



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: **ES 2 068 743**

⑫ Número de solicitud: 9300274

⑬ Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 39/14

⑭

## PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **11.02.93**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.95**

Fecha de concesión: **26.09.95**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.95**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.11.95**

⑲ Titular/es: **Asociacion de Investigación de  
las Industrias Cerámicas A.I.C.E.  
Campus Universitario  
Ctra. de Borriol Km. 0,7  
12004 Castellón, ES**

⑳ Inventor/es: **Orts Tari, María José;  
Moreno Berto, Arnaldo;  
Feliu Mingarro, Carlos y  
Sánchez Vilches, Enrique**

㉑ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

㉒ Título: **Procedimiento de obtención de zeolita A.**

㉓ Resumen:

Procedimiento de obtención de zeolita A.  
Comprende: (a) tratamiento térmico a 700-900°C durante unos 30 minutos del catalizador utilizado en los procesos de craqueo catalítico; (b) molturación del producto resultante para obtener partículas con un tamaño inferior a 20 µm; (c) tratamiento del producto molido con una disolución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura de 85-90°C durante unos 70 minutos; y (d) filtrado y secado del producto resultante.

La zeolita A así obtenida tiene aplicación en la formulación de detergentes como intercambiador iónico no contaminante del medio ambiente.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

### Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la obtención de zeolita A y, de modo más específico, se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de zeolita A en el que se utiliza por primera vez, como producto de partida, el catalizador utilizado en las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) procedente de una refinería de petróleo. Ello permite reciclar y aprovechar un subproducto industrial, de bajo coste y escasas aplicaciones, transformándolo en un producto que no perjudica el medio ambiente y que tiene un importante valor añadido.

### Estado de la técnica anterior a la invención

Se conocen diversos procedimientos mediante los que se puede sintetizar zeolita A. En todos ellos, los materiales reactivos de partida son geles recientemente coprecipitados o sólidos amorfos; la síntesis se realiza en un medio de pH elevado, que se consigue mediante la disolución de un hidróxido de un metal alcalino u otra base fuerte, incluidos los hidróxidos de tetralquilammonio; el proceso químico se desarrolla a baja temperatura y en condiciones hidrotermales; se trata de conseguir un elevado grado de sobresaturación de los componentes del gel para que se produzca la nucleación de un gran número de cristales.

El proceso más habitual de obtención de zeolitas es el denominado hidrogel. Comienza con la preparación de los componentes básicos: formas reactivas de la sílice y la alúmina, soluciones básicas y, en algunos casos, una fuente de núcleos. Los reactivos más comunes son metasilicato sódico o sílice coloidal (como fuente de silicio), aluminato sódico, alúmina coloidal o alúmina trihidrato (como fuente de aluminio) y soluciones de hidróxido sódico o potásico. El metacaolín también se utiliza como fuente de silicio y aluminio simultáneamente.

En el proceso hidrogel, los reactivos pueden ser añadidos y mezclados simultáneamente, en forma secuencial o según una amplia variedad de homogeneizadores en línea. En algunos casos, la forma o la secuencia de la adición de reactivos puede afectar a la estructura del gel resultante y, por tanto, a la velocidad de la reacción de cristalización e, incluso, a la naturaleza del producto final, incluyendo en esta última el tamaño y forma de los cristales y el tipo y la cantidad de impurezas. Los reactores empleados son muy variados y van desde tanques abiertos hasta autoclaves de alta presión; dichos reactores suelen trabajar bajo una de las siguientes condiciones:

- i)  $T = 90-100^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1 \text{ atm.}$ ,  $\text{pH}>10$
- ii)  $T = 140 - 180^{\circ}\text{C}$ ,  $p=5-10 \text{ atm.}$ ,  $\text{pH}>10$
- iii)  $T = 100-180^{\circ}\text{C}$ , presión de vapor de agua y amina,  $\text{pH}>10$

La metaestabilidad de las cristalizaciones y la tendencia a que la etapa de nucleación controle la velocidad global del proceso, provoca la aparición de impurezas de forma imprevisible.

Tras el período de reacción que conduce al producto deseado, es necesario detener la reacción

para que tenga lugar una cristalización secuencial de las fases más estables. Esto se consigue, bien por dilución, reduciendo la temperatura a menos de  $50^{\circ}\text{C}$ , y posterior filtrado, o bien por eliminación inmediata de las aguas madres mediante filtrado o centrifugado. El producto que se separa de las aguas madres por filtración (normalmente se utilizan filtros de banda continua, de tambor giratorio o filtros-prensa), se lava luego con agua para eliminar los reactivos en exceso y, finalmente, se seca para eliminar la humedad residual, quedando listo para su uso.

Las aguas madres que contienen el exceso de base y de silicio (el aluminio generalmente se convierte totalmente en producto), se neutralizan primero con ácido y, posteriormente, se filtran para eliminar la sílice precipitada. El reciclado directo de las aguas madres sin este procesamiento previo conduce frecuentemente a la formación de impurezas.

Como ilustrativas de este tipo de procesos, con modificaciones más o menos sustanciales encaminados todos ellos a obtener un producto final de mejores y más uniformes características, pueden citarse las patentes españolas números 355.267, 356.625, 357.989, 377.291, 377.302, 400.961, 402.639, 402.801, 427.790, 430.419, 441.177, 450.100, 472.183, 476.488, 486.617, 461.523 y 491.428.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de zeolita A.

La innovación industrial más destacable que aporta la presente invención frente a los procedimientos empleados hasta la fecha estriba en el producto de partida empleado.

Dicho producto de partida es concretamente el catalizador utilizado en las unidades de craqueo catalítico fluidizado (Fluidized catalyst cracking o FCC) de una refinería de petróleo como fuente de silicio y aluminio para la síntesis de zeolita A.

El referido catalizador, como es sabido, presenta una composición química que, en forma de óxidos, está constituida aproximadamente por un 48% de  $\text{SiO}_2$ , un 45% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un 2% de  $\text{TiO}_2$  y pequeñas cantidades de óxidos de metales de transmisión y lantánidos como V, La, Pr, Cu, Re, etc. El material consiste en gránulos, aproximadamente esféricos, huecos, y de superficie lisa, cuyo diámetro se encuentra mayoritariamente comprendido entre 40 y  $100 \mu\text{m}$ . La superficie específica de este material es de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Con el procedimiento propuesto por la presente invención se consigue la gran ventaja industrial de reciclar un subproducto industrial, de bajo coste y escasas aplicaciones, como es el referido catalizador convirtiéndolo en un producto que no perjudica el medio ambiente y que tiene un importante valor añadido, como es la zeolita A de gran importancia en la formulación de detergentes.

El procedimiento de obtención de zeolita A de la presente invención se caracteriza porque comprende la siguientes operaciones:

- a) someter a un tratamiento térmico el catalizador utilizado en el proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) tal y como sale

de dicho proceso y con las siguiente composición en forma de óxidos:

SiO <sub>2</sub>	≈ 48%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 45%	5
TiO <sub>2</sub>	≈ 2%	
CaO	< 0.1%	
MgO	< 0.1%	
Na <sub>2</sub> O	< 0.5%	10
K <sub>2</sub> O	< 0.1%	
NiO	< 0.1%	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.5%	
La, Pr, Cu, Re	< 0.05%	15
Pérdida por calcinación	≈ 2%	

hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre  $\approx 700$  y  $900^{\circ}\text{C}$  la cual se mantiene durante 30 minutos aproximadamente;

- b) someter el producto resultante a un proceso de molturación de tal modo que la totalidad de partículas del catalizador tratado térmicamente adquieran un tamaño inferior a  $20\ \mu\text{m}$ ;
- c) someter a un proceso de ataque químico el producto resultante de la etapa (b) con una disolución acuosa de hidróxido sódico, a una temperatura comprendida entre  $85$  y  $90^{\circ}\text{C}$ , durante unos 70 minutos aproximadamente, debiendo mantenerse durante toda la reacción una concentración de la disolución de hidróxido sódico de  $3,6\text{-}4\ \text{Kmol/m}^3$  aproximadamente, una relación masa de sólido tratado/volumen de disolución básica de aproximadamente  $130\ \text{Kg/m}^3$  y la mezcla debe estar perfectamente agitada y contenida en un reactor herméticamente cerrado;
- d) filtrar la suspensión resultante de la etapa (c) y secar el producto sólido obtenido.

Normalmente, esta etapa final de secado se efectúa en una estufa a unos  $120^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas aproximadamente.

El producto final obtenido es un sólido que consta de un 5-10% (en peso) de material amorfo y de un 95-90% (en peso) de zeolita 4A sódica.

La zeolita 4A obtenida mediante este procedimiento está formada por cristales de geometría cúbica, con un tamaño medio de arista de  $2\ \mu\text{m}$ , por lo que es un material fácilmente dispersable y con poca tendencia a sedimentar. Asimismo, presenta una capacidad de intercambio iónico similar a la zeolita 4A químicamente pura y que se manifiesta por su poder de ablandamiento de las aguas duras, eliminando los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y liberando el catión  $\text{Na}^{+}$ . Finalmente, cabe destacar que presenta un alto grado de blancura. Estas tres propiedades de la zeolita 4A, obtenida mediante el procedimiento aquí indicado, hacen posible su utilización en la formulación de detergentes, actuando como intercambiador iónico y teniendo en cuenta que se trata de un material no contaminante.

#### Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo no limitativo de su alcance.

#### Ejemplo

En primer lugar el catalizador se somete a un tratamiento térmico, que consiste en calentar rápidamente la muestra hasta  $800^{\circ}\text{C}$ , mantener dicha temperatura constante durante un período de 30 minutos y enfriar a continuación hasta la temperatura ambiente.

A continuación, el catalizador tratado térmicamente se moltura, por vía húmeda (utilizando agua o acetona) en un molino de bolas alúmina, o en cualquier otro molino, hasta conseguir que todas las partículas del sólido tengan un diámetro inferior a las  $20\ \mu\text{m}$ . Si la molturación se realiza vía húmeda, la suspensión resultante se seca.

Seguidamente se prepara una solución acuosa de NaOH de concentración  $3.8\ \text{kmol/m}^3$ , se introduce en un reactor discontinuo de mezcla completa y se calienta hasta  $90^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente se añade el catalizador, previamente tratado térmicamente y molturado, manteniendo una relación masa de catalizador/volumen de solución de NaOH de  $127\ \text{kg/m}^3$ . Se produce de esta forma una reacción sólido-líquido que se debe prolongar durante 70 minutos. La velocidad de giro del agitador del reactor debe ser superior a 1000 rpm.

Transcurrida la reacción se filtra la suspensión resultante para separar el producto sólido de la solución final. La muestra sólida obtenida se seca a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de zeolita A, **caracterizado** porque comprende las siguientes operaciones:

- a) someter a un tratamiento térmico el catalizador utilizado en el proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) tal y como sale de dicho proceso y con la siguiente composición en forma de óxidos:

SiO <sub>2</sub>	≈ 48%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 45%
TiO <sub>2</sub>	≈ 2%
CaO	< 0.1%
MgO	< 0.1%
Na <sub>2</sub> O	< 0.5%
K <sub>2</sub> O	< 0.1%
NiO	< 0.1%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.5%
La, Pr, Cu, Re	< 0.05%
Pérdida por calcinación	≈ 2%

hasta alcanzar una temperatura máxima

comprendida entre 700 y 900°C la cual se mantiene durante 30 minutos aproximadamente;

- b) someter el producto resultante a un proceso de molturación de tal modo que la totalidad de partículas del catalizador tratado térmicamente adquieran un tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ ;
- c) someter a un proceso de ataque químico el producto resultante de la etapa (b) con una disolución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura comprendida entre 85 y 90°C, durante unos 70 minutos aproximadamente, debiendo mantenerse durante toda la reacción una concentración de la disolución de hidróxido sódico de 3,6-4 Kmol/m<sup>3</sup> aproximadamente, una relación masa de sólido tratado/volumen de disolución básica de aproximadamente 130 Kg/m<sup>3</sup> y la mezcla debe estar perfectamente agitada y contenida en un reactor herméticamente cerrado;
- d) filtrar la suspensión resultante de la etapa (c) y secar el producto sólido así obtenido.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 068 743  
⑫ N.º solicitud: 9300274  
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 11.02.93  
⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 39/14

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-A-8506543 (SOCIETE INTERNATIONALE DE PUBLICITE ET D'AGENCES COMMERCIALES) * Reivindicaciones 1 y 2 *	1
A	EP-A-451112 (ILVA, S.p.a.) * Todo el documento *	1
A	EP-A-490011 (FORET, S.A.) * Todo el documento *	1

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
30.01.95

Examinador  
C. Cavada Ipiña

Página  
1/1