están libres de grava. Cuando se utiliza a los mismos como ablandadores en agentes de lavado y de limpieza, éstos por consiguiente pueden ser mantenidos con facilidad en suspensión en los correspondientes baños de tratamiento, así como ser eliminados por enjuagado de modo total con especial facilidad desde máquinas lavadoras y de limpieza y el sistema de alimentación de las mismas.

10 El invento es explicado seguidamente ayudándose de ejemplos de realización.

15

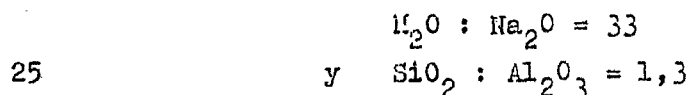
Ejemplo 1

20 7 kg de hidrato húmedo usual en el comercio, un óxido de aluminio hidratado con un contenido de agua, determinable mediante la pérdida por calcinación, de 42,5%, son disueltos en 50 litros de una lejía de sosa al 12% en peso a 100°C. La solución transparente obtenida es enfriada a 80°C. El tratamiento
25 ulterior se efectúa en un recipiente de vidrio de 60 litros, que está equipado con un mecanismo agitador.

El consumo de potencia puede ser medido mediante un amperímetro conectado delante del aparato. La velocidad de agitación puede ser regulada de modo continuo y sin escalones. El agitador es un turboagitador EKATO según la norma DIN 28.131, con un diámetro de 15 cm. El recipiente de agitación tiene un diámetro de 40 cm y posee 4 rompedores de corriente, cada uno de ellos dispuesto en un ángulo de 90°.

La precipitación se efectúa añadiendo dosificadamente, con un tubo, que termina a aproximadamente 0,5 cm por encima del disco del agitador de turbina, 8,8 litros de vidrio soluble, que contiene 26,5% en peso de SiO_2 y 8% en peso de Na_2O .

Antes del comienzo de la precipitación se disponen previamente en el recipiente con mecanismo de agitación 15 litros de solución de aluminato. El resto es añadido dosificadamente a la mezcla de reacción al mismo tiempo que el vidrio soluble. La precipitación está terminada después de 30 minutos. El producto precipitado es amorfo frente a los rayos X. En la mezcla de reacción los componentes están presentes en las proporciones molares:



Al final de la precipitación el agitador consume una energía de 0,8 KW/m³. Entonces, con ayuda de vapor, la solución de reacción es llevada a 90°C. El transcurso de la cristalización que comienza entonces es observado con ayuda de la capacidad de fijación de Ca. Como capacidad de fijación de Ca se entiende la capacidad de intercambio de iones de 1 gramo de producto secado durante 2 horas a 200°C. Para la determinación, esta cantidad es añadida a 1 litro de agua que contiene CaCl₂ correspondientemente a 300 mg de CaO. Luego se filtra y se valora por complexometría la cantidad de CaO que queda en el agua. La diferencia con respecto a los 300 mg originales constituye la capacidad de fijación de la zeolita. La cristalización está terminada cuando ya no varía adicionalmente la capacidad de fijación de Ca. Esta, después de un tiempo de reacción de 80 minutos, alcanza el valor de 16,4 y entonces permanece constante.

Después de haberse efectuado la cristalización, la temperatura es aumentada a 95°C y es mantenida en atemperamiento con cizallamiento durante 30 minutos más. El producto cristalino obtenido es lavado luego a pH 10,0 y después de ello es secado a 200°C en la estufa de secado. Dicho producto tiene el diagrama de rayos X de la zeolita A, tal como se indica en la memoria de patente alemana 1.038.017.

Para evaluar el grano de tamaño límite se lleva a cabo un tamizado húmedo de acuerdo con la norma DIN 53.580. En este caso, la muestra suspendida con agua es puesta en movimiento turbulento en un aparato de ensayo de Mocker mediante agua rociada desde boquillas rotatorias, siendo eliminadas por enjuagado las porciones finas a través de la tela del tamiz de ensayo, mientras que las porciones gruesas quedan sobre el tamiz de ensayo. El residuo existente sobre el tamiz es secado y pesado. Como tela de tamiz de ensayo se utiliza un tamiz con una anchura de mallas de 45 μm , de acuerdo con la norma DIN 4.188.

El producto preparado tiene una proporción de grano de tamaño límite mayor de 45 μm , determinada de este modo, de 0,010%.

Para caracterizar adicionalmente al producto sirve un análisis de tamaños de granos en una báscula de sedimentación. La muestra a medir es dispersada en agua con ayuda de un Ultra-Turrax, y luego se efectúa la sedimentación. Resulta la siguiente distribución de tamaños de granos.

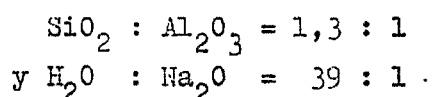
	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
	< 3	7,9
	< 5	14,9
5	< 10	60,4
	< 15	85,9
	< 20	95,9
	< 25	99,3
	< 30	100,0
10		

Ejemplo 2

5,5 kg de hidrato húmedo con un contenido de agua de 42,5% son disueltos en 50 litros de lejía de sosa al 10% en peso. El recipiente de reacción descrito en el ejemplo 1 es equipado con un agitador de propulsor de 15 cm de diámetro de acuerdo con la norma DIN 28.131. Durante la precipitación y la cristalización el consumo de energía del mecanismo agitador es de 0,3 KW/m³. Igual que en el ejemplo 1, se disponen previamente también en el presente caso 15 litros de la solución de aluminato con el fin de garantizar, ya al comienzo de la adición de vidrio soluble, una actividad suficiente del mecanismo agitador. El resto de la lejía de aluminato es añadido dosificadamente en el transcurso

de 30 minutos. Al mismo tiempo se añaden directamente sobre el propulsor 6,8 litros de vidrio soluble con 26,5% de SiO₂ y 8% de Na₂O. La mezcla sintética obtenida de este modo, con una proporción molar de

5



es luego cristalizada a 93°C. Después de 90 minutos se alcanza una capacidad de fijación de Ca. de 168 mg de CaO/g y se termina la reacción. Luego, el propulsor es cambiado por un turboagitador, tal como se describe en el ejemplo 1, y con una aportación de energía de 0,8 KW/m³ se efectúa el atemperamiento a la misma temperatura, a saber 93°C, bajo la acción de energía de cizallamiento. Después de 1 hora se interrumpe la reacción, el producto es lavado a pH 10,0 y luego es secado por atomización. Se obtiene una zeolita del tipo A pura según un análisis por rayos X, que en la determinación de grava de acuerdo con Mocker (norma DIN 53.580) ya no tiene ninguna proporción commensurable de partículas mayores de 45 µm. La precisión dimensional del método puede ser establecida con un valor de 0,001%. Un análisis de tamaños de granos en la báscula de sedimentación manifiesta la siguiente distribución de tamaños de granos:

15

20

25

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
	< 3	15,3
	< 5	35,2
5	< 10	82,6
	< 15	96,3
	< 20	100,0

Ejemplo 3

10

Análogamente al ejemplo 2 se prepara una mezcla sintética que contiene los componentes

SiO_2 y Al_2O_3 en la proporción de 1,3:1, y agua y óxido de sodio en la proporción 39:1. Después de terminada

15

la etapa de precipitación se emplea durante la cristalización, para efectuar el cizallamiento, un turboagitador de 10 cm de diámetro. El consumo de energía es de $0,6 \text{ KW/m}^3$ y la temperatura de cristalización es de 90°C . Después de 110 minutos la capacidad de fijación de Ca

20

de la zeolita cristalizada alcanza un valor final de 161 mg de CaO/g . Luego el mecanismo agitador es cambiado por un agitador MIG[®] de 3 etapas de la firma EKATO,

25

y la mezcla sintética es atemperada con agitación (ningún cizallamiento) durante 4 horas a 92°C con un consumo de energía de $0,1 \text{ KW/m}^3$. El producto obtenido es

zeolita pura según un análisis por rayos X, y tiene una proporción de grano de tamaño límite de 0,13%, determinable mediante el aparato de Locker, y el siguiente espectro de tamaños de granos determinado con una báscula de sedimentación:

5

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
	< 3	4,2
10	< 5	10,8
	< 10	50,3
	< 15	78,6
	< 20	93,3
	< 25	98,1
15	< 30	99,5

Ejemplo 4

5,5 kg de hidrato húmedo usual en el comercio son disueltos en 50 litros de lejía de sosa al 11% en peso. La solución de aluminato obtenida es bombeada dentro de un recipiente de reacción de 60 litros a través de un Static Mixer[®]. Delante de la instalación mezcladora se añaden dosificadamente 8,2 litros de vidrio soluble. Después del proceso de mezcla,

25

do penetra en el recipiente de reaccion una mezcla trans-
 parente como el agua. Junto al fondo del recipiente de
 reaccion la solucion es filtrada con succion y bombeada
 con cizallamiento recirculando en cantidad de 40 h^{-1} a
 5 través de una bomba centrifuga. La bomba tiene un consu-
 mo de energia de $1,8 \text{ KW/m}^3$. La mezcla sintetica, que con-
 tiene una proporcion de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,6:1 y una propor-
 cion de $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ de 37:1, es llevada a 95°C . Despues de
 50 minutos esta terminada la cristalización. Despues de
 10 ello la temperatura se aumenta a 105°C y se efectua el
 atemperamiento, prosiguiendo el cizallamiento, durante
 30 minutos. El producto obtenido tiene una proporcion de
 grava de 0,03% por encima de $45 \mu\text{m}$, determinada de acuer-
 do con Mocker, y posee el siguiente espectro de tamanos
 15 de granos determinado con la bascula de sedimentación:

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
	<3	8,5
	<5	16,2
20	<10	63,5
	<15	86,4
	<20	97,8
	<25	99,6
	<30	100,0

Ejemplo 5

5 4,5 Kg de hidrato húmedo usual en el comercio son disueltos en 50 litros de lejía de sosa al 8% en peso. Luego se mezcla intensamente la solución, correspondientemente al modo de procedimiento utilizado en el ejemplo 1, con 4,3 litros de solución de vidrio soluble. Después de ello, la cristalización se lleva a cabo a 92°C con acción de fuerzas de cizallamiento del modo descrito en el ejemplo 1, siendo de 1 KW/m³ el consumo de energía.

10

Después del final de la cristalización se lleva a cabo el atemperamiento con la misma energía de cizallamiento y a una temperatura de 94°C. La zeolita A, pura según un análisis de rayos X, obtenida, no contiene prácticamente nada de grano de tamaño límite de 45 µm y posee el siguiente espectro de tamaños de granos:

15

	Fracción (µm)	Proporción (% en peso)
20	< 3	6,3
	< 5	13,1
	< 10	50,3
	< 20	96,8
	< 25	100,0

Todos los intercambiadores de iones zeolíticos preparados según los ejemplos 1-5 pueden reemplazar por lo menos parcialmente a los fosfatos hasta ahora habituales en los agentes de lavado usuales. Los agentes de lavado preparados de este modo no dan lugar a ninguna sedimentación reconocible a simple vista sobre artículos lavados.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 2 de Octubre de 1974, bajo el Nº P 24 47 021.1, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Procedimiento para la preparación de un tamiz molecular zeolítico del tipo A a base de aluminosilicatos cristalinos que contienen agua de hidratación, con por lo menos 99,5, preferiblemente 99,9, especialmente 99,99% de partículas con un diámetro inferior a 45 μm y un espectro de partículas que contiene

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
10	< 3	< 15
	< 5	< 35
	< 10	< 82
	< 15	< 96
15	< 20	< 100,

preferiblemente

	Fracción (μm)	Proporción (% en peso)
	< 3	4 - 15
20	< 5	11 - 35
	< 10	50 - 82
	< 15	79 - 96
	< 20	93 - 100

25 por cristalización hidrotérmica de una mezcla sintética de aluminato y vidrio soluble, caracterizado porque, an

tes de la precipitación del producto previo amorfo, se mezclan íntimamente los componentes de la mezcla sintética, que se presenta en una proporción molar entre SiO_2 y Al_2O_3 por debajo de 1,9:1 y, preferiblemente, en una proporción molar entre agua y óxido de metal alcalino de por lo menos 30:1, se atempera la suspensión de aluminosilicato después de la cristalización, en condiciones de cristalización, durante 0,2 a 6, preferiblemente 0,8 a 1,8, especialmente 1 hora, realizándose el atemperamiento a una temperatura comprendida entre 85 y 105°C en las aguas madres de cristalización, y se somete dicha suspensión a cizallamiento durante la cristalización y/o durante el atemperamiento.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla sintética contiene SiO_2 y Al_2O_3 en proporciones molares entre 0,8 y 1,6:1, especialmente de alrededor de 1,3:1.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la mezcla sintética contiene agua y óxido de metal alcalino en proporciones molares entre 35 y 50:1.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque para efectuar la precipitación del producto previo amorfo se dispone previamente por lo menos una cantidad de agua o de solución de aluminato que hace posible un efecto de agi-

tación y se hacen afluir simultáneamente solución de alu-
minato de sodio así como solución de vidrio soluble con
intensa agitación, especialmente en la zona de máxima
turbulencia.

5 5ª.- Procedimiento según las reivin-
dicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se somete a ci
zallamiento con recirculación.

10 6ª.- Procedimiento según las reivin-
dicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se somete a ci
zallamiento mediante un agitador de turbinas, un disol-
vedor de discos dentados, una bomba dispersadora, una
bomba centrífuga o aparatos similares.

15 7ª.- Procedimiento según la reivin-
dicación 6ª, caracterizado porque los agitadores de tur-
binas se hacen funcionar con un consumo de potencia de
0,4-2, preferiblemente de 0,6-1, especialmente de 0,8
KW/m³.

20 8ª.- Procedimiento para la prepara-
ción de un tamiz molecular zeolítico.

Tal y como se ha descrito en la Me-
moria que antecede y para los fines que se han especi-
ficado.

25

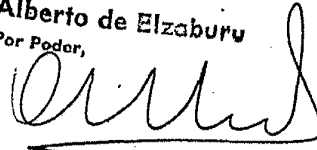
Esta Memoria consta de veintisiete
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 FEB. 1977

5

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



10

15

20

25

17-2-77

MPB.-