

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida el Registro de...
601...
tenido de la memoria...
5 MAR. 1979

NUMERO	476.488
FECHA DE PRESENTACION	29-12-1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 866.302	32 FECHA 3-1-1978	33 PAIS EE.UU.
---	----------------------	-------------------

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

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CRISTALES DE ZEOLITA A"

71 SOLICITANTE (S)
FMC CORPORATION (File:1747)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2000 Market Street, Filadelfia, Pa. 19103, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
James A. Robertson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.778)

jga

UNE A - 4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR QUALITY

1 La presente invención se refiere a un método pa-
ra la fabricación de cristales de zeolita A, de tamaño de
partícula uniformemente pequeño, y más específicamente,
cristales de zeolita A que se caracterizan por un tamaño
5 menor que 10 micras y preferiblemente comprendido dentro
del intervalo de aproximadamente 2 micras a aproximadamen-
te 6 micras y una distribución de tamaños de cristalito de
 ± 1 micra.

10 Las zeolitas se han utilizado desde hace mucho
tiempo por sus propiedades de cambio de ion, y muchos --
ablandadores de aguas comerciales operan de acuerdo con el
principio de que al pasar el agua dura a través de un le-
cho de zeolita, los iones calcio que están presentes en el
agua dura son reemplazados por iones sodio. Más reciente-
15 mente, se ha prestado consideración a la inclusión de zeo-
litas en las mezclas en polvo para el lavado doméstico co-
mo reemplazamiento parcial de los fosfatos normalmente pre-
sentes en tales composiciones que han venido a ser objeto
de críticas crecientes a causa de los supuestos efectos
20 que tales fosfatos producen sobre la ecología. La adición
de zeolitas a las formulaciones para lavado en el hogar co-
mo sustitución parcial de los fosfatos empleados en el pa-
sado es evidente sin más que examinar tales formulaciones
existentes en el mercado.

25 Los productos de zeolitas comerciales pueden va-
riar en tamaño de partícula dentro de un intervalo amplio
que viene dictado por los requerimientos de sus aplicacio-
nes. Algunas aplicaciones requieren grandes agregados de
cristalitos, en tanto que otras requieren cristalitos dis-
persados individualmente. Incluso con los cristalitos dis-
30

1 persados individualmente, puede ser deseable controlar el
tamaño del cristalito dentro de un intervalo excepcional-
mente estrecho. Un tal producto de zeolita A de cristali-
tos uniformes que tiene un tamaño de partícula uniforme in-
5 ferior a aproximadamente 10 micras así como el método de
fabricación de tales cristales de zeolita pequeños pero de
tamaño uniforme constituye la materia objeto de esta in-
vención.

La siembra, per se, es bien conocida en la téc-
10 nica de la química para aumentar la velocidad de crecimien-
to de los cristales y la prevención de la sobresaturación.
La siembra ocurre normalmente en la producción de zeolitas
indirectamente por cristales-semilla formados autógenamen-
te como ha sido expuesto por Donald W. Breck en la página
15 338 de "Zeolite Molecular Sieves", publicado por John Wi-
ley and Sons, Inc. (1974).

La siembra de composiciones precursoras de las
zeolitas ha encontrado uso también, particularmente en la
fabricación de zeolitas del tipo de la faujasita y las zeo-
20 litas X e Y. Las Patentes de los EE.UU. Núms. 3.321.272,
3.510.258, 3.890.425, 3.890.426, 3.966.883 y 4.007.253 se
refieren a las ventajas de sembrar con partículas de zeo-
lita.

La adición de mezclas de formación de núcleos
25 para favorecer la formación de zeolitas cristalinas se su-
giere en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 3.949.059
y 3.947.482.

Los centros de formación de núcleos amorfos que
tienen un tamaño de partícula de 0,005 a 0,05 micras se
30 describen como iniciadores de la cristalización de silica-

1 tos aluminometálicos zeolíticos en la Patente de Estados Unidos Nº 3.769.386.

5 Las Patentes de Estados Unidos Núms. 3.574.538 y 3.808.326 sugieren la adición de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de partículas de siembra de zeolita X que tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,01 y 0,05 micras para favorecer la cristalización de la faujasita.

10 La Patente de los Estados Unidos Nº 3.310.373 afirma que la velocidad de crecimiento de los cristales de aluminosilicato puede incrementarse en condiciones de frotamiento. Las partículas cristalinas, a medida que se forman, se pulverizan continuamente hasta alcanzar un tamaño finamente dividido menor que 5 micras.

15 Aunque cada una de las técnicas que anteceden puede ser útil para la aplicación particular a que hacen referencia, ninguno de estos procedimientos convencionales es óptimo para la producción comercial en gran escala de cristales de zeolita que tengan un tamaño de partícula uniforme comprendido en el intervalo de 1 micra a 10 micras. Las características del cristal son de una importancia fundamental en la producción de zeolitas, y tienen que controlarse en un grado no encontrado usualmente en la fabricación de productos químicos. Esto es particularmente cierto si el tamaño de los cristales es crítico.

20 La práctica estándar en la industria química ha consistido en añadir una pequeña cantidad no determinada de cristales de siembra para iniciar la cristalización. El resultado es que la velocidad de cristalización procede geoméricamente, actuando los nuevos cristales a medi-

1 da que se forman como núcleos para la formación de cristales de adición. El equilibrio entre los cristales formados y los sólidos disueltos en solución se establece rápidamente. En las condiciones de equilibrio, el número de
5 cristales presentes puede ser infinitamente mayor que el número de cristales de siembra añadidos, y no guarda relación alguna con él.

El procedimiento que se describe en esta memoria difiere de lo que antecede en el sentido de que un número especificado de cristales de un tamaño predeterminado se dispersan uniformemente a través de un gel precursor de zeolita. El resultado es que cada cristal de siembra individual se alimenta del gel y aumenta de tamaño independientemente. Las condiciones de equilibrio entre
10 los cristales y los sólidos disueltos que permanecen en solución se alcanzan, dependiendo de la temperatura, en aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,0 horas. Dentro de dicho período de tiempo, no se producen cristales adicionales, formados por autoformación de núcleos. En este
15 último procedimiento, el número de cristales presentes en condiciones de equilibrio es el mismo que el número de cristales de siembra añadidos.

Es un objeto de la presente invención fabricar cristales de zeolita A que tienen un tamaño uniforme comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micras. Otro objeto de la presente invención es reducir la cantidad de zeolita C que se coprecipita con la zeolita A.
25

Los objetos arriba indicados y otras ventajas de esta invención se consiguen por tratamiento de un gel
30

1 de aluminosilicato de sodio, cuya composición química es
tal que se formarán cristales de zeolita A por cristali-
zación para separar todas aquellas partículas que pudieran
servir como puntos de formación de núcleos y distribución
5 uniforme posterior a través de todo el gel de aluminosili-
cato de sodio de una cantidad predeterminada de cristales
de siembra de zeolita A que tienen un tamaño de partícula
medio numérico menor que 0,5 micras. Los cristales de
siembra se añaden preferiblemente al gel en forma de una
10 suspensión acuosa. El efecto de esta siembra crítica es
que cada uno de los cristales de siembra añadidos crece
como una identidad aislada, de tal modo que el número de
cristalitos finales es siempre el mismo que el número to-
tal de cristales de siembra y el tamaño del cristal final
15 está relacionado con el número de cristales de siembra
que se alimentan de un suministro limitado de gel.

Los cristales de zeolita A crecen a partir de
los núcleos aislados a un ritmo que depende fundamen-
talmente de la temperatura. Una temperatura de cristaliza-
20 ción adecuada para la zeolita A es superior a 70°C, y pre-
feriblemente está comprendida dentro del intervalo de --
aproximadamente 70° a 100°C. En ausencia de núcleos ade-
cuados, la cristalización se demora e incluso se ve inhi-
bida. En cambio, en presencia de núcleos de tamaño uni-
25 forme, el crecimiento es excepcionalmente uniforme, dando
como resultado un producto que tiene una distribución es-
trecha de tamaños de cristalito.

El procedimiento mejorado de la presente inven-
ción resultará más claro haciendo referencia a la descrip-
30 ción que sigue así como a las reivindicaciones del apéndice

1 ce y los dibujos adjuntos, en los que:

5 la Figura 1 es un diagrama trifásico con ayuda del cual pueden determinarse las composiciones de aluminosilicato de sodio que son precursoras de la formación de zeolita A; y

10 la Figura 2 es una reproducción de una curva de distribución de tamaños de partícula de una zeolita A comercialmente asequible (LINDE A, marca comercial) y de los cristales de siembra de zeolita A obtenidos en un molino de bolas a partir de aquélla.

15 Las medidas de la distribución de tamaños de los cristales de siembra de zeolita A añadidos a una carga de gel de silicato de aluminio y sodio son difíciles de realizar con los cristales de siembra preferidos que tienen un tamaño de partícula medio numérico menor que 0,5 micras, debido a que el contador Coulter (que se utiliza para determinar la distribución de tamaños) tiene un límite inferior de 0,3 micras. Dado que un gran número de cristales de siembra son menores que 0,3 micras de tamaño, es
20 más fácil determinar la cantidad de cristales de siembra a añadir por su efecto.

25 Puede prepararse una carga madre de cristales de siembra de zeolita A moliendo en un molino de bolas una suspensión acuosa de zeolita A en agua hasta que el tamaño del cristal de siembra medio en peso, como se determina con un contador Coulter, es menor que aproximadamente 0,9 micras. El tamaño del cristal de siembra medio numérico de este producto molido en el molino de bolas es menor que 0,5 micras. Se añaden luego cantidades diferentes de esta carga madre de cristales de siembra a cargas
30

1 normalizadas separadas de un gel precursor de zeolita A
hasta que se obtiene el tamaño de cristal deseado (1 micra
a 10 micras). Una vez establecida, la cantidad de cristales
de siembra de zeolita A añadida es constante para va-
5 lores dados de tamaño de carga madre de cristales de siem-
bra de zeolita A y de tamaño de la carga de gel.

La Composición del Gel

10 Las composiciones de gel que están dentro del
área limitada por las líneas que unen los puntos J, K, y
L de la Figura 1 pueden cristalizar para formar cristales
de zeolita A y comprenden (sobre una base anhidra) desde
aproximadamente 26 a 62 por ciento en moles de óxido de
sodio, desde 10 a 37 por ciento en moles de óxido de alu-
15 minio y desde 24 a 50 por ciento en moles de dióxido de
silicio. Tales composiciones de gel contienen desde apro-
ximadamente 88 a 96 por ciento en moles de agua. La com-
posición del gel puede contener cantidades mayores de agua
hasta 98 por ciento en moles para asegurar los efectos más
ventajosos de la siembra, particularmente para composicio-
20 nes más ricas en óxido de sodio o dióxido de silicio que
la composición indicada en el punto B de la Figura 1.

25 Las composiciones de gel preferidas para la prác-
tica de esta invención son aquéllas que, sobre una base
seca, están comprendidas entre 36 y 48 por ciento en mo-
les de óxido de sodio, entre 16 y 24 por ciento en moles
de óxido de aluminio y entre 35 y 42 por ciento en moles
de dióxido de silicio. Es particularmente preferida la
composición de gel definida por el punto B de la Figura 1.

30 Una variable que influye en el crecimiento del
cristal es el contenido de álcali. La composición de gel

1 indicada en el punto A de la Figura 1 (una composición
más rica en álcali) parece formar núcleos más rápidamen-
te que las composiciones situadas en el punto B. Por es-
ta razón, las formulaciones del punto A son más difíci-
5 les de controlar por adición de cristales de siembra.
Los núcleos parecen formarse autógenamente con más rapi-
dez que en el punto B y la mezcla de cristales de siem-
bra añadidos y cristales de siembra formados autógenamen-
te conduce a un exceso de cristales de siembra y al des-
arrollo de cristalitas pequeños.

10 En la preparación de un gel precursor de zeolita A, es importante el pretratamiento de la materia prima. Además de filtrar las impurezas groseras de las so-
luciones de silicato y aluminato, puede ser necesaria una
15 filtración clarificadora para separar partículas finas
perjudiciales que actúan como cristales de siembra o pun-
tos de formación de núcleos. La sílice no disuelta - -
(cuarzo) es particularmente perjudicial, y puede separar-
se por filtración clarificadora o disolución en un exce-
so de hidróxido de sodio por calentamiento.

20 Pueden emplearse también coadyuvantes de fil-
tración tales como tierra de diatomeas para contribuir a
la separación de partículas finas de las soluciones de
silicato o de aluminato.

25 Preparación de los Cristales de Siembra

Si se admite que todos los núcleos presentes
en un sistema en cristalización crecen individualmente,
entonces, con el fin de mantener, por ejemplo, un tamaño
de cristalito medio de 4 micras en el producto, los cris-
tales de siembra añadidos deben ser de tamaño menor que
30

1 0,5 micras. Esto significa que si ha de añadirse como
cristal de siembra zeolita A comercial, la misma tiene
que ser molida, no ligeramente para separar agregados po-
co compactos como podría ser necesario para cumplir cier-
5 tas especificaciones de granulometría del producto, sino
con intensidad suficiente para romper el retículo y gene-
rar fragmentos inferiores a los cristalitos. La zeolita
A comercialmente asequible, como se muestra en la Figura
2, puede variar en tamaño desde aproximadamente 3 micras
10 a aproximadamente 22 micras, con un tamaño de partícula
medio en peso de 10,5 micras. Cuando este producto se
muele en molino de bolas durante aproximadamente 66 horas,
el 80 por ciento en peso de los cristales de siembra de
zeolita A formados son de tamaño menor que 2 micras como
15 se muestra por la curva de distribución media en peso de
la Figura 2. El tamaño de partícula medio numérico de es-
tos cristales de siembra de zeolita A es menor que 0,5 mi-
cras.

Pueden utilizarse varios tipos de molienda pa-
20 ra la preparación de los cristales de siembra. El más
efectivo es la molienda en molino de bolas durante largo
tiempo de una suspensión húmeda. La molienda en seco,
con inclusión de la molienda con energía de fluido, es me-
nos efectiva por varias razones. En primer lugar, la mo-
25 lienda hasta alcanzar tamaños inferiores preferiblemente
a 0,5 micras requiere un elevado aporte de energía y la
mayoría de los molinos secos industriales no reducen el
tamaño de partícula por debajo de 100 micras. En segundo
lugar, las partículas más finas se pierden con frecuencia
30 durante la molienda seca. En tercer lugar, cuando las --

1 partículas dieléctricas secas alcanzan el intervalo de
tamaños del orden de 1 micra, aquéllas responden a las
fuerzas electrostáticas de tal manera que se comportan
como si estuviesen húmedas y pueden obstruir las conduc-
5 ciones, los codos, las partes curvas, los alimentadores,
etc. La molienda húmeda, por el contrario, retiene las
partículas finas, y a menudo las suspende fuera del área
de trabajo y produce una suspensión uniforme y fácilmente
utilizable. La molienda puede prolongarse en el tiempo
10 o por pasadas múltiples hasta que se alcanza la granulo-
metría deseada. Como en el caso de la molienda seca, los
requerimientos de energía son elevados para alcanzar el
tamaño de las partículas inferiores a 1 micra. Los moli-
nos de bolas vibratorios o volteadores son también efec-
15 tivos, pero las bolas o cilindros tienen que ser lo sufi-
cientemente pesados para triturar los cristalitos y para
moverse en la suspensión espesa.

Cantidad de Cristales de Siembra Requerida

Las observaciones del crecimiento de los cris-
20 tales de zeolita sugieren que cada núcleo actúa indepen-
dientemente de todos los demás. De ello se sigue que el
número de núcleos presentes determina el tamaño final de
los cristalitos cuando se ha consumido todo el gel. Si
se admite que todas las superficies crecen con la misma
25 velocidad lineal para una temperatura y composición da-
das, es posible controlar el tamaño de los cristalitos
por (a) un control del número de núcleos presentes, (b)
un control del tamaño de los núcleos y (c) un control de
la cantidad de gel disponible. En una cristalización por
30 cargas en condiciones estandarizadas, basta con controlar

1 — solamente el número de núcleos.

Un cálculo sencillo ilustrará estos conceptos. Supóngase que se determina, experimentalmente, que si 10 ml de los cristales de siembra de zeolita A diluidos (como se describe en el Ejemplo 1) se añaden a 200 ml de un gel de aluminosilicato de sodio, la cristalización es completa al cabo de 30 minutos a 100°C; y que los cristales cúbicos de zeolita A producidos tienen un tamaño de 2 micras. Se supone además que los cristales de siembra añadidos son menores de 0,1 micra y que todos los cristales de siembra naturales se han separado del gel. La velocidad de crecimiento lineal para cualquier superficie del cristal es, por consiguiente, aproximadamente 1 micra en 30 minutos, y el cristal cúbico crece a razón de 2 micras en 30 minutos, dado que las caras opuestas del núcleo están creciendo simultáneamente. Para producir partículas de 4 micras a partir de este gel, el crecimiento de los cristales tiene que prolongarse durante 60 minutos, en cuyo momento se habrá consumido todo el gel (con lo que termina el crecimiento). Como los cubos de 4 micras tienen ocho veces el volumen de los cubos de 2 micras, y puesto que el volumen total de sólidos permanece constante después de la etapa de cristalización, sólo se necesita una octava parte de núcleos de siembra o 1,25 ml de la carga madre de cristales de siembra diluida en 200 ml de gel para producir cristales uniformes de 4 micras de tamaño.

Los cálculos efectuados en el párrafo anterior se basan en la hipótesis de que los núcleos de siembra eran menores que aproximadamente 0,1 micra de tamaño. En cambio, si se añadiesen también cristales cúbicos simples

1 de 4 micras de zeolita A como cristales de siembra, di-
chos cristales crecerían a 8 micras en el mismo tiempo
que un cristal de siembra pequeño crecería hasta 4 mi-
cras. Por consiguiente, las cargas de siembra molidas
5 producirán una gama de tamaños de cristalito commensura-
ble con su propia distribución de tamaños. El número de
partículas de siembra mayores de 0,5 micras en una carga
molida sin clasificar (que tiene un tamaño de partícula
medio [valor medio en peso] inferior a aproximadamente
10 0,9 micras) puede despreciarse para fines prácticos.

La siembra de un gel de aluminosilicato de so-
dio con una zeolita comercial sin moler aumentará la ve-
locidad de cristalización, pero producirá una gama mucho
mayor de tamaños de partícula que la que se obtendrá por
15 siembra del mismo gel con cristales de zeolita molidos.
Dado que cualesquiera cristales de siembra de gran tamaño
que se añadan crecen a la misma velocidad de deposición
en la superficie que los cristales de siembra pequeños
presentes, un cristal de siembra de 11 micras añadido cre-
20 cerá a 15 micras en el mismo tiempo que un cristal de
siembra de 0,1 micra ha crecido hasta 4,1 micras. Si se
añaden como siembra racimos de cristales de zeolita, aun
cuando se trate de agregados poco compactos, se produci-
rá una masa soldada dura de tamaño mayor que 10 micras y
25 demasiado resistente para poder romperla por simple mo-
lienda en molino de martillos.

Los cálculos anteriores, basados en un tamaño
de partícula medio numérico estimado se han visto justifi-
ficados por el método empírico en que la cantidad de cris-
30 tales de siembra de zeolita A diluidos a añadir a un gel

1 particular que producirá cristales de zeolita del tamaño
deseado se determina experimentalmente por observación
del efecto de sembrar geles precursores de zeolita A con
cantidades variables de una solución de carga madre dada
5 de cristales de siembra de zeolita A. El peso calculado
(en gramos) de cristales de siembra de zeolita A molida
(valor medio en peso aproximadamente 0,93 micras) que de-
be añadirse a un gel precursor de zeolita A para producir
1000 kg (una tonelada métrica) del producto deseado se re-
sume en la Tabla I.

TABLA I

Peso (gramos) de Cristales de
Siembra para 1000 kg de Producto

15	Tamaño de los Cris- tales de Siembra	Tamaño de los Cristalitos del Producto (micras)			
	(micras)	2	3	4	5
	0,01	0,125	0,037	0,0156	0,008
	0,1	125	37	15,6	8
	0,2	1000	296	125	64
20	0,3	3370	1000	422	216
	0,4	8000	2370	1000	512
	0,5	15.600	4630	1950	1000
	1,0	125.000	37.000	15.600	8000

25 La zeolita C es la principal impureza en las
preparaciones de zeolita A, y tiene una capacidad de cam-
bio menor que la zeolita A. Aunque la eliminación comple-
ta de la zeolita C no se ha logrado, su formación puede
minimizarse por siembra con cristales de zeolita A de ta-
30 maño de partícula inferior a 0,5 micras.

1 En los Ejemplos que siguen, se mostrará que cuan-
do se emplea un gel de aluminosilicato de sodio que tiene
una composición comprendida dentro de las líneas que co-
nectan los puntos K, J, y L en la Figura 1 y se utiliza
5 una cantidad predeterminada de cristales de siembra de
zeolita A de tamaño uniforme, se obtienen cristales uni-
formes de zeolita A comprendidos dentro del intervalo de
tamaños deseado. En general, cuando se emplean composi-
ciones de gel comprendidas dentro del intervalo descrito
10 en la frase anterior, la formación de cristales de zeoli-
ta que se aproximan en tamaño a 10 micras indica que se
ha añadido un número excesivamente pequeño de cristales
de siembra, mientras que la formación de cristales de zeo-
lita A indeseablemente pequeños es debida a la adición de
15 demasiados cristales de siembra al gel. Este método empí-
rico de cálculo de la cantidad óptima de cristales de
siembra requerida es más fiable que intentar contar estos
cristales de siembra, ya que, como se ha indicado ante-
riormente, no existe ningún método práctico para determi-
20 nar el número de cristales de siembra que tienen un tama-
ño inferior a 0,3 micras.

 En los ejemplos siguientes, que se dan para --
ilustrar adicionalmente la presente invención, todas las
cantidades se expresan en partes en peso a no ser que se
25 indique otra cosa.

Ejemplo 1

Preparación de Cristales de Siembra

Una suspensión de 200 partes de zeolita A (fa-
bricada por la División Linde de Union Carbide Corp., 270
30 Park Ave., Nueva York 10017 y designada "LINDE A[®]") en 450

1 partes de agua se muele en molino de bolas durante 66 ho-
ras. Por este procedimiento, los cristales individuales
se trituran efectivamente hasta un tamaño menor que 1 mi-
cra. Un análisis con contador Coulter utilizando una aber-
5 tura de 30 micras (Figura 2) muestra que el tamaño de par-
tícula medio en peso es 0,92 micras. Este resultado no
es definitivo para las partículas más pequeñas, dado que
la curva que se ilustra en la Figura 2 no proporciona in-
formación alguna con respecto a las partículas más peque-
10 ñas que 0,3 micras. Está presente un gran número de estos
cristales de siembra inconmensurablemente pequeños, los
cuales pueden ser los cristales de siembra más efectivos.
Una parte en volumen de esta suspensión de zeolita A mo-
lida en el molino de bolas se diluye con agua a 30 partes
15 en volumen. Diez mililitros de esta solución madre de
cristales de siembra de zeolita A diluida contienen 0,148
g de sólidos (cristales de siembra de zeolita A).

Ejemplo 2

Determinación de la Cantidad de Cristales de Siembra Re- 20 queridos para Producir un Tamaño de Cristal de 4 Micras

Se prepara una solución de aluminato por disolu-
ción de 115 partes de hidrato de alúmina en 77 partes de
agua y 77 partes de hidróxido de sodio a la temperatura
de ebullición. Se añaden cuidadosamente 200 partes de
25 agua a la solución de aluminato a la temperatura de ebu-
llición, con agitación, y se filtra la solución inmedia-
tamente.

A 270 partes de solución de silicato de sodio
(38% de sólidos) se añaden 10 partes de hidróxido de sodio
30 y la solución se hierve durante 1 hora para disolver la

1 sílice residual. La solución de silicato caliente se vier
te en la solución fría de aluminato (30-40°C) preparada
como se ha descrito en el párrafo anterior y se mezcla por
5 agitación durante 2 minutos. El gel resultante tiene la
composición anhidra que se indica en el punto B de la Fi-
gura 1, a saber, 42,6 por ciento en moles de Na_2O , 21 por
ciento en moles de Al_2O_3 , y 36,4 por ciento en moles de
 SiO_2 , y contiene 93,7 por ciento de agua.

10 Se siembran 200 partes en volumen de esta sus-
pensión del gel con 10 partes en volumen de la solución
madre de cristales de siembra de zeolita A diluida descri-
ta anteriormente en el Ejemplo 1 (que contiene 0,148 g de
cristales de siembra de zeolita A en 10 ml de solución),
se agita durante 2 minutos más, y se homogeniza. La tem-
15 peratura de la suspensión así obtenida se eleva luego a
100°C y se mantiene a dicha temperatura durante media ho-
ra, al cabo de cuyo tiempo parece que se ha completado la
cristalización. El examen de los cristales de zeolita A
al microscopio muestra que dichos cristales son cubos uni-
20 formes de tamaño aproximado de 2 micras correspondiente a
una velocidad de crecimiento lineal perpendicular a cual-
quier cara de aproximadamente 2 micras por hora hasta el
momento del agotamiento del gel. Para producir cristales
de zeolita A mayores (de un tamaño de 4 micras en lugar
25 del tamaño de 2 micras), como un cristal de zeolita A de
4 micras tiene 8 veces el volumen de un cristal de zeoli-
ta A de 2 micras, se calculó que la cantidad de cristales
de siembra de zeolita añadida al gel debería reducirse a
un octavo de la cantidad añadida o 1,25 partes en volumen
30 por cada 200 partes en volumen del gel de aluminosilicato

1 de sodio de este Ejemplo.

Ejemplo 3

Preparación de la Zeolita A

5 Doscientas partes en volumen de un gel de alumi-
nosilicato de sodio preparado como se describe arriba en
el Ejemplo 2 se siembran con 1,25 partes en volumen de la
solución madre de cristales de siembra de zeolita A dilui-
da descrita arriba en el Ejemplo 1 (que contiene 0,148 g
de cristales de siembra de zeolita A en 10 ml de solución).
10 La temperatura del gel de aluminosilicato de sodio se ele-
va luego a 100°C y se mantiene a dicha temperatura duran-
te 1 hora, en cuyo momento se aprecia que la cristaliza-
ción ha sido completa. Se filtra entonces la suspensión,
se lava con agua destilada, se resuspende con 600 partes
15 en volumen de agua destilada, se filtra de nuevo y se la-
va nuevamente con agua. La torta de filtración se seca a
100°C, se pasa con ayuda de una brocha a través de un ta-
miz de 595 micras de abertura y luego a través de uno de
177 micras, y finalmente se hace pasar por un molino Wiley
20 provisto de un tamiz de 177 micras.

El análisis del producto arrojó 99% de zeolita
A, 1% de zeolita C, y 0% de gel por difracción de rayos X.

25 El contenido de humedad, tanto libre como combi-
nada, de este producto de zeolita se determina por calen-
tamiento de la muestra durante 1 hora a una temperatura
de 800°C. En estas condiciones, la volatilización de to-
da la humedad es completa. El producto contiene 18,4% de
agua.

30 El pH de una suspensión al 1% del producto de
este Ejemplo (anhidro) es 10,6.

1 El tamaño medio del cristal individual de este
producto de zeolita se determina con un clasificador de
tamaños Fisher para partículas tan pequeñas que no pueden
separarse por tamizado (Catálogo Fisher, Nº 14-311). Es-
5 te dispositivo utiliza un principio de permeabilidad al
aire para medir el tamaño medio de partícula en el inter-
valo de 0,2 a 50 micras. Un caudal de aire seco regulado
cuidadosamente se hace pasar a través de una muestra uni-
formemente compactada. El caudal, indicado por el nivel
10 de líquido en un manómetro, es función del tamaño de par-
tícula de la muestra. El tamaño medio de partícula se lee
directamente a partir de la curva apropiada en un gráfico
suministrado como parte del clasificador de tamaños sub-ta-
miz arriba indicado. El tamaño medio de los cristales in-
15 dividuales del producto de este Ejemplo es 4,7 micras.

El límite de tamaños de partícula de este pro-
ducto de zeolita se determina por una técnica microscópi-
ca en la que el polvo base se suspende en agua, se coloca
sobre una platina de microscopio, equipada con un retícu-
20 lo de ocular calibrado, y se examina individualmente para
una estimación del tamaño de partícula media en peso y ob-
servación del tamaño máximo de partícula presente. Como
la zeolita de tipo A es una forma de cristal cúbico, sola-
mente interesa una dimensión. Las partículas de zeolita
25 preparadas como se describe arriba en este Ejemplo son to-
das ellas de tamaño inferior a 10 micras.

El producto de zeolita de este Ejemplo tiene una
capacidad de cambio de calcio de 277 miligramos de CaCO_3
por gramo anhidro de zeolita A determinada por reacción
30 de la muestra con un exceso de ion calcio, separación de

1 los sólidos y determinación del exceso de ion calcio re-
manente. El exceso de ion calcio se determina después
de filtrar la suspensión de cambio de zeolita-calcio por
valoración con ácido etilendiamintetraacético normaliza-
5 do.

El álcali libre de este producto de zeolita se
determina por valoración con HCl 0,1 normal tipo a dos
puntos finales de indicador. El primer punto final, de
la fenolftaleína, es una medida del contenido de sosa cáu-
10 tica (NaOH) y de la mitad del contenido de carbonato de
sodio. El segundo punto final, del anaranjado de metilo,
es una medida de la otra mitad del contenido de carbonato
de sodio. Este producto de zeolita contiene 0,63% de ál-
cali libre (calculado como Na₂O).

15 Ejemplo 4

Un gel de aluminosilicato de sodio que tiene la
composición anhidra 50% Na₂O, 19% Al₂O₃, y 31% SiO₂ (de-
designado por el punto A en la Figura 1) y que contiene 93
por ciento en moles de agua se prepara como se describe en
20 el Ejemplo 2 anterior. Una solución al 50% de hidróxido
de sodio (123,7 g) se calienta casi hasta el punto de ebu-
llición y se añaden, con agitación, 56,3 g de Al₂O₃.3H₂O.
Se continúa el calentamiento hasta que se han disuelto to-
talmente los sólidos. A la solución de aluminato así ob-
25 tenida se añaden luego 253,3 ml de agua destilada a 99°C.
Esta solución diluida se vierte en un Mezclador Waring
precalentado. Se pone en marcha el mezclador, y se añaden
rápidamente 123,3 g de solución de silicato de sodio
de Calidad N (37,6%). Se forma inmediatamente un gel co-
30 mo resultado del mezclado, y se continúa dicho mezclado

1 durante aproximadamente 2 minutos.

5 Se añaden a 50 gramos de este gel de aluminosilicato de sodio 0,3 ml de la solución madre de cristales de siembra de zeolita A diluida 30:1 (que contienen 0,0044 g de cristales de siembra de zeolita A). El gel se agita y se envejece luego durante 45 minutos. Los cristales de zeolita A tienen un tamaño uniforme de 2,5 micras y no están agregados. El análisis del producto arroja 97% de zeolita A y 1,7% de zeolita C.

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de cristales de zeolita A, que son uniformes y de tamaño menor de diez micras, caracterizado por las etapas de: (a) preparar cristales de siembra de zeolita A por pulverización de cristales de zeolita A hasta que se han obtenido cristales de siembra menores que aproximadamente 0,5 micras y se han fragmentado cualesquiera cristales en racimo que puedan estar presentes; (b) preparar un gel de silicato de aluminio y sodio que contiene, sobre base anhidra, de 26 a 62 por ciento en moles de óxido de sodio, de 10 a 37 por ciento en moles de óxido de aluminio, y de 24 a 50 por ciento en moles de dióxido de silicio, estando dicho gel exento de partículas que pudieran servir como puntos de formación de núcleos para la cristalización; (c) distribuir uniformemente a través de dicho gel una cantidad predeterminada de los cristales de siembra de zeolita A pulverizados, siendo la cantidad tal que dicho gel queda agotado y el crecimiento de los cristales está terminado cuando dichos cristales de siembra han crecido hasta alcanzar el tamaño deseado; (d) mantener dicho gel a una temperatura superior a aproximadamente 70°C hasta que la cristalización del gel es esencialmente completa; y (e) separar los cristales de zeolita A así formados de

23019

1 la mezcla de reacción.

5 2a.- El procedimiento de la reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que al menos el 90 por ciento en peso de los cristales de siembra de zeolita A pulverizados tienen un tamaño menor que aproximadamente 3 micras.

10 3a.- El procedimiento de la reivindicación 1a o 2a, caracterizado por el hecho de que el gel de silicato de aluminio y sodio contiene sobre base anhidra, de 36 a 48 por ciento en moles de óxido de sodio, de 16 a 24 por ciento en moles de óxido de aluminio y de 35 a 42 por ciento en moles de dióxido de silicio.

15 4a.- El procedimiento de la reivindicación 3a, caracterizado por el hecho de que dicho gel de silicato de aluminio y sodio tiene la composición anhidra 42,6 por ciento en moles de Na_2O , 21 por ciento en moles de Al_2O_3 , y 36,4 por ciento en moles de SiO_2 .

20 5a.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a, caracterizado por el hecho de que el número de dichos cristales de siembra de zeolita A distribuidos a través de dicho gel es aproximadamente igual al número de cristales de zeolita A formados.

25 6a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CRISTALES DE ZEOLITA A".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

1 tecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

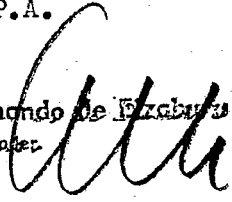
Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 31.ENE.1979

P.A.

Fernando de Ezeiza
Por Poder



JAC

23019

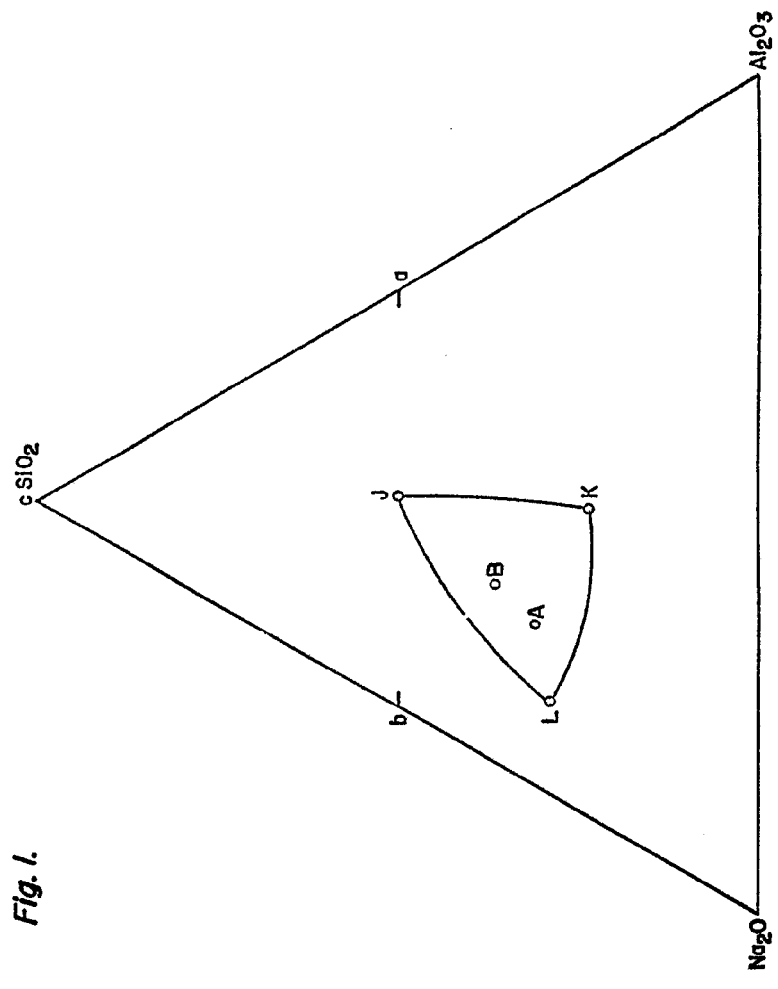
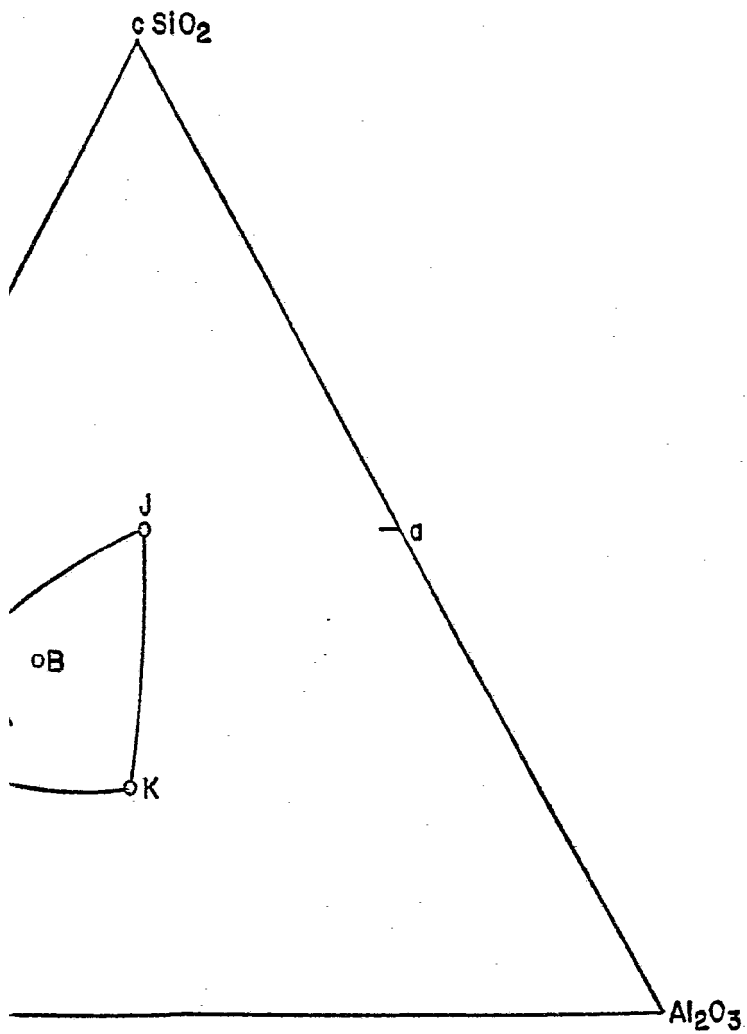


Fig. 1.



Fernando de Izaburo
Poder

Fig. 2.

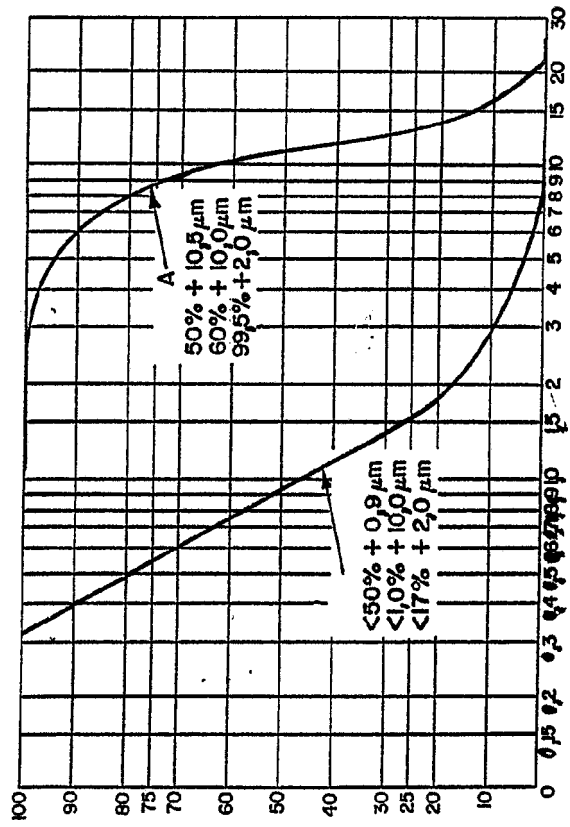
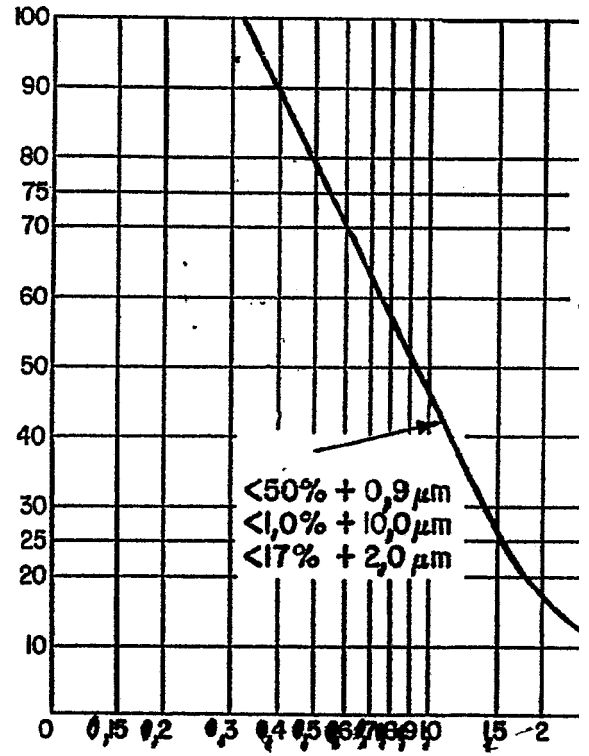
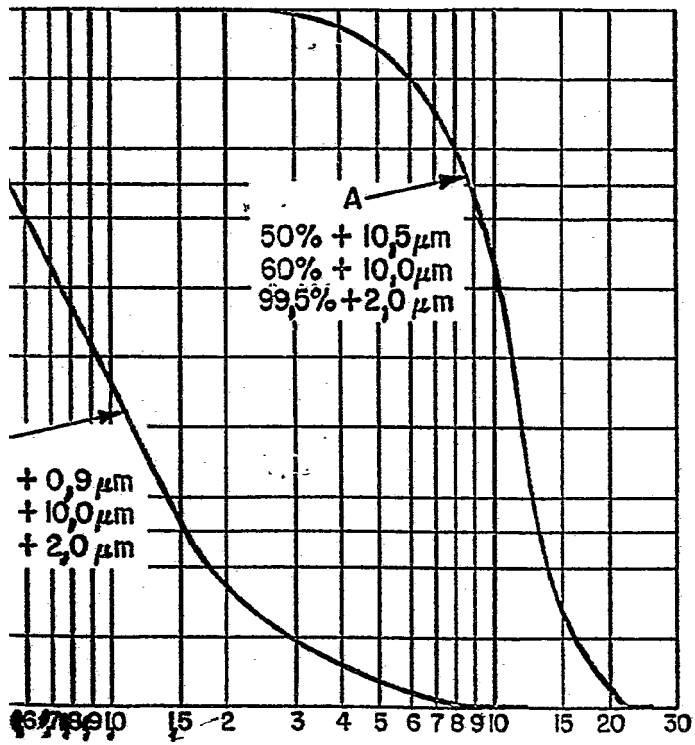



Fig. 2






 Fernando de Albuquerque