



- 6 NOV. 1978

11	ES	NUMERO	468629	10	A 1
21		FECHA DE PRESENTACION	7 ABR. 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO			
P 27 15 934.8	9 de Abril de 1977	República Federal Alemana	

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ZEOLITA A

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana
72 INVENTOR (ES)
Horst Weber, Günter Ulich, Lothar Puppe.
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
Gomez-Acebo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de zeolita A finamente particulada empleando caolina como producto de partida.

5 Las zeolitas del tipo A, con sus propiedades especiales, ya se conocen desde hace tiempo (véase, por ejemplo, patente alemana 1 038 017, publicación alemana 1 095 795; "Zeolite Molecular Sieves" de D. W. Breck, 1974, John Wiley & Sons, New York).

Estos tamices moleculares tienen

- una composición media de aproximadamente
10 $(1.0 \pm 0.2) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.85 \pm 0.2) \text{SiO}_2 \cdot (0 - 6) \text{H}_2\text{O}$, donde el sodio se puede sustituir por intercambio de iones, por ejemplo, por potasio, calcio, estroncio, litio, cesio, talio, plata y amonio;
- una estructura cristalina caracterizada por las siguientes interferencias de rayos X mas importantes:
15 12,3 8,7 7,1 4,1 3,7 3,4 3,3 3,0 Å;
- un ancho de poros de aproximadamente 4 Å en la forma de sodio, de aproximadamente 5 Å en la forma de calcio y de aproximadamente 3 Å en la forma de potasio.

20 Los tamices moleculares tienen una importante aplicación comercial tanto como absorbentes (por ejemplo, agentes de secado intenso para gases, líquidos, lacas y plásticos; eliminación de moléculas triatómicas de los gases, por ejemplo, para la obtención de nitrógeno; separación de n- e iso-alcanos) y también como intercambiadores de iones (por ejemplo, suavizadores del agua, desalado del agua
25 de mar).

Se obtienen, generalmente, por combinación de silicato de sodio y soluciones de aluminato de sodio y calentamiento de la mezcla resultante durante varias horas a una temperatura de 50°C a 100°C. Con tales sistemas se forma el zeolito en la mayoría de los
30 casos en tamaños de cristal de 1 a 10 micras (véase "Zeolite Molecu-

lar Sieves", D.W. Breck, John Wiley & Sons, 1974, págs. 384 y s.). Sin embargo, los cristales individuales frecuentemente se unen a aglomerados y/o agregados, dando como resultado unas partículas relativamente grandes con un tamaño de 10 hasta 40 micras.

5 Desgraciadamente, la presencia de partículas bastas da lugar a problemas en un número de aplicaciones, por ejemplo, en el sector de las lacas.

10 En el desendurecimiento del agua las partículas bastas muestran asimismo una capacidad de cambio mas baja y un intercambio indeseadamente lento de los iones de metal alcalino-térreo. Especialmente desventajosas son las partículas bastas en los detergentes. En estos casos las partículas excesivamente bastas muestran además

15 tendencia a sedimentar, mientras las partículas pequeñas son fácilmente dispersables y se mantienen en suspensión en el líquido de lavado y, por lo tanto, también en las tuberías de evacuación.

Para reducir las desventajas arriba descritas es necesario reducir el número de las partículas bastas en la obtención de zeolitas de las soluciones de silicato-aluminio mediante medidas adicionales que frecuentemente son extremadamente costosas.

20 El empleo de caolina como material de partida para la obtención de zeolita es en si conocido. La caolina tiene la composición $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ y es un constituyente de numerosas arcillas.

25 En el año 1926 se publica en la patente alemana 426 083 un procedimiento según el cual de la arcilla se produce un material intercambiador de bases para el desendurecimiento de agua. Después de calentar a $500 - 700^{\circ}C$ la arcilla se moldea a gránulos o agujas y se hierve con lejía al 10 hasta 20 % durante 1 hasta 2 horas.

30 Según el ejemplo 1 de la patente US 2.544.695 (1951) Ch. A. Kumins calcina china clay (=caolina) durante 3 horas a $800^{\circ}C$, agrega solución al 10 % de NaOH al producto calcinado y calienta la

suspensión resultante, bajo agitación, durante 16 horas a 104°C.

Según la patente US 2.992.068 la caolina se calcina durante 16 horas a unos 760°C.

5 Según Roy en Journ. Amer. Ceram. Soc. 35, 205 (1955) las caolinas calcinadas obtenibles hasta 950°C se denominan metacaolinas.

10 Según el ejemplo II en la patente US 3.119.660 granulados de caolina se obtienen por calcinación durante 3 horas a 700°C y tratamiento hidrotérmico con soluciones de NaOH da un 87 % de zeolita A en forma de gránulos. En el ejemplo VII de la misma patente la caolina se calcina durante 21 horas a 700°C, el producto calcinado se mezcla con una y media vez la cantidad de caolina sin calcinar y agua formando una masa amasable, la masa así obtenida se pre-granula, los gránulos se secan y después se calcinan durante 15,2 horas a 700°C. El tratamiento hidrotérmico da un 92 % de zeolita A según el análisis por rayos X y 100 % de zeolita A según el análisis de adsorción.

20 Según estas indicaciones parece ser que el rendimiento en zeolita A es mejor cuando más tiempo se calcine la caolina.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de zeolita A con un tamaño de cristal generalmente de 0,1 hasta 6 y preferentemente de unas 0,5 hasta 3 micras por reacción hidrotérmica de caolina calcinada con hidróxidos alcalinos acuosos, caracterizado porque la caolina se pulveriza en una corriente de gas calentado a una temperatura desde unos 600°C hasta 1.000°C y, después de un tiempo de residencia en la corriente gaseosa de unos 0,01 hasta 5 segundos, se suspende a una temperatura superior a unos 300°C en una solución acuosa conteniendo aproximadamente un 4 hasta 20 % en peso de hidróxido sódico y la suspensión resultante se mantiene durante 30 unas 0,5 hasta 6 horas a una temperatura entre unos 70°C hasta 100°C.

Sorprendentemente se puede obtener zeolita A pura con las propiedades preferentemente ventajosas arriba indicadas de caolina que solo se ha calentado durante 0,01 hasta 5 segundos en una corriente gaseosa con una temperatura de 600 hasta 1.000°C.

5 El procedimiento según la presente invención suministra cristales de tamaño muy uniforme de unos 0,1,um hasta 6,um, preferentemente de 0,5 hasta 3,um que casi no están entre-crecidos entre si. Mas bién se presentan ampliamente como particulas individuales en forma de cubos. Cualquier aglomerado formado durante el secado
10 se puede deshacer fácilmente de nuevo por molturación, por ejemplo, en un molino de discos de puas, de martillos o de rebote, sin que se dañe la capacidad de intercambio de iones o de adsorción.

El tamaño y la forma de los cristales se puede apreciar muy bien en las fotografias electromicroscópicas. Los análisis
15 de sedimentación según el método de Andreasen confirman que la agregación, aglomeración y también la floculación son todas mínimas. Estas mediciones muestran que alrededor de un 90 % de las partículas y en muchos casos mas de alrededor de un 95 % tienen un tamaño de particula de unas 5,um.

20 La caolina se puede introducir en la corriente gaseosa caliente, por ejemplo, mediante un canal vibrador, un alimentador rotativo, un tornillo alimentador, una soplante o una tobera pulverizadora de aire a presión. Como la caolina generalmente está presente en forma facilmente particulable no es necesario granularla previamente.
25 Sin embargo, esto puede ser ventajoso para lograr una mejor distribución en la corriente gaseosa y, por lo tanto, aprovechar mejor la energía introducida con la corriente gaseosa. El tamaño mas ventajoso del material de partida ha demostrado ser un tamaño de particula de unas 0,1 hasta 10 micras.

30 Unidades molturadoras adecuadas son los molinos de

discos de puas, de martillos o de rebote. Se puede emplear cualquier tipo de gas. En la mayoría de los casos el gas más económico es el gas residual de un mechero de gas natural o de aceite. Las temperaturas necesarias se pueden controlar fácilmente mediante introducción adicional de aire en cantidad apropiada. La temperatura del gas antes de alcanzar el punto en el cual se introduce la caolina no debe exceder 1000°C . La introducción de la caolina se debe controlar de manera que el producto de calcinación tenga una temperatura superior a 600°C . Fuera de estos límites de temperatura se pueden formar productos secundarios que afecten el rendimiento en producto final.

El tratamiento térmico se puede efectuar en un simple tubo. La sección y la longitud del tubo desde el lugar de introducción de la caolina hasta el lugar de salida del producto calcinado se deben adaptar de manera que se garantice un tiempo de residencia de los sólidos en la corriente gaseosa de unos 0,01 hasta 5 segundos. Por ejemplo, para un paso de $3.600\text{ m}^3/\text{h}$ de gas calefactor a través de un tubo con una sección de $0,25\text{ m}^2$, la longitud del tubo entre el punto de alimentación del sólido y el punto de salida del producto calcinado deberá ser de 2 metros para lograr un tiempo de residencia de los sólidos en la corriente de gas de 0,5 segundos.

También se realizaron ensayos con una cámara de calentamiento en forma de cono invertido, donde el gas se introduce tangencialmente por encima de la punta del cono mientras el polvo de caolina se alimenta mediante una tibera pulverizadora dispuesta en el centro de la superficie plana del cono. El producto calcinado se descarga tangencialmente en el punto de mayor diámetro, esto es, el extremo superior del cono. La separación de la caolina calcinada se efectúa convenientemente con ayuda de uno o de varios ciclones. Después de enfriar la corriente gaseosa, por ejemplo, mediante un generador de vapor o de aire caliente, los constituyentes residuales de la caolina

se retiran mediante un separador electroestático, una unidad filtradora o una unidad de lavado. Un aparato adecuado para la realización del procedimiento de la presente invención se describe, por ejemplo, en la patente británica 869 966 y patente US 3 021 195.

5 En el procedimiento de la presente invención la caolina calcinada se separa mediante un ciclón y se alimenta directamente, es decir, aún caliente, al recipiente dotado de agitador que contiene la solución de NaOH necesaria para la síntesis hidrotérmica de la zeolita. Los sólidos calientes aportan aquí la cantidad principal de calor que es necesario para el calentamiento de la mezcla.

10 Es sorprendente que esta así llamada alimentación caliente no solo contribuya a un alto rendimiento en zeolita A sino también a las ventajosas propiedades del producto arriba mencionadas.

15 La temperatura de cristalización final necesaria se puede ajustar mediante un serpentín calentador o hasta directamente mediante la introducción de vapor. Se deberán seleccionar temperaturas relativamente altas, en especial para concentraciones bajas de NaOH, por ejemplo, temperaturas alrededor de 80 hasta 100°C para soluciones de NaOH al 4 % hasta 10 % en peso, ya que en caso contrario se precisan unos tiempos de cristalización relativamente largos. Por encima de una concentración de unos 15 % en peso de NaOH la temperatura no deberá exceder unos 80°C ya que en caso contrario se fomenta la formación de sodalita como constituyente secundario indeseable. Con esta concentración, sin embargo, la proporción de cristalización es
20 suficientemente alta, también a temperaturas relativamente bajas. Un tiempo de cristalización de unas 0,5 hasta 3 horas es normalmente suficiente.

25 La cantidad de solución de NaOH deberá ser tan grande que la suspensión se pueda agitar bien. La proporción $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la suspensión debiera ascender a 0,10, preferentemente 0,7 hasta 1,5.
30

No hay límite superior respecto a la cantidad de la solución. Sin embargo, es antieconómico emplear cantidades excesivamente grandes. Por lo general es conveniente emplear unos 3 m³ hasta 6 m³ de solución de NaOH por tonelada de zeolita.

5 Terminada la síntesis la lejía madre se separa en forma convencional. La lejía madre se recicla al recipiente de partida donde se agrega solución concentrada de hidróxido sódico para ajustar la concentración final necesaria y, después de mezclar con caolina calcinada caliente fresca se vuelve a emplear en otra síntesis.

10 En una forma de ejecución preferente de la presente invención la proporción entre caolina y NaOH se mantiene constante durante la introducción de la caolina caliente en el recipiente. Esto se puede efectuar, por ejemplo, adaptando el caudal de alimentación de caolina caliente y un 4 % - 20 % de solución de hidróxido sódico
15 entre sí en el recipiente introduciendo simultáneamente los dos componentes en el recipiente.

En una forma particularmente preferente del procedimiento de la presente invención la caolina caliente se deposita en el recipiente llenado con aproximadamente un 1 - 10 % de solución de hidróxido sódico. La concentración de NaOH se eleva entonces a un 10 %
20 - 20 % mediante adición de NaOH concentrado. Tiene preferencia emplear la lejía madre y/o el agua de lavado conteniendo NaOH en forma de solución diluida de hidróxido sódico. En una variante de esta realización se efectúan la separación de la caolina caliente en el recipiente y la alimentación de lejía sódica diluida simultáneamente de manera que la proporción caolina/NaOH se mantenga constante durante la
25 mezcla.

En todos los procedimientos deberá ascender la proporción definitiva, como ya se ha mencionado mas arriba, entre Na₂O/SiO₂
30 en la suspensión a 0,5 - 10, preferentemente 0,7 - 1,5.

El material sólido se puede emplear directamente en forma de la torta de filtración, por ejemplo, para la obtención de detergentes. También se puede lavar según métodos standard para retirar el exceso de alcali adherido. Las aguas de lavado también se pueden usar, por ejemplo, para el descrito lavado de gases residuales y volver a emplear de nuevo en el proceso de síntesis. La zeolita lavada se puede secar y emplear, en la forma pulverulenta en que se acumula, por ejemplo, para la producción de detergentes o, después de la adición de arcillas, sol de sílice y otros aglutinantes, también para la preparación de gránulos. Los granulos de zeolita se emplean ampliamente para secar, purificar y absorber gases o líquidos.

El polvo de zeolita que se obtiene después de secar se presenta en el tamaño cristalino ventajoso arriba mencionado de 0,1 hasta 6 μ m, preferentemente de 0,5 a 3 μ m. Los cristales no están entre-crecidos entre si ni presentan aglomeraciones.

Si el polvo de zeolita se calienta a temperaturas superiores a las empleadas para el secado normal, por ejemplo, a 300 - 400°C, se obtiene la zeolita A en forma de un polvo absorción-activo ya que las temperaturas de este orden no solo retiran el agua externa sino también las moléculas de agua de los huecos en el interior de los distintos cristales de zeolita. El polvo de zeolita activo se puede emplear ventajosamente, por ejemplo, para secar líquidos, especialmente disolventes y lacas, tales como, por ejemplo, recubrimientos libres de disolventes de poliuretano.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza con respecto a los procedimientos conocidos para la obtención de zeolita A a partir de caolina por su especial economía. El rendimiento volumen-tiempo se aumenta considerablemente con este nuevo procedimiento. También es digno de mención el aprovechamiento de la energía de la caolina calentada para el calentamiento de la mezcla de reac-

ción. Otra ventaja esencial del procedimiento de la presente invención consiste, además, en que no se obtienen aguas residuales impurificadas.

5 El procedimiento de la presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

10 En una instalación de horno de calcinación calentada por gas natural o petróleo, tal y como se describe en la patente US 3 021 195 se introduce caolina con ayuda de una tobera pulverizadora. La temperatura del recinto de calefacción cónico asciende a 850°C. Después de un tiempo de residencia medio de unos 2 segundos se introduce la caolina calcinada a través de una batería de ciclones a una temperatura de 700°C en una solución al 16 % de hidróxido sódico que se encuentra en un recipiente receptor de 60 m³.

15 El horno de calcinación tiene una capacidad separadora de 5 t/h. La proporción final entre Na₂O y SiO₂ asciende a 1. Después de haber agregado la caolina se eleva la temperatura del recipiente de inicialmente 40°C a 80°C. La suspensión se calienta entonces con vapor a 90 - 100°C y se agita a esta temperatura durante 20 horas. Terminada la cristalización, la zeolita A obtenida se separa de la fase líquida mediante un método convencional. El producto terminado se puede emplear en forma de torta húmeda para su ulterior finalidad, por ejemplo, como desendurecedor de agua en detergentes. Sin embargo, también se puede lavar, secar y en caso dado también molturar; activar, granular o empastar según métodos standard.

25 La lejía madre separada, que tiene una concentración residual de NaOH de aproximadamente un 8 % se retorna al recipiente junto con las aguas de lavado y se concentra a una solución al 16 % de hidróxido sódico mediante adición de NaOH concentrado.

La zeolita A separada tenía la siguiente distribución de partículas:

92 % en peso inferiores a 4 micras

96 % en peso inferiores a 6 micras

5 Ejemplo 2

La calcinación brusca se efectúa a 500° en el horno según el ejemplo 1. La formación de metacaolina es incompleta por lo que después de la reacción con NaOH el producto final contiene caolina y sodalita.

10 Ejemplo 3

El horno de calcinación del ejemplo 1 se opera a una temperatura de 1.100° formándose como resultado mulita después de la reacción con la caolina, contaminándose así el producto final.

15 Ejemplo 4

La calcinación brusca de la caolina a metacaolina se efectúa en la misma forma como descrito en el ejemplo 1, excepto que la deposición en el recipiente va acompañada de la introducción de NaOH al 16 %. La alimentación del NaOH se controla mediante instrumentos de medición de manera que la proporción de Na₂O y SiO₂ se mantenga constante en 0,9 durante la introducción simultánea. Terminada la separación se sigue procediendo como en el ejemplo 1.

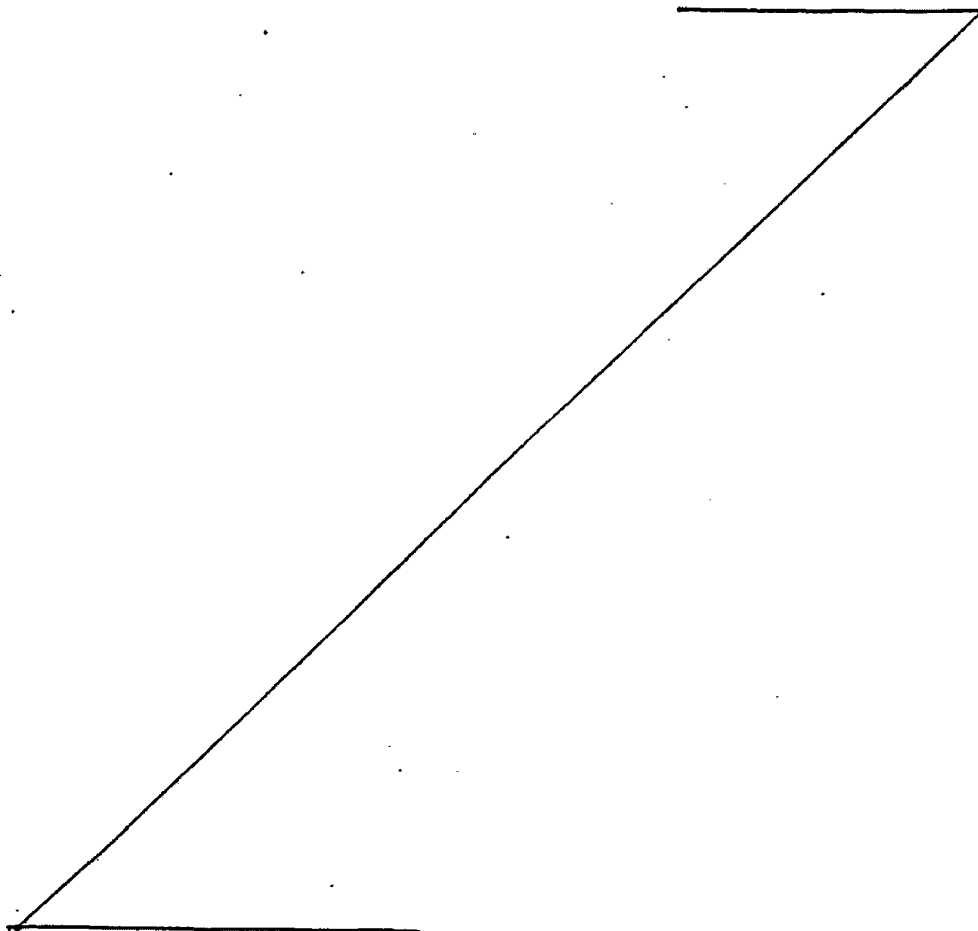
20 Ejemplo 5

El procedimiento es como descrito en el ejemplo 4 excepto que la deposición de la metacaolina caliente va acompañada de la introducción de solución de hidróxido sódico en forma de hidróxido sódico diluido (lejía madre). La proporción entre Na₂O y SiO₂ du-

rante la separación es asimismo constante pero asciende solo a 0,5. Después de la introducción simultánea de caolina y lejía madre la proporción de Na_2O y SiO_2 se eleva a 1,1 mediante introducción de NaOH concentrado. La suspensión final se sigue entonces procesando en igual forma como en el ejemplo 1.

En todos los ejemplos presenta la zeolita final un tamaño de cristales de 0,1 hasta 6 μm .

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de zeolita A con un tamaño de los cristales esencialmente entre 0,1 y 6 micras, por reacción hidrotérmica de caolina calcinada con hidróxidos alcalinos acuosos, caracterizado porque la caolina se pulveriza en una corriente de gas calentado a una temperatura desde unos 600°C hasta 1000°C y, después de un tiempo de residencia en esta corriente gaseosa de unos 0,01 hasta 5 segundos, se suspende a una temperatura superior a 300°C en una solución acuosa conteniendo aproximadamente un 4 hasta 20 % en peso de hidróxido sódico y la suspensión resultante se mantiene durante unas 0,5 hasta 6 horas a una temperatura entre unos 70°C hasta 100°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la caolina caliente se suspende en un 1 a 10 % de NaOH y el NaOH se ajusta a continuación a una concentración total de NaOH de un 10 % hasta 20 % mediante adición de NaOH concentrado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa contiene de un 4 % hasta 10 % en peso de hidróxido sódico y porque la temperatura se mantiene en la suspensión entre 80°C y 100°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa contiene de un 15 a 20 % en peso de hidróxido sódico y porque la temperatura se mantiene entre 70°C y 80°C.

5.- Procedimiento para la obtención de zeolita A, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y SOMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

