



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A3
		21	461856		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			24 AGO. 1977		

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			C01B//B01J

54	TITULO DE LA INVENCIÓN
	"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ZEOLITA Y"

56	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
	EE.UU. 12-5-61 No 3.130.007

71	SOLICITANTE (S)
	UNION CARBIDE CORPORATION / L-1233-2-SP Div. I

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.764)

La presente invención se refiere a un aluminosilicato sódico zeolítico cristalino, sintético, del tipo de tamiz molecular, que es útil como adsorbente, y a un método para preparar la composición.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo aluminosilicato sódico zeolítico cristalino, sintético, del tipo de tamiz molecular, que es adecuado para uso como adsorbente.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar el nuevo adsorbente de la invención.

Otros objetos serán evidentes por la exposición subsiguiente y reivindicaciones adjuntas.

15 Los aluminosilicatos metálicos hidratados cristalinos presentes en la naturaleza se llaman zeolitas. El aluminosilicato sódico cristalino sintético aquí descrito se designará en lo sucesivo como "zeolita Y", para distinguirlo de otros materiales.

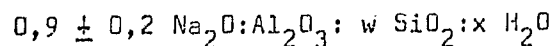
20 Ciertos adsorbentes, incluyendo la zeolita Y, adsorben selectivamente moléculas en base al tamaño y forma de la molécula de adsorbato, y se llaman tamices moleculares. Los tamices moleculares tienen un área de sorción disponible en el interior de gran número de poros de tamaño uniforme, de dimensiones moleculares. Con tal
25 disposición, las moléculas de un cierto tamaño y forma entran en los poros y son adsorbidas, mientras que las moléculas más grandes, o de forma diferente, quedan excluidas. No todos los adsorbentes se comportan según esta
30 manera de los tamices moleculares. Los adsorbentes comunes, por ejemplo carbón vegetal y gel de sílice, no presentan

acción de tamiz molecular.

Los cristales de zeolita Y son básicamente esqueletos tridimensionales de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 reticulados por compartir átomos de oxígeno. La valencia electrónica de cada tetraedro que contiene aluminio está equilibrada por la presencia, en el esqueleto de aluminosilicato, de un catión tal como un ión de metal alcalino. Los espacios huecos del esqueleto están ocupados por moléculas de agua.

La deshidratación para efectuar la pérdida del agua de hidratación da como resultado un cristal entrelazado con canales, de dimensiones moleculares, que ofrecen un área superficial muy grande para la adsorción de moléculas extrañas. Son factores que incluyen en la oclusión por cristales de zeolita Y activada el tamaño y el poder de polarización del catión intersticial, la polarizabilidad y polaridad de las moléculas ocluidas, las dimensiones y forma de las moléculas sorbidas en relación a las de los canales, la duración y severidad de la deshidratación y desorción, y la presencia de moléculas extrañas en los canales intersticiales. Se entenderá que las características de rechazo de la zeolita Y son igual de importantes que las características adsorbentes, o de adsorción positiva, si se han de obtener separaciones eficaces.

La fórmula química de la zeolita Y, expresada en términos de moles de óxidos, se puede escribir como



donde w es un valor mayor que 3 hasta aproximadamente 6, y x puede tener un valor hasta aproximadamente 9.

La zeolita Y tiene un diagrama caracterís-

tico de difracción de rayos X en polvo, que se puede emplear para identificar la zeolita Y. Los datos de difracción de rayos X en polvo se muestran en la Tabla A. Los valores de la separación de interplanar se expresan en unidades angstrom. Las intensidades relativas de las líneas de la pauta de difracción de rayos X en polvo se expresan como MF, muy fuerte; F, fuerte; M, media; D, débil; y MD, muy débil.

TABLA A				
	hkl	$h^2+k^2+l^2$	d, A.	Intensidad relativa.
10	111	3	14,37 - 15,15	MF
	220	8	8,80 - 8,67	M
	311	11	7,50 - 7,39	M
	331	19	5,71 - 5,62	F
	333, 511	27	4,79 - 4,72	M
15	440	32	4,46 - 4,33	M
	531	35	4,29 - 4,16	D
	600, 442	36	4,13 - 4,09	D
	620	40	3,93 - 3,88	D
	533	43	3,79 - 3,74	F
20	631	46	3,66 - 3,62	M
	711, 551	51	3,48 - 3,43	MD
	612	56	3,33 - 3,28	F
	733	67	3,04 - 3,00	M
	822, 660	72	2,93 - 2,89	M
25	751, 555	75	2,87 - 2,83	F
	840	80	2,78 - 2,74	M
	911, 753	83	2,73 - 2,09	D
	664	88	2,65 - 2,61	M
	844	96	2,54 - 2,50	MD
30	10, 0, 0; 860	100	2,49 - 2,45	MD

TABLA A (Continuación)

hkl	$h^2+k^2+l^2$	d, A	Intensidad relativa
10, 2, 0; 803	104	2,44 - 2,40	MD
10, 2, 2; 666	108	2,39 - 2,36	M
10, 4, 0; 864	116	2,29 - 2,25	MD
11, 1, 1; 775	123	2,24 - 2,21	MD
880	128	2,20 - 2,17	D
11, 3, 1; 971; 955	131	2,18 - 2,14	MD
11, 3, 3; 973	139	2,11 - 2,08	D
12, 0, 0; 884	144	2,07 - 2,04	MD
11, 5, 2; 10, 7, 1; 10,5,5,	150	2,03 - 2,00	MD
10, 8, 2	168,171	1,92 - 1,89	MD
13, 1, 1; 11, 7, 1; 11,5,5; 903			
13, 3, 1; 11, 7, 3; 977	179	1,86 - 1,83	MD
13, 3,3; 905	187,192	1,82 - 1,79	MD
888			
13, 5, 1; 11, 7, 5	195	1,78 - 1,76	MD
14, 2, 0; 10,10,0; 10,8, 6	200	1,76 - 1,73	D
13, 5, 4; 11, 8,5	210	1,71 - 1,69	D

En la producción de zeolita Y, los reaccionantes representativos son alúmina activada, gamma alúmina, alúmina trihidratada y aluminato sódico, como fuente de alúmina. La sílice se puede obtener de silicato sódico, geles de sílice, ácido silícico, soles acuosos de sílice coloidal y sílices sólidas amorfas reactivas. Los dos últimos grupos se prefieren cuando se han de producir productos de zeolita Y que tienen proporciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayores que aproximadamente 4,5; sin embargo, si se desea, estas

fuentes de sílice se pueden emplear también para preparar productos de zeolita Y que tengan proporciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores que aproximadamente 4,5. La preparación de soles típicos de sílice que son adecuados para uso en el procedimiento de la presente invención se describe en la patente de los EE.UU. n.º. 2.574.902 y patente de los EE.UU. n.º. 2.597.872. Son típicos del grupo de sílices sólidas amorfas reactivas, teniendo preferiblemente un tamaño final de partícula menor que 1 micra, los materiales tales como sílices recuperadas de humos, sílices precipitadas químicamente, y soles de sílice precipitados, e. incluyendo sílices tales como las conocidas por marcas registradas tales como "Santocel", "Cab-O-Sil", "Hi-Sil" y "QUSO". También se puede usar el polvo de vidrio "Vycor" finamente dividido. El hidróxido sódico puede suministrar el ión sodio, y ayudar también a controlar el pH.

Cuando se emplea como fuente principal de sílice un sol acuoso de sílice coloidal, o una sílice sólida amorfa reactiva, la zeolita Y se puede preparar preparando una mezcla de aluminosilicato sódico acuoso que tiene una composición, expresada en términos de proporciones molares de óxido, que cae dentro de uno de los intervalos que se muestran en la Tabla I.

TABLA I

	Intervalo 1	Intervalo 2	Intervalo 3
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,20 a 0,40	0,41 a 0,60	0,61 a 0,80
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 a 40	10 a 30	7 a 30
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	25 a 60	20 a 60	20 a 60

manteniendo la mezcla a una temperatura comprendida entre.

aproximadamente 20°C y 125°C hasta que se formen cristales, y separando los cristales de las aguas madres.

El intervalo de composición preferido para producir zeolita Y sódica cuando la fuente principal de sílice es un sol de sílice coloidal acuoso o una sílice sólida amorfa reactiva, expresado en términos de proporciones molares de óxido, se muestra en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Intervalo 4</u>
10 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,4 a 0,6
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	15 a 25
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	20 a 50

La cristalización se efectúa de la forma más satisfactoria a una temperatura de aproximadamente 80°C a 125°C. A temperaturas más bajas los cristales que se forman son de menor tamaño que los formados a las temperaturas más altas.

Quando se emplean fuentes de sílice tales como silicato sódico, geles de sílice o ácido silícico, como fuente principal de sílice, la zeolita Y se puede preparar preparando una mezcla de aluminosilicato sódico acuoso que tiene una composición, expresada en términos de proporciones molares de óxido, comprendida dentro de cualquiera de los intervalos que se muestran en la Tabla III.

25

TABLA III

	<u>Intervalo 5</u>	<u>Intervalo 6</u>	<u>Intervalo 7</u>
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,6 a 1,0	1,6 a 1,7	1,9 a 2,1
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8 a 30	10 a 30	aprox. 10
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	12 a 90	30 a 90	40 a 90

30

Las composiciones preferidas para preparar zeolita Y a partir de silicato sódico, geles de sílice o ácido silícico se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

	Intervalo 8	Intervalo 9
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,70 a 0,90	1,5 a 1,7
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 a 25	10 a 20
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	12 a 90	20 a 90

La cristalización se efectúa manteniendo la mezcla de reacción en el intervalo de temperatura de aproximadamente 20°C a 125°C hasta que se obtiene el producto cristalino. En este intervalo se prefiere usar temperaturas de aproximadamente 80°C a 125°C.

En general, las temperaturas menores pueden requerir tiempos de cristalización algo más largos que lo que usualmente se considera deseable en la práctica comercial. El producto de zeolita Y obtenido a esas temperaturas menores puede tender hacia tamaños de partícula menores que los de los productos de zeolita Y preparados a las temperaturas más altas.

En la práctica de la presente invención, cuando se usan fuentes de sílice tales como silicato sódico, gel de sílice o ácido silícico como fuente principal de sílice en la mezcla de aluminosilicato sódico acuoso, como se ha descrito antes, las composiciones de zeolita Y, según se preparan, tienen usualmente proporciones molares de sílice/alúmina, ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) comprendidas entre más de 3 hasta aproximadamente 3,9. En este intervalo la constante

de célula unitaria, a_0 , de los cristales cambia de 24,87 a 24,77 Å. Cuando se desean composiciones de producto de zeolita Y que tengan proporciones molares sílice/alúmina por encima de aproximadamente 3,9, son preferibles las fuentes de silicato tales como los soles de sílice coloidal acuosa y las sílices sólidas amorfas reactivas, como fuentes principales de sílice en las mezclas de aluminosilicato sódico acuoso, como se ha expuesto antes.

Cuando se desean composiciones de zeolita Y sódica sustancialmente pura que tengan una proporción molar entre sílice y alúmina en el producto de hasta aproximadamente 6, se pueden preparar a partir de mezclas reaccionantes en las que se emplea un sol de sílice coloidal acuosa o una sílice sólida amorfa reactiva como fuente principal de sílice, que caigan dentro de uno de los siguientes intervalos:

Intervalo 10:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,28-0,30
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8-10
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	30-50

Intervalo 11:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Aprox. 0,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10-27
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	30-50

Primero se digiere la mezcla reaccionante a temperatura ambiente, y luego se calienta hasta una temperatura elevada y se mantiene a esa temperatura elevada hasta que haya cristalizado zeolita Y sódica que tenga la proporción molar entre sílice y alúmina más alta. Temperatura ambiente, tal como aquí se usa, significa la tempera-

tura del aire que se encuentra normalmente en una instalación destinada a producir zeolita Y sódica, concretamente de aproximadamente 13°C a aproximadamente 38°C.

El efecto de la etapa de digestión a temperatura ambiente ha resultado ser beneficioso, especialmente cuando se preparan cantidades de tamaño comercial, para todos los procedimientos para producir zeolita Y según se han expuesto antes. El efecto de la etapa de digestión a temperatura ambiente sobre la proporción molar entre sílice y alúmina en el producto, así como sobre la calidad del producto, se puede demostrar examinando los datos representativos de la siguiente Tabla V, donde se comparan dos productos preparados por el mismo método, excepto en que una mezcla reaccionante se dejó digerir a temperatura ambiente mientras que a la otra no se le dió esta etapa de digestión a temperatura ambiente. En ambos casos se empleó un sol de sílice coloidal acuosa como fuente principal de sílice, y la composición inicial del reaccionante fué la siguiente:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	40

TABLA V

Etapas de digestión

Digestión, temp. ambiente, hr.	Cristalización, 100°C, hr	Composición del producto
0	72	63% de zeolita Y sódica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 5$) más sustancias amorfas
24	50	92% de zeolita Y sódica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,0$)

Por los ejemplos de la Tabla V, es eviden-

te que el uso de una etapa de digestión a temperatura ambiente da como resultado la formación de una zeolita Y de pureza relativamente mayor, que tiene una proporción molar entre sílice y alúmina más alta. Se ha hallado que la etapa de digestión a temperatura ambiente es particularmente ventajosa para producir la región más alta de los intervalos sílice/alúmina en el producto, para fuentes concretas de sílice. Es decir, cuando se usan fuentes de sílice tales como silicato sódico, la etapa de digestión a temperatura ambiente mejora la pureza de las composiciones de zeolita Y que tienen proporciones molares entre sílice y alúmina mayores que aproximadamente 3,5, y cuando se usan fuentes de sílice tales como sales de sílice coloidal acuosa la etapa de digestión a temperatura ambiente mejora la pureza y produce composiciones de zeolita Y que tienen proporciones molares entre sílice y alúmina mayores que aproximadamente 4,5.

Las proporciones molares de óxidos que definen la composición inicial de las mezclas reaccionantes necesarias para producir mayores proporciones molares entre sílice y alúmina en el producto, en zeolita Y, por el procedimiento de la presente invención, se dan en los intervalos 10 y 11. Los valores siguientes son las proporciones molares de óxido particularmente preferidas en la mezcla reaccionante.

Intervalo 12

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,30
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8-10
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	aprox. 40

30

Intervalo 13

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10-20
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	aprox. 40

5

Intervalo 14

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,42
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	aprox. 27
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	aprox. 33

10

La siguiente Tabla VI es representativa de las preparaciones de zeolita Y sódica dentro de las proporciones molares superiores expuestas entre sílice y alúmina en el producto, cuando se empleó un sol de sílice coloidal acuosa como fuente principal de sílice, y cuando se incluyó en el procedimiento de producción una etapa de digestión a temperatura ambiente.

15

20

25

30 25 20 15 10 5

TABLA VI

Composición molar del reaccionante				Pureza del producto, tanto por ciento ¹	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ en producto
Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O			
0,4	10	40		92	5,0
0,4	20	40		92	5,0
0,42	27	33		2100	5,1
0,3	8	40		1000	5,2
0,3	10	40		96	5,4
0,3	10	40		95	5,5
0,3	10	40		95	5,6

¹ Análisis por rayos X

² Por medidas de adsorción

El periodo de digestión a temperatura ambiente para las mezclas de composición reaccionante de las Tablas I a IV, y dentro del intervalo 11 y de los intervalos preferidos 13 y 14, debe ser al menos aproximadamente 16 horas, con aproximadamente 24-32 horas como periodo preferido. Los periodos más largos, más allá de aproximadamente 40 horas, no solo no son prácticos cuando se desean cantidades de producción a escala, sino que, cuando se trabaja en los intervalos 11, 13 y 14, también tienden a contribuir a una disminución de la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en los productos, hasta menos de 5. Para el intervalo 10 de composición del reaccionante, y el intervalo 12 preferido, el periodo de digestión óptimo práctico a temperatura ambiente también es aproximadamente 24 horas, pero el periodo mínimo es aproximadamente 20 horas. De nuevo, es preferible limitar la duración de esta etapa a aproximadamente 40 horas.

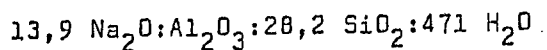
Cuando se usa una etapa de digestión a temperatura ambiente, la cristalización o etapa de digestión a temperatura elevada se debe efectuar a una temperatura entre aproximadamente 90°C y 105°C, de preferencia entre 95°C y 100°C. La mezcla reaccionante se mantiene a esa temperatura elevada hasta que se formen los cristales. Si la cristalización o etapa de digestión a temperatura elevada es demasiado corta se pueden observar aluminosilicatos amorfos, mientras que los periodos demasiado prolongados dan usualmente como resultado una disminución del contenido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la zeolita Y producida, y la conversión de la zeolita Y sódica producida en otras especies de zeolitas cristalinas. Para los intervalos 11, 13 y 14 de composición del reaccionante, la cristalización o etapa de di-

gestión a temperatura elevada se puede efectuar durante un periodo de aproximadamente 24 a aproximadamente 65 horas, siendo el periodo preferido aproximadamente 50 horas. Cuando la composición del reaccionante está dentro del intervalo 10 o el intervalo preferido 12, la etapa de cristalización se puede efectuar durante un periodo de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 días, con un periodo preferido de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 días.

Los siguientes ejemplos son representativos del procedimiento de la presente invención para producir zeolita Y sódica.

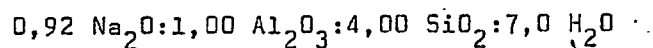
EJEMPLO I

En un ejemplo de la invención, cinco gramos de aluminato sódico que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O , 44,1 por ciento en peso de Al_2O_3 y 25,9 por ciento en peso de H_2O , y 22 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O) se disolvieron en 89,5 mililitros de agua destilada. Esta solución se añadió a 124,2 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 29,5 por ciento en peso de SiO_2 . La mezcla resultante, que tenía la composición molar:



se agitó hasta homogeneidad. El recipiente de reacción, de vidrio, se cerró herméticamente y se puso en un baño de vapor de agua a 100°C durante un periodo de 21 horas, para producir la cristalización de la mezcla de reacción. Una vez completada la cristalización, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,5. Luego se secó el polvo a 100°C. El producto se

identificó como zeolita Y mediante diagramas de difracción de rayos X. El análisis químico indicó una composición del producto de:



5

El anterior producto tiene una célula unitaria cúbica que tiene un diagrama de difracción de rayos X en polvo caracterizada por los siguientes datos, donde "I" es la intensidad t "d" es la separación interplanar.

10

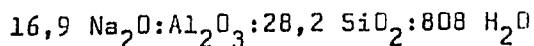
$h^2+k^2+l^2$	100 I/I máx.	d (obs.) en A.	$h^2+k^2+l^2$	100 I/I máx.	d (obs.) en A.
3	100	14,3	75	48	2,858
8	29	8,75	80	20	2,767
11	24	7,46	83	7	2,717
19	44	5,68	88	19	2,638
15			91	11	2,595
27	22	4,76	106	13	2,382
32	35	4,38	128	8	2,188
40	12	3,91	131	4	2,162
43	47	3,775	139	8	2,100
20	48	4	144	7	2,003
	51	3,406	164	4	1,933
	56	3,308	168	5	1,910
	59	3,222	195	5	1,772
	67	3,024	200	9	1,750
25	72	2,917	211	12	1,704

EJEMPLO II

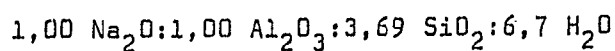
En otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 219 mililitros de agua cinco gramos de aluminato sódico, que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O ,

30

44,1 por ciento en peso de Al_2O_3 y 25,9 por ciento en peso de H_2O , y 27,3 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Esta solución se añadió luego a 124,2 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 29,5 por ciento en peso de sílice, para



Esta mezcla se agitó hasta ser homogénea, y luego se cerró herméticamente el recipiente de reacción y se puso en un autoclave a $120^{\circ}C$ durante tres horas. Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,5. El polvo resultante se secó luego a $100^{\circ}C$. El producto se identificó como zeolita Y mediante su diagrama de difracción de rayos X. El análisis químico del producto mostró una composición de

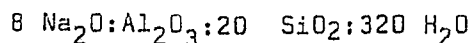


20

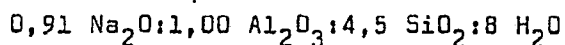
EJEMPLO III

En otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 76,8 mililitros de agua 5,9 gramos de aluminato sódico que contenía 31,0 por ciento en peso de Na_2O , 45,1 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,0 por ciento en peso de H_2O , y 14,4 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Esta solución se añadió luego a 100 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 31,6 por ciento en peso de sílice, para preparar una mezcla que tenía una composición molar de

30

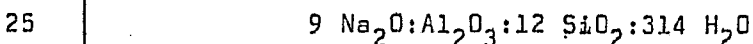


Esta mezcla se agitó hasta que fué homogénea, y luego se cerró herméticamente el recipiente de reacción y se puso en un baño de vapor de agua a 100°C. Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión y se lavaron con agua destilada, hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,0. El polvo resultante se secó luego a 100°C. El producto se identificó como zeolita Y, con cantidades de traza de otra zeolita sintética, mediante su diagrama de difracción de rayos X. El análisis químico del producto mostró una composición de:



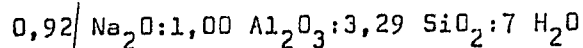
EJEMPLO IV

En otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 233 mililitros de agua 11,5 gramos de aluminato sódico que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O , 46,6 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,4 por ciento en peso de H_2O , y 6,9 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Luego se añadió esta solución a 100 gramos de una solución acuosa de silicato sódico que contenía 19,7 por ciento en peso de Na_2O y 36,6 por ciento en peso de SiO_2 . La mezcla resultante, que tenía la composición molar:



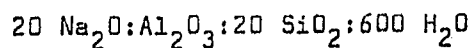
se agitó hasta que fué homogénea. El recipiente de reacción se cerró herméticamente y se puso en un baño de vapor de agua a 100°C durante un periodo de 67 horas, para producir la cristalización de la mezcla de reacción. Los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron

con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado
 fué 10,0 a 10,5. El polvo se secó a 100°C. El producto se
 identificó como zeolita Y, con cantidades de traza de otra
 zeolita cristalina sintética, mediante diagramas de difrac-
 ción de rayos X. El análisis químico indicó una composición
 del producto de:

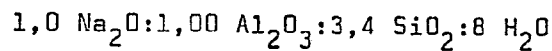


EJEMPLO V

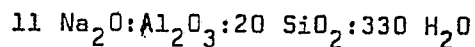
En aún otro ejemplo de la presente invención se di-
 solvieron en 280 mililitros de agua 7,0 gramos de aluminato
 sódico que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O , 46,6
 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,4 por ciento en peso de
 H_2O , y 21 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5
 por ciento en peso de Na_2O). Luego se añadió esta solución
 a 100 gramos de una solución acuosa de silicato sódico que
 contenía 19,7 por ciento en peso de Na_2O y 35,6 por ciento
 en peso de SiO_2 . La mezcla resultante, que tenía la compo-
 sición molar:



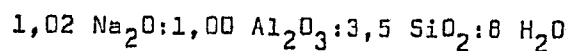
se agitó hasta que fué homogénea. El recipiente de reacción
 se cerró herméticamente y se puso en un baño de vapor de
 agua, a 100°C, durante un periodo de 67 horas, para pro-
 ducir la cristalización de la mezcla de reacción. Los sól-
 idos se separaron de las aguas madres por filtración con
 succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH
 del efluente de lavado fué 10,0 a 10,5. El polvo se secó
 a 100°C. El producto se identificó como zeolita Y, con can-
 tidades de traza de otra zeolita sintética, mediante diagra-
 mas de difracción de rayos X. El análisis químico indicó
 una composición del producto de:

EJEMPLO VI

En aún otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 375 mililitros de agua 27,4 gramos de aluminato sódico que contenía 31,0 por ciento en peso de Na_2O , 45,1 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,0 por ciento en peso de H_2O , y 95,5 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Luego se añadió esta solución a 460 gramos de un sol de sílice coloidal acuoso que contenía 31,6 por ciento en peso de sílice, para preparar una mezcla que tenía una composición molar de:

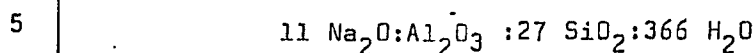


Esta mezcla se agitó hasta que fué homogénea, y el recipiente de reacción se cerró herméticamente y se puso en un baño de agua a 25°C durante un periodo de 8 semanas. Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,0. El polvo resultante se secó luego a 100°C . El análisis químico indicó una composición del producto de:

EJEMPLO VII

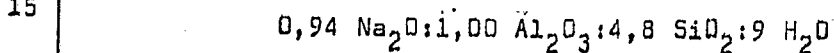
En aún otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 1024 mililitros de agua 80 gramos de aluminato sódico que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O , 46,6 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,4 por ciento en peso de H_2O , y 286 gramos de hidróxido sódico (que con-

tenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Luego se añadió esta solución a 1840 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 31,6 por ciento en peso de sílice, para preparar una mezcla que tenía una composición molar de:



Esta mezcla se agitó hasta que fué homogénea, y el recipiente de reacción se cerró herméticamente y se puso en un baño de vapor de agua a 100°C . Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,0. El polvo resultante se secó luego a 100°C .

El análisis químico indicó una composición del producto de:



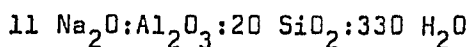
El anterior producto tenía una célula unitaria cúbica que tenía un diagrama de difracción de rayos X en polvo caracterizada por los siguientes datos, donde "I" es la intensidad y "d" es la separación interplanar.

hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$100 \times I/I$ máx.	d (obs.) en Å.
111	3	100	14,3
220	8	18	8,73
311	11	12	7,45
331	19	31	5,67
333, 511	27	13	4,75
440	32	20	4,37
620	40	7	3,90
533	43	30	3,77
444	48	2	3,57

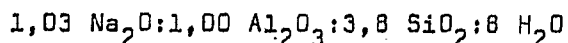
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$100 \times I/I_{\text{máx.}}$	d (obs.) en Å.
551, 711	51	3	3,46
642	56	20	3,30
5. 553, 781	59	4	3,21
733	67	8	3,02
660, 822	72	11	2,90
553, 701	75	24	2,85
840	80	8	2,76
10 753, 911	83	2	2,71
664	88	8	2,63
931	91	4	2,60
844	96	1	2,52
802; 10, 2, 0	104	1	2,42
15 666; 10, 2, 2	108	5	2,30
775; 11, 1, 1	123	1	2,28
880	128	3	2,18
955; 971; 11, 3, 1	131	2	2,10
866; 10, 6, 0	136	1	2,12
20 973; 11, 3, 3	139	4	2,10
984; 12, 0, 0	144	2	2,00
886; 10, 9, 0; 12, 4, 2	164	1	1,93
10, 8, 2	168	2	1,91
977; 11, 7, 3; 12, 3, 1	179	1	1,86
25 995; 11, 3, 3	187	1	1,81
11, 7, 4; 13, 6, 1	195	1	1,77
10, 8, 4; 10, 10, 0; 14, 2, 0	200	3	1,75
997; 11, 9, 3	211	4	1,70

EJEMPLO VIII

En aún otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 750 mililitros de agua 54,8 gramos de aluminato sódico que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O , 46,6 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,4 por ciento en peso de H_2O , y 191 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Luego se añadió esta solución a 920 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 31,6 por ciento en peso de sílice, para preparar una mezcla que tenía una composición molar de:



Esta mezcla se agitó hasta que fué homogénea, y el recipiente de reacción se cerró herméticamente y se puso en un baño de vapor de agua, a 100°C . Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,0. El polvo resultante se secó luego a 100°C . El análisis químico indicó una composición de producto de:



El producto anterior tenía una célula unitaria cúbica que tenía un diagrama de difracción de rayos X en polvo caracterizada por los siguientes datos, donde "I" es la intensidad y "d" es la separación interplanar.

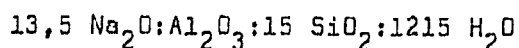
hkl	$h^2+k^2+l^2$	$100 \times I/I$ máx.	d (obs.) en Å.
111	3	100	14,3
220	8	22	8,78
311	11	17	7,47

	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	100 x I/I máx.	d (obs) en Å.
	331	19	41	5,68
5	422	24	7	5,05
	333, 511	27	17	4,78
	440	32	26	4,38
	620	40	10	3,92
	533	43	55	3,78
10	551, 711	51	5	3,46
	642	56	46	3,31
	553, 731	59	10	3,23
	733	67	14	3,03
	660, 822	72	26	2,92
15	555, 751	75	55	2,86
	840	80	22	2,77
	763, 911	83	6	2,72
	664	88	20	2,64
	931	91	11	2,60
20	544	96	4	2,53
	852; 10, 2, 0	104	2	2,43
	666; 10, 2, 2	108	11	2,39
	775; 11, 1, 1	123	3	2,24
	880	128	9	2,10
25	955; 971; 11, 3, 1	131	5	
	973; 11, 3, 3	139	7	2,10
	884; 12, 0, 0	144	4	2,07
	866; 10, 8, 0; 12, 4, 2	164	2	1,94
	10, 8, 2	168	5	1,91
30	995; 13, 3, 3	187	5	1,81

hk1	$h^2 + k^2 + l^2$	100 x I/I máx.	d (obs) en A.
11, 7, 5; 13, 5, 1	195	4	1,77
10, 8, 6; 10, 10, 0; 14, 2, 0	200	8	1,75
997; 11, 9, 3	211	10	1,71

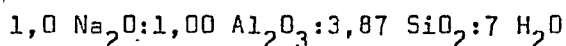
EJEMPLO IX

En otro ejemplo de la invención se disolvieron en 421 mililitros de agua 8,9 gramos de aluminato sódico que contenía 30,0 por ciento en peso de Na_2O , 46,6 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,4 por ciento en peso de H_2O , y 28,4 gramos de hidróxido sódico (que contenía 77,5 por ciento en peso de Na_2O). Luego se añadió esta solución a una solución acuosa consistente en 100 gramos de silicato sódico (que contenía 19,7 por ciento en peso de Na_2O y 36,6 por ciento en peso de SiO_2) diluidos con 420 mililitros de agua. La mezcla resultante, que tenía la composición molar:



se agitó hasta que fué homogénea. El recipiente de reacción se cerró herméticamente y se puso en un baño de vapor de agua, a 100°C , durante un periodo de 40 horas, para producir la cristalización de la mezcla de reacción. El producto cristalizado había sedimentado en el fondo del recipiente, y el líquido que sobrenadaba era transparente. Los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10. El polvo se secó a 100°C . El producto se identificó como zeolita Y mediante diagramas de difracción de rayos X. El análisis químico

mico indicó una composición del producto de:



También se puede preparar la zeolita Y a temperaturas de hasta aproximadamente 175°C. Sin embargo, para tal síntesis, la mezcla de reacción se ha de preparar a partir de un sol de sílice coloidal acuosa o una sílice sólida amorfa reactiva. La mezcla de reacción debe tener la composición que se muestra en la Tabla VII.

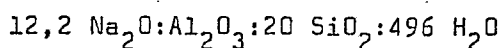
TABLA VII

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Aproximadamente 0,6
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 a 35
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	Aproximadamente 41

La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 175°C hasta que tiene lugar la cristalización, y los cristales se separan de las aguas madres. Igual que con los otros procedimientos, el intervalo de temperaturas preferido está próximo al límite superior, para acortar el tiempo de cristalización.

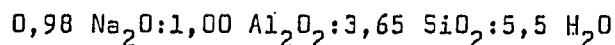
EJEMPLO X

En un ejemplo de la síntesis a temperatura más alta se disolvieron en 144,2 gramos de agua 5,43 gramos de aluminato sódico y 22,3 gramos de hidróxido sódico. Luego se añadió esta solución a 100,0 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 29,7 por ciento en peso de sílice, para preparar una mezcla que tenía una composición molar de:



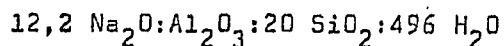
Esta mezcla se agitó hasta que fué homogénea, y el recipiente de reacción, de vidrio, se puso den-

tro de un recipiente de acero inoxidable, que luego se cerró herméticamente y se puso en un baño de aceite a 150°C durante 5 horas. Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,0. El polvo se secó a 110°C. El producto se identificó como zeolita Y mediante diagramas de difracción de rayos X. El análisis químico indicó una composición del producto de:



EJEMPLO XI

En aún otro ejemplo de la invención se disolvieron en 144,2 gramos de agua 5,43 gramos de aluminato sódico y 22,3 gramos de hidróxido sódico. Luego se añadió esta solución a 100,0 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 29,7 por ciento en peso de sílice, para preparar una mezcla que tenía una composición molar de:



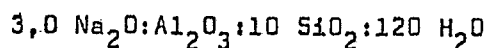
Esta mezcla se agitó hasta que fué homogénea, y el recipiente de reacción, de vidrio, se puso dentro de un recipiente de acero inoxidable que luego se cerró herméticamente y se puso en un horno de aire a 175°C, durante 3 horas. Se formaron cristales en la mezcla de reacción; cuando la cristalización fué completa, los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración con succión, y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del efluente de lavado fué aproximadamente 10,0. El polvo se secó a 110°C. El producto se identificó como zeolita Y, con una pequeña cantidad de otra zeolita sintética, mediante su

diagrama de difracción de rayos X. Se calculó que la dimensión de célula unitaria cúbica era 24,79 Å.

Los siguientes ejemplos son representativos del procedimiento de la invención para producir zeolita Y sódica con alta proporción entre sílice y alúmina.

EJEMPLO XII

En un ejemplo de la invención se disolvieron en 32,3 gramos de agua destilada 10,86 gramos de aluminato sódico que contenía 30,7 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,1 por ciento en peso de H_2O , y 7,6 gramos de hidróxido sódico que contenía 76,5 por ciento en peso de Na_2O . Tras enfriar, esta solución se añadió a 100 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 30,2 por ciento en peso de SiO_2 . La mezcla resultante, que tenía la composición molar:

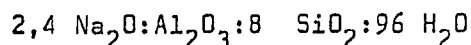


se agitó hasta que fué homogénea. El recipiente de reacción, de vidrio, se cerró herméticamente y se dejó reposar estáticamente a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego se puso el recipiente en un baño de vapor de agua a 100°C , y se dejó digerir durante 142 horas. Los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración, se lavaron hasta un pH de aproximadamente 8 y se secaron a 110°C . Mediante técnicas de rayos X, el producto cristalino se identificó como 94% de zeolita Y que tenía una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 5,6.

EJEMPLO XIII

Se repitió el método del Ejemplo XII, usando 13,6 gramos de aluminato sódico, 6,47 gramos de hidróxido sódico, 32 gramos de agua y 100 gramos del sol de sílice

coloidal acuosa, dando una mezcla reaccionante que tenía la composición molar:



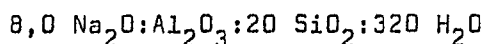
5 Tras un periodo de digestión a temperatura ambiente de 24 horas, y un periodo de digestión o cristalización de 72 horas a 100° C, mediante técnicas de rayos X, el producto se identificó como 100% de zeolita Y, con una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,15.

10

EJEMPLO XIV

En otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 47.632 gramos de agua 9.722 gramos de sosa cáustica que contenía 76 por ciento en peso de Na_2O , y 3.746 gramos de aluminato sódico que contenía 46,5 por ciento en peso de Al_2O_3 , 30,4 por ciento en peso de Na_2O y 23,1 por ciento en peso de H_2O . Tras enfriar hasta temperatura ambiente, esta solución se añadió a 68.900 gramos de un sol de sílica coloidal acuosa que contenía 30,0 por ciento en peso de SiO_2 , con agitación enérgica. La mezcla resultante, que tenía la composición molar:

20



se mezcló durante 15 minutos. Se dejó digerir la mezcla resultante, estáticamente, a temperatura ambiente durante 28 horas. Luego se bombeó la mezcla a través de un cambiador de calor calentado por vapor de agua, con una bomba de engranajes. La temperatura de la preparación descargada varió entre 82°C y 93°C, siendo descargada la mayor parte del material a 88°C. El material calentado se recogió en una vasija encamisada que se mantuvo a 96°C durante 48 horas. El producto cristalino se filtró, se lavó y se secó. El produc-

30

to pesó aproximadamente 5,4 kilogramos. El producto cristallino se caracterizó, por rayos X y medidas de adsorción, como virtualmente 100% de zeolita Y con una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,1. A -183°C y 100 mm Hg, la zeolita activada adsorbió 33 por ciento en peso de oxígeno.

EJEMPLO XV

Los pesos de reaccionantes y las proporciones de óxidos fueron los mismos que en el Ejemplo XIV, excepto en que se usaron 41.678 gramos de agua para preparar la mezcla reaccionante inicial, dando una proporción molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 35 durante la etapa de digestión a temperatura ambiente, que requirió 28 horas. Para la segunda etapa de cristalización, la mezcla reaccionante se calentó hasta $82-85^\circ\text{C}$ con un eyéctor de vapor de agua. El condensado resultante y la adición de más agua hicieron subir la proporción $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ hasta 40. Luego se efectuó la etapa de cristalización durante 51 horas a 97°C . El producto cristallino, que pesaba aproximadamente 5,4 kilogramos, se caracterizó por rayos X y medidas de adsorción como virtualmente 100% de zeolita Y con una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,1. A -183°C y 100 mm Hg, la zeolita Y activada adsorbió 35,8 por ciento en peso de oxígeno.

EJEMPLO XVI

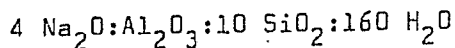
En otro ejemplo de la presente invención, 5720 gramos de hidróxido sódico y 1695 gramos de aluminato sódico se disolvieron con agitación en 21,4 litros de agua. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, esta solución se añadió a 40.500 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa, con agitación. La mezcla resultante, que tenía una composición, en términos de proporciones molares de óxidos, correspondiente a

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,42
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	27
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	33

se mezcló durante 7 minutos. La mayor parte de esta mezcla se dejó digerir estáticamente a temperatura ambiente durante 17 horas. Después, la mezcla, que había sido puesta en recipientes de vidrio de 3,8 litros y encerrada herméticamente, se transfirió a un horno. La temperatura de reacción durante esta segunda etapa se mantuvo a 100°C durante un periodo de 48 horas. Al final de la etapa de cristalización, el producto cristalino se separó de las aguas madres por filtración, se lavó y se secó. Mediante rayos X y medidas de adsorción se caracterizó el producto cristalino como virtualmente 100% de zeolita Y. Se halló que la constante a_0 de retícula era 24,62, indicando un contenido $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estructural de 5,1.

EJEMPLO XVII

En otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 67 gramos de agua 10,86 gramos de aluminato sódico que contenía 30,7 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,1 por ciento en peso de H_2O , y 11,6 gramos de hidróxido sódico que contenía 76,5 por ciento en peso de Na_2O . Tras enfriar, esta solución se añadió a 100 gramos de un sol de sílice coloidal acuosa que contenía 30,2 por ciento en peso de SiO_2 . La mezcla resultante, que tenía la composición molar:



se agitó hasta que fué homogénea. El recipiente de reacción, de vidrio, se cerró herméticamente y se dejó reposar estáticamente a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego se

puso el recipiente en un baño de vapor de agua a 100°C, y se dejó digerir durante 48 horas. Los sólidos se separaron de las aguas madres por filtración, se lavaron hasta un pH de aproximadamente 8 y se secaron a 110°C. Mediante técnicas de rayos X, el producto cristalino se caracterizó como 92% de zeolita Y que tenía una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 5,0.

El siguiente ejemplo demuestra el efecto de una etapa de digestión demasiado prolongada a temperatura elevada, sobre la naturaleza del producto sólido.

EJEMPLO XVIII

Otra porción de la misma mezcla reaccionante inicial preparada en el Ejemplo XVI ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,42$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 33$) se dejó digerir estáticamente a temperatura ambiente durante 65 horas, y luego se cristalizó a 100°C durante 96 horas. Por rayos X y medidas de adsorción se halló que el producto sólido contenía aproximadamente 60% de zeolita Y que tenía un contenido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor que 5, y cantidades contaminadas de otro aluminosilicato sódico cristalino.

EJEMPLO XIX

En aún otro ejemplo de la presente invención se disolvieron en 243 g de agua 39,6 g de hidróxido sódico (que contenía 74 por ciento en peso de Na_2O y 26 por ciento en peso de H_2O) y 6,1 g de aluminato sódico (que contenía 29,8 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,2 por ciento en peso de H_2O), y luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. La solución enfriada se añadió a una suspensión de 41,9 g de gel de sílice (calidad Davison 63, que contiene 99 por cien

to en peso de SiO_2 y 1 por ciento en peso de agua) en 243 g de agua, con agitación. Se continuó mezclando durante aproximadamente 2 minutos. La mezcla resultante tenía la siguiente composición, expresada en términos de proporciones molares de óxidos:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,75
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	25
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	55

Esta mezcla reaccionante resultante se dejó digerir a temperatura ambiente durante 113 horas. Luego se calentó la mezcla reaccionante hasta 100°C y se mantuvo a esa temperatura durante 23 horas. Luego se filtró el producto cristalino, se lavó y se secó. El análisis por rayos X mostró que el producto era 90% de zeolita Y y 10% de impurezas cristalinas. El análisis químico mostró que la zeolita Y tenía una proporción molar sílice/alúmina de 3,6. Cuando en el procedimiento anterior se omitió la digestión de primera etapa a temperatura ambiente, el producto contenía 75% de zeolita Y y 25% de otros materiales cristalinos.

EJEMPLO XX

En otro ejemplo de la invención se disolvieron en 20 g de agua 3,4 g de hidróxido sódico (que contenía 74 por ciento en peso de Na_2O y 26 por ciento en peso de H_2O) y 3,19 g de aluminato sódico (que contenía 29,8 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,2 por ciento en peso de H_2O), y luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. La solución enfriada se añadió a una suspensión de 9,96 g de QUSO (una sílice de partícula fina precipitada de un sol de sílice, manufacturada por Philadelphia Quartz Company, que contiene 87% de

SiO₂) en 19,1 g de agua, con agitación. Se continuó mezclando durante aproximadamente 2 minutos. La mezcla resultante tenía la siguiente composición, expresada en términos de proporciones molares de óxidos:

5	Na ₂ O/SiO ₂	0,40
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10
	H ₂ O/Na ₂ O	40

Se dejó digerir esta mezcla resultante, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego se calentó la mezcla reaccionante hasta 100°C y se mantuvo a esa temperatura durante 41 horas. Después se filtró el producto cristalino, se lavó y se secó. El análisis con rayos X mostró que el producto era 93% de zeolita Y, sin más materiales cristalinos presentes. El análisis químico mostró que la zeolita Y tenía una proporción molar sílice/alúmina de 4,42.

EJEMPLO XXI

En otro ejemplo de la invención se disolvieron en 215 g de agua 22,3 g de hidróxido sódico (que contenía 74 por ciento en peso de Na₂O y 26 por ciento en peso de H₂O) y 5,43 g de aluminato sódico (que contenía 29,8 por ciento en peso de Na₂O, 46,4 por ciento en peso de Al₂O₃ y 23,2 por ciento en peso de H₂O), y luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. Se añadieron a la solución enfriada 30,9 g de Santocel "CS" (aerogel de sílice en polvo fino, que contiene >99 por ciento en peso de SiO₂), con agitación. Se continuó mezclando durante aproximadamente 2 minutos. La mezcla resultante tenía la siguiente composición, expresada en términos de proporciones molares de óxidos:

	Na ₂ O/SiO ₃	0,61
--	------------------------------------	------

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20
--------------------------------------	----

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	41
--	----

Luego se calentó la mezcla reaccionante hasta 100°C, y se mantuvo a esa temperatura durante 22 horas. Luego se filtró el producto cristalino, se lavó y se secó. El análisis con rayos X mostró que el producto era 98% de zeolita Y, sin más materiales cristalinos presentes. El análisis químico mostró que la zeolita Y tenía una proporción molar sílice-alúmina de 3,80.

10

EJEMPLO XXII

En otro ejemplo de la invención se disolvieron en 432 g de agua 44,4 g de hidróxido sódico (que contenía 74 por ciento en peso de Na_2O y 26 por ciento en peso de H_2O) y 10,86 g de aluminato sódico (que contenía 29,8 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,2 por ciento en peso de H_2O), y luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. Se añadieron a la solución enfriada 59,9 g de SiO_2 recuperada de humos, con agitación. Se continuó mezclando durante aproximadamente 2 minutos. La sílice recuperada de humos, en polvo fino, se preparó por vaporización de SiO , y tenía más del 99 por ciento en peso de SiO_2 con un tamaño de partícula de 50-2000 Å. Esta mezcla resultante tenía la siguiente composición, expresada en términos de proporciones molares de óxidos:

25

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,61
------------------------------------	------

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20
--------------------------------------	----

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	41
--	----

30

Luego se calentó la mezcla reaccionante hasta 100°C y se mantuvo a esa temperatura durante 16 horas. Luego se filtró el producto cristalino, se lavó y se secó. El análisis

lisis con rayos X mostró que el producto era 100% de zeolita Y. El análisis químico mostró que la zeolita Y tenía una proporción molar sílice/alúmina de 3,83.

EJEMPLO XXIII

5 En otro ejemplo de la invención se disolvieron en 274 g de agua 23,2 g de hidróxido sódico (que contenía 74 por ciento en peso de Na_2O y 26 por ciento en peso de H_2O) y 21,72 g de aluminato sódico (que contenía 29,8 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,2 por ciento en peso de H_2O), y luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. A la solución enfriada se añadieron 59,9 g del SiO_2 recuperado de humos, del Ejemplo XXII, con 10 agitación. Se continuó mezclando durante aproximadamente 2 minutos. La mezcla resultante se dejó digerir a temperatura ambiente durante 24 horas. Esta mezcla tenía la siguiente composición, expresada en términos de proporciones molares de 15 óxidos:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,40
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	40

20 Luego se calentó la mezcla reaccionante hasta 100°C , y se mantuvo a esa temperatura durante 43 horas. Luego se filtró el producto cristalino, se lavó y se secó. El análisis con rayos X mostró que el producto era 100% de zeolita Y. El análisis químico mostró que la zeolita Y tenía una proporción molar sílice/alúmina de 4,42.

EJEMPLO XXIV

25 En otro ejemplo de la invención se disolvieron en 16 g de agua 2,8 g de hidróxido sódico (que contenía 74 por ciento en peso de Na_2O y 26 por ciento en peso de H_2O) y 1,11 30

g de aluminato sódico (que contenía 29,8 por ciento en peso de Na_2O , 46,4 por ciento en peso de Al_2O_3 y 23,2 por ciento en peso de H_2O), y luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. La solución enfriada se añadió a una suspensión de 6,0 g de vidrio de sílice fundida molido (96% SiO_2) en 10 g de agua, con agitación. Se continuó mezclando durante aproximadamente 2 minutos. La mezcla resultante se dejó digerir con agitación a temperatura ambiente, durante 24 horas. Esta mezcla tenía la siguiente composición, expresada en términos de proporciones molares de óxidos:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,40
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	40

Luego se calentó la mezcla reaccionante hasta 100°C , y se mantuvo a esa temperatura durante 28 horas. Luego se filtró el producto cristalino, se lavó y se secó. El análisis con rayos X mostró que el producto era 61% de zeolita Y, y ningún otro material cristalino presente. El análisis químico mostró que la zeolita Y tenía una proporción molar sílice/alúmina de 4,44.

Se cree que el aumento de la proporción molar entre sílice y alúmina en el producto de zeolita Y, sin alteración del esqueleto básico de la zeolita Y sódica, es debido a la sustitución de iones Al^{+3} por Si^{+4} durante el procedimiento de síntesis. El ión Al^{+3} es mayor (radio = 0,57 Å) que el ión Si^{+4} (radio = 0,39 Å). A medida que aumenta la proporción molar entre sílice y alúmina, los tetraedros de SiO_2 , menores, sustituyen a los tetraedros de AlO_4 , mayores, y hay una disminución pequeña, pero real, en el volumen de la célula unitaria, como lo indica la medida del valor de la constante a_0 .

de la célula unitaria cúbica de la redícula del cristal. Así, para composiciones de zeolita Y que tengan proporciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendidas entre más de 3 hasta aproximadamente 3,9, la constante a_0 de la célula unitaria cambia de 24,87 Å a 24,77 Å. Se halla más evidencia de la disminución regular de las dimensiones de la célula unitaria, al aumentar el contenido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estructural, por medida de a_0 en las composiciones de zeolita Y con mayor proporción entre sílice y alúmina. Por ejemplo, un producto de zeolita Y sódica que tenga un contenido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estructural de 5,33 tiene una constante de redícula cristalina $a_0 = 24,59$ Å. Para composiciones de zeolita Y que tengan una proporción molar entre sílice y alúmina entre 3,9 y 6, la constante de célula a_0 tiene valores entre aproximadamente 24,77 y 24,516 Å, y para una proporción molar entre 5 y 6 la constante de célula a_0 tiene valores entre aproximadamente 24,635 Å y 24,516 Å. Si las mayores proporciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ halladas en algunas composiciones de zeolita Y fueran simplemente debidas a la presencia de SiO_2 amorfo o no estructural, no se observaría cambio alguno de la dimensión a_0 de la célula.

Debido a la disminución observada en las dimensiones de la célula unitaria se observa necesariamente un desplazamiento pequeño, pero real, en las posiciones de las separaciones interplanares o d concretas que caracterizan a las composiciones de zeolita Y que tienen mayores proporciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, según la siguiente relación para un cristal cúbico, familiar para los expertos en la técnica de la cristalografía o difracción de rayos X:

$$d_{h, k, l} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

5. donde h, k y l son los índices de Miller. Por tanto, aunque las intensidades relativas de las líneas permanecen aproximadamente iguales, los intervalos de valores de d para la zeolita Y sódica que tiene una proporción molar entre sílice y alúmina mayor que 3 hasta aproximadamente 5 difieren algo de los valores de d para la zeolita Y sódica que tiene una proporción molar entre sílice y alúmina entre 5 y 6.

10 La estructura básica de las composiciones de zeolita Y sódica, para la totalidad del intervalo de proporciones molares entre sílice y alúmina, según se muestra en la Tabla A, es igual, pero las tablas de rayos X concretas que se muestran a continuación son útiles para identificar y caracterizar las composiciones de zeolita Y sódica dentro de los

15 correspondientes intervalos de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ocasionalmente se pueden observar pequeñas variaciones en intensidades y/o posiciones de las líneas o los picos en los diagramas de difracción de rayos X de las composiciones de zeolita Y sódica, debido a variables tales como la técnica concreta

20 de rayos X y/o el aparato empleado, la orientación de los cristales en polvo, etc, sin estorbar al establecimiento de la identidad de la zeolita Y sódica por los expertos en la técnica cristalográfica o de difracción de rayos X. La zeolita Y sódica que tiene una proporción molar $\text{SiO}_2/$

25 Al_2O_3 mayor que 3 hasta aproximadamente 5 tiene un diagrama de difracción de rayos X en polvo esencialmente según se muestra en la siguiente Tabla B, mientras que una zeolita Y sódica que tenga una proporción molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 5

30 y 6 tiene un diagrama de rayos X esencialmente según se muestra en la siguiente Tabla C.

Los valores de la separación interplanar, d , se expresan en unidades angstrom (A.). La intensidad relativa de las líneas del diagrama de difracción de rayos X en polvo se expresa como MF, muy fuerte; F, fuerte; M, media; D, débil; y MD, muy débil. Los datos de diagramas de difracción de rayos X en polvo de las Tablas B y C se obtuvieron en un espectrómetro con contador Geiger, con registrador de pluma, usando radiación K-alfa de cobre filtrada.

TABLA B

10

hkl	$h^2+k^2+l^2$	d en A	Intensidad
111	3	14,3-14,4	MF
220	8	8,73-8,80	M
311	11	7,45-7,50	M
15 331	19	5,67-5,71	F
333,511	27	4,75-4,79	M
440	32	4,37-4,46	M
620	40	3,90-3,93	D
533	43	3,77-3,70	F
20 444	48	3,57-3,59	MD
551, 711	51	3,46-3,48	MD
642	56	3,30-3,33	F
553, 731	59	3,22-3,24	D
733	67	3,02-3,04	M
25 660,822	72	2,90-2,93	M
555,751	75	2,85-2,87	F
840	80	2,76-2,78	M
753, 911	83	2,71-2,73	D
664	88	2,63-2,65	M
30 931	91	2,59-2,61	M

TABLA B (Continuación)

hkl	$h^2+k^2+l^2$	d en A	Intensidad
844	96	2,52-2,54	MD
5 862; 10, 2, 0	104	2,42-2,44	MD
666; 10, 2, 2	108	2,38-2,39	M
775; 11, 1, 1	123	2,22-2,24	MD
880	128	2,18-2,20	D
955; 971; 11, 3, 1	131	2,16-2,18	MD
10 973; 11, 3, 3	139	2,10-2,11	D
884; 12,0, 0	144	2,06-2,07	MD
886; 10, 8, 0; 12, 4, 2	164	1,93-1,94	MD
10, 8, 2	168	1,91-1,92	MD
995; 13, 3, 3	187	1,81-1,82	MD
15 11,7,5;13,5,1	195	1,77-1,78	MD
10,8,6; 10,10,0; 14,2,0	200	1,75-1,76	D
997; 11,9,3	211	1,70-1,71	D

20

TABLA C

$h^2+k^2+l^2$	d, A.	Intensidad relativa
3	14,15-14,3	MF
8	8,67-8,73	M
11	7,39-7,45	M
19	5,62-5,67	F
24	5,00-5,02	D
27	4,72-4,75	M
30 32	4,33-4,37	M

TABLA C (Continuación)

$h^2+k^2+l^2$	d, A.	Intensidad relativa	
40	3,88-3,90	D	
43	3,74-3,77	F	
5	48	3,54-3,57	MD
51	3,43-3,46	MD	
56	3,28-3,30	F	
59	3,19-3,22	D	
67	3,00-3,02	M	
10	72	2,89-2,90	M
75	2,83-2,85	F	
80	2,74-2,76	M	
83	2,69-2,71	D	
88	2,61-2,63	M	
15	91	2,57-2,59	M
96	2,50-2,52	MD	
104	2,40-2,42	MD	
108	2,36-2,38	M	
123	2,21-2,22	MD	
20	128	2,17-2,18	D
131	2,14-2,16	MD	
139	2,08-2,10	D	
144	2,04-2,06	MD	
164	1,91-1,93	MD	
25	168	1,89-1,91	MD
187	1,79-1,81	MD	
195	1,76-1,77	MD	
200	1,73-1,75	D	
211	1,69-1,70	D	

La medida de la constante a_0 de retícula, efectuada convenientemente mediante cuidadosa exploración con espectrómetro de rayos X, proporciona por tanto un método de confianza para determinar el contenido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estructural en productos de zeolita Y preparados por el procedimiento de la invención, una vez establecida la relación entre la constante de retícula y el contenido de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este método se combina con otra información, tal como análisis químicos en húmedo, estudios de fluorescencia con rayos X, medidas cuantitativas con rayos X, medidas de adsorción, datos de estabilidad a la hidrólisis, y medidas de propiedades eléctricas, para la completa caracterización y diferenciación de los productos de zeolita Y. En los datos aquí presentados, los términos "composición del producto" y "tanto por ciento de zeolita Y" se refieren al tanto por ciento de zeolita Y en el producto sólido, basado en medidas cuantitativas con rayos X y/o de adsorción referidas a muestras normalizadas de zeolita Y, según sigue:

Para análisis cuantitativos con rayos X:

$$\frac{I_1}{I_2} \times 100 = \text{tanto por ciento de zeolita Y}$$

donde:

I_1 = suma de las intensidades de líneas adecuadas de rayos X, medidas en la muestra de zeolita Y, e

I_2 = suma de las intensidades de las mismas líneas de rayos X, medidas en el patrón de zeolita Y de referencia.

Para análisis cuantitativo de adsorción:

$$\frac{W_1}{W_2} \times 100 = \text{tanto por ciento de zeolita Y}$$

donde:

W_1 = carga en peso de adsorbato, medida en la muestra de zeolita Y activada, y

W_2 = carga en peso del mismo adsorbato, medida en el patrón de referencia de zeolita Y activada.

En la forma preferida de la invención, las composiciones de zeolita Y activada adsorben al menos aproximadamente 30 por ciento en peso de oxígeno a 100 mm Hg y -183°C .

Los cristales de zeolita Y se pueden activar por calentamiento de tal manera que se efectúe la pérdida del agua de hidratación. La zeolita Y se puede activar por calentamiento en aire o vacío u otro gas apropiado. Se ha hallado que las temperaturas tan altas como aproximadamente 700°C son satisfactorias para activación; a menudo se usan temperaturas de activación de 350°C , en un vacío final de 10^{-5} mm Hg. Esto deja una estructura cristalina entrelazada por canales de dimensiones moleculares, que ofrecen un área superficial muy grande para la adsorción de moléculas extrañas y readorción de agua. La adsorción está limitada a moléculas que tengan un tamaño y forma tales que permitan la entrada a través de los poros hasta el área de sorción interior, siendo excluidas todas las demás moléculas.

Se ha hallado que la zeolita Y tiene características de adsorción particularmente buenas, como se demuestra por los datos representativos de adsorción de la Tabla VIII.

TABLA VIII

Adsorbato	Presión, mm Hg	Tempera- tura, ° C	Tanto por cien- to en peso ad- sorbido
H ₂ O	25	25	35,2
CO ₂	700	25	26,0
n-pentano	200	25	14,9
(C ₄ F ₉) ₃ N	0,07	25	1,1
(C ₄ H ₉) ₃ N	0,5	50	21,4
Cripton	20	-183	70,0
Oxígeno	700	-132	35,7

Estos datos se obtuvieron de la siguiente ma-
nera:

Muestras de zeolita Y que se había activado por deshidratación a una temperatura de aproximadamente 350°C, bajo vacío, fueron ensayadas para determinar sus propiedades de adsorción. Las propiedades de adsorción se midieron en un sistema de adsorción McBain-Bakr. Las muestras de zeolita se pusieron en cubos ligeros de aluminio suspendidos de muelles de cuarzo. Se activaron in situ, y luego se admitió al sistema el gas o vapor bajo ensayo. La ganancia de peso del adsorbente se midió por las extensiones de los muelles, según se leen con un catetómetro. En la Tabla VIII, la presión dada para cada adsorción es la presión del adsorbato. El término "tanto por ciento en peso adsorbido", en la tabla, se refiere al tanto por ciento de aumento en peso del adsorbente activado.

Como se puede ver por los datos de adsorción de la Tabla VIII, la zeolita Y activada se puede emplear para separar moléculas que tienen una dimensión crítica ma-

5 yor que la de la heptocosafluorotributilamina, de moléculas que tienen menores dimensiones críticas. La dimensión crítica de una molécula se define como el diámetro del menor cilindro que se acomode en un modelo de la molécula, construido usando los mejores radios de Van der Waals, ángulos de unión y longitudes de unión de que se disponga.

10 Una propiedad sin igual de la zeolita Y es su fuerte preferencia para moléculas polares, polarizables e insaturadas, desde luego siempre que esas moléculas tengan un tamaño y forma que les permitan entrar en el sistema de poros. Esto contrasta con el carbón orgánico y gel de sílice, que muestran una preferencia primaria basada en la volatilidad del adsorbato.

15 Los métodos de reactivación o regeneración que se pueden usar con la zeolita Y difieren de los usados para los adsorbentes comunes. Bajo las condiciones de activación, reactivación o regeneración que resultan ser satisfactorias para la zeolita Y, la mayoría de los otros adsorbentes comunes son parcial o completamente destruidos por el calor u oxidados por el aire. Las condiciones usadas para la desorción de un adsorbato de la zeolita Y variarán con el adsorbato, pero usualmente se emplea cualquiera o una combinación de elevar la temperatura y reducir la presión, presión parcial o concentración del adsorbato en contacto con el adsorbente. Otro método es el desplazamiento del adsorbato por adsorción de otro adsorbato retenido más fuertemente. Por ejemplo, la desorción de moléculas ocluidas de zeolita Y se puede efectuar lavando con agua o vapor de agua, o purgando con un gas mientras se calienta, o por tratamiento bajo vacío.

20

25

30

La zeolita Y se distingue de los otros tipos de tamiz molecular, por ejemplo de la zeolita X descrita en la patente de los EE.UU. nº2.882.244, por su excepcional estabilidad al vapor de agua a temperaturas elevadas. Esta es una propiedad que hace a la zeolita Y particularmente adecuada para procedimientos tales como secado de gases, especialmente cuando el lecho adsorbente ha de soportar numerosos ciclos de adsorción-desorción. La zeolita Y es más estable a la hidrólisis que la zeolita X. Para demostrar la estabilidad perfeccionada a la hidrólisis proporcionada por la zeolita Y se presentan los datos de la Tabla IX. La estabilidad relativa a la hidrólisis se determinó por medida de las capacidades de adsorción de oxígeno de la zeolita Y y zeolita X, antes o después de calentar en presencia de vapor de agua saturado a 410°C y presión atmosférica, durante tres horas.

TABLA IX

Tamiz molecular zeolítico	Contenido $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar	Tanto por ciento de la capacidad original de oxígeno conservado tras tratamiento con vapor de agua ¹
X	2,2	11
X	2,5	9
X	2,7	17,8
Y	3,4	72
Y	3,8	80
Y	4,4	81
Y	4,6	87
Y	5,1	97
Y	5,3	90

¹ Medido a -183°C y 100 mm Hg

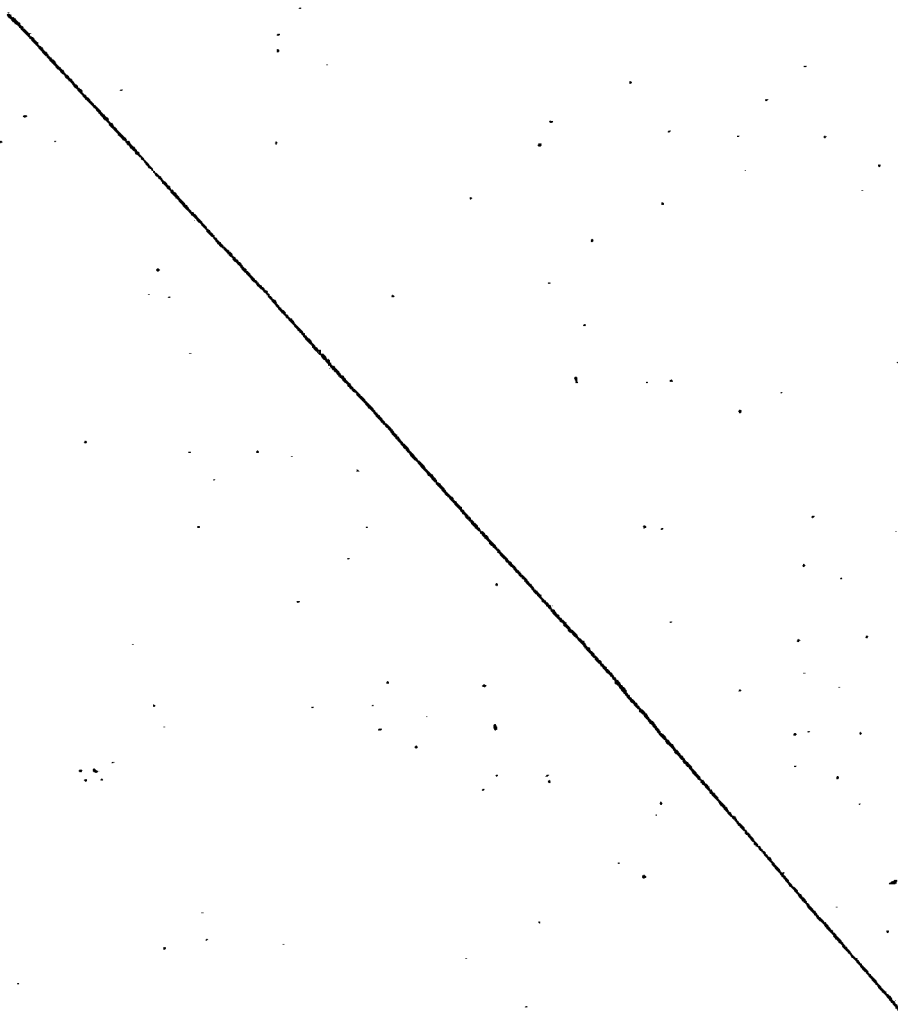
Otro medio para diferenciar las composiciones de zeolita Y que tienen una proporción molar entre sílice y alúmina en el producto mayor que 3 hasta aproximadamente 6, de la zeolita X, es por examen de las propiedades eléctricas de las especies concretas. La conductividad específica a varias temperaturas, según se determina por medidas de resistencia hechas con puentes de impedancia de corriente alterna especialmente contruídos, y los valores de la energía de activación (ΔH) requeridos para que haya conductividad iónica en composiciones de zeolita X sódica y zeolita Y sódica, se dan en la siguiente Tabla X.

15

20

25

30



5

10

15

20

25

30

TABLA X

Tipo de zeolita y contenido de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar	Conductividad específica, ohm ⁻¹ cm ⁻¹ , a temperatura		Energía de activación (ΔH), Kcal/mol
	143,6°C	282,5°C	
X 2,4	2,0x10 ⁻⁶	8,0x10 ⁻⁴	12,0
X 3,0	5,4x10 ⁻⁶	2,1x10 ⁻⁴	12,2
Y 3,8	1,6x10 ⁻⁶	9,0x10 ⁻⁶	13,7
Y 4,5	2,4x10 ⁻⁷	2,4x10 ⁻⁶	15,6
Y 5,1	5,0x10 ⁻⁶	5,0x10 ⁻⁶	16,0
Y 5,3		1 2,9x10 ⁻⁶	16,3

1 Medida a 298°C.

Un ensayo simple, descrito en "American Mineralogist", vol. 28, página 545 (1943), permite una comprobación rápida de la proporción entre silicio y aluminio en la zeolita Y. Según la descripción del ensayo, los minerales de zeolita con una retículo tridimensional que contiene átomos de aluminio y silicio en proporción atómica $Al/Si = 2/3 = 0,67$ o mayor producen un gel cuando se tratan con ácido clorhídrico. La mayoría de las zeolitas que tienen menores proporciones entre aluminio y silicio se desintegran en presencia de ácido clorhídrico, y precipitan sílice. Cuando una muestra de zeolita Y sódica en polvo, que tenía una proporción Al/Si de 0,5, se mezcló con agua y ácido clorhídrico y luego se calentó, precipitó sílice de la solución. Cuando una muestra de zeolita X sódica en polvo, que tenía una proporción Al/Si de 0,71, se trató de forma similar, se formó un gel.

Otra característica por la que se puede distinguir la zeolita Y de la zeolita X se pone de relieve comparando el efecto del intercambio con calcio sobre el comportamiento de adsorción de la zeolita X y zeolita Y. Una zeolita X intercambiada con calcio y una zeolita Y intercambiada con calcio se activaron a $350^{\circ}C$ bajo vacío. La capacidad de adsorción de estas zeolitas para tres aminas terciarias, $(C_2F_5)_2NC_3F_7$, $(C_3H_7)_3N$ y $(C_4H_9)_3N$, se midió a $25^{\circ}C$ y a presiones de adsorción de 43, 3 y 1 mm Hg, respectivamente, usando el método de adsorción de McBain-Bakr. Los datos se dan en la tabla siguiente:

EFFECTO: DEL INTERCAMBIO CON CALCIO DE ZEOLITA X Y ZEOLITA
Y SOBRE LA ADSORCION DE AMINAS

Adsorbato	Dimensión crítica, A.	Capacidad de adsorción ¹ .	
		CaX ^a	CaY ^b
(C ₂ F ₅) ₂ NC ₃ F ₇	8,7	48,7	52,9
(C ₃ H ₇) ₃ N	9,1	1,8	21,6
(C ₄ H ₉) ₃ N	9,1	1,2	21,0

¹ Gramos adsorbidos por gramo de zeolita activada x 100

^a SiO₂/Al₂O₃ = 2,5, intercambiada con 84% de Ca

^b SiO₂/Al₂O₃ = 4,8, intercambiada con 85% de Ca

Estos resultados muestran que la zeolita Y, tras haber experimentado intercambio con ión calcio, es capaz de aceptar una cantidad sustancial (alrededor del 21 por ciento en peso) de moléculas que tienen una dimensión crítica de 9,1 A, cuando la zeolita X, también intercambiada con calcio, adsorbe menos de 2 por ciento en peso de la misma especie molecular. Estos resultados muestran que el intercambio de la zeolita Y con calcio no efectúa cambios en el tamaño de poro, en contraste con el efecto que se encuentra comúnmente en los tamices moleculares zeolíticos.

La zeolita Y se puede usar como adsorbente en cualquier forma adecuada. Los materiales cristalinos en polvo han dado excelentes resultados, igual que las formas granuladas. Las formas granuladas se pueden obtener comprimiendo en gránulos una mezcla de zeolita Y y un agente adhesivo adecuado, tal como arcilla.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para preparar zeolita Y, que comprende preparar una mezcla de aluminosilicato sódico acuoso que tiene una composición, expresada en términos de proporciones molares de óxido, que cae dentro del siguiente intervalo:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,41 a 0,60
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 a 30
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	20 a 60

donde la fuente principal de sílice en dicha mezcla se elige del grupo que consta de un sol de sílice coloidal acuosa y una sílice sólida amorfa reactiva; mantener dicha mezcla a una temperatura comprendida entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 125°C, hasta que se formen cristales; y separar los cristales de las aguas madres.

2ª.- Procedimiento para preparar zeolita Y.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

21 MAR 1977
Alberto de Elzaburu
Por Poder