



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 161 109**

⑫ Número de solicitud: 009801123

⑬ Int. Cl.⁷: C01B 39/16
C23F 1/46

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑭ Fecha de presentación: **29.05.1998**

⑮ Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2001**

Fecha de concesión: **09.05.2002**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2002**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.06.2002

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Complutense de Madrid y
Universidad Politécnica de Madrid**

⑳ Inventor/es: **Dufour Andía, J.;
García Carcedo, F.;
La Iglesia Fernández, A.;
Hernández Fernández, A. y
González García, M^a V.**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento optimizado para la obtención de zeolitas a partir de lejías residuales de la industria de anodización y extrusión, utilizables en la formulación de detergentes.**

㉓ Resumen:

Procedimiento optimizado para la obtención de zeolitas a partir de lejías residuales de la industria de anodización y extrusión, utilizables en la formulación de detergentes.

La presente invención contempla la utilización como materia prima de las lejías de decapado *previamente filtradas* las cuales se mezclan con agua, sosa cáustica y silicato soluble o, preferiblemente, sílice amorfa, para obtener las siguientes proporciones: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2.1; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 1.3; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 34. A continuación se siguen las etapas convencionales de: Formación del gel (nucleación); envejecimiento (maduración); crecimiento de los cristales y separación del producto sólido. Debido a la presencia en las lejías de decapado de compuestos orgánicos en suspensión procedentes de la descomposición de los gluconatos utilizados para alargar el periodo operativo del baño así como a la posible precipitación de gibbsita, *la primera etapa de formación del gel debe ir precedida de otra etapa de filtración*, fundamental para la correcta ejecución del proceso y que, como tal, se reivindica. Las condiciones óptimas operativas son las siguientes: Temperatura de formación del gel 70°C; temperatura de crecimiento de los cristales: 80°C; tiempo de formación del gel: 3 h; tiempo de crecimiento de los cristales: 3 h.

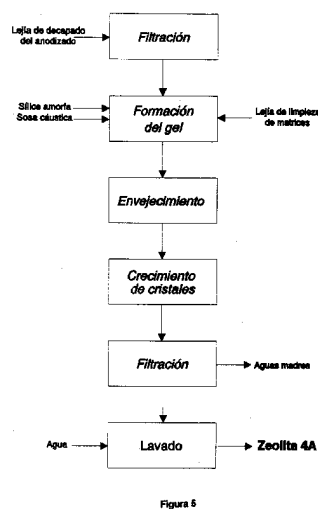


Figura 5

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 161 109 B1

DESCRIPCION

Procedimiento optimizado para la obtención de zeolitas a partir de lejías residuales de la industria de anodización y extrusión, utilizables en la formulación de detergentes.

Campo de la técnica

- Zeolitas
- Detergentes tensoactivos no jabonosos
- Soluciones de decapado en el anodizado de aluminio

Introducción

Las fuentes más importantes de contaminación en la industria del aluminio son los baños alcalinos para la limpieza de superficies como preparación de las piezas para el anodizado (decapado) y para la eliminación del aluminio residual retenido en las matrices de extrusión empleado en la fabricación de perfiles. En la actualidad se producen en Europa más de 10.000 m³/año de estos efluentes.

Para el tratamiento de estas lejías residuales se utilizan dos métodos clásicos:

- a) Precipitación del aluminio en forma de gibbsita o como sales alcalinas y posterior vertido controlado
- b) Incorporación de estos baños agotados en el sistema de tratamiento de aguas de las plantas, eliminando los contaminantes en forma de lodos de composición compleja debido a la neutralización con las corrientes ácidas procedentes de las operaciones de anodizado y lavado.

El objetivo de esta patente es proponer la optimización de un proceso alternativo que permite obtener zeolita 4A a partir de dichos baños agotados.

Por su alta capacidad de eliminación de la dureza del agua, estas zeolitas se utilizan en la formulación de detergentes exentos de polifosfatos, evitando los conocidos problemas ambientales de eutrofización provocados por estos últimos compuestos.

Estado de la técnica

Sobre la obtención de zeolitas en general y en particular de zeolitas 4A a las que se refiere la presente invención, existe una bibliografía sumamente extensa. De ella, y refiriéndonos exclusivamente a los documentos de patentes española hemos seleccionado las siguientes:

- P0498553 *Procedimiento de obtención de una zeolita de tipo A* (16/1/81 PRIO: FR8001188001046) de Rhone-Poulenc Industries.

Procedimiento para obtener directamente una zeolita del tipo A de relación molar SiO₂/Al₂O₃ superior a 1,85. Consistente en realizar primeramente un medio homogéneo de soluciones de silicato y aluminato antes de la formación de/ gel y luego gelificar el medio, con el fin de hacerlo evolucionar hasta formación de cristalitos, y separar dichos cristalitos. El medio inicial comprende la siguiente mezcla, en relaciones molares: Na₂O/SiO₂, de 1,05 a 1,50; SiO₂/Al₂O₃, de 2 a 2,25 y H₂O/Na₂O, de 20 a 40. El procedimiento puede aplicarse de manera continua o discontinua.

- P0531359 *Procedimiento de fabricación de zeolitas* (6/4/84 PRIO: LU8304118384743) de Societé Internationale de Publicité et d'Agences.

Utiliza escoria de alto horno de la que obtiene un gel silicatado que alcaliniza con sosa y mezcla con un aluminato sódico procedente del *tratamiento superficial de aluminio*. La proporción SiO₂/Al₂O₃ debe estar comprendida entre 60 y 1,2.

- P0536089 *Un procedimiento de obtención de una zeolita* (20/9/84 PRIO: FR8309218314985) de Rhone-Poulenc Chimie de Base.

Se realiza por alimentación de modo continuo de una solución acuosa de silicato de sodio y una solución acuosa de aluminato de sodio. Las soluciones de aluminato y de silicato son alimentadas a un reactor no agitado, de modo que el tiempo de mezcla es inferior al tiempo de gelificación. Igualmente se puede realizar una transferencia de calor por medio de un eyector de vapor, situado a la salida del reactor tubular. Se aplica, en particular, a la síntesis de las zeolitas A.

- E94309545 *Un proceso para la producción de zeolitas* (20/12/94 PRIO: IL94010594108272) de Super Industry Ltd.

Obtiene zeolita ZSM-5 mezclando sílice, alúmina una base inorgánica y un templador, ajustando el pH entre 10,7 y 11,7. Calienta la mezcla y los cristales obtenidos los separa, seca y calcina.

- P9003200 *Procedimiento de obtención de zeolita 4A* (14/1290) de Foret, S.A.

Obtiene zeolita 4A, de un tamaño óptimo para su utilización en detergentes para absorber el calcio, mediante la cristalización de un gel amorfo de silicoaluminato obtenido por reacción de una solución alcalina de SiO_2 (relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre 2,0 y 3,5) y una de Al_2O_3 en un gelificador Venturi con turbulencia helicoidal

- E91402923 *Proceso de preparación de zeolita 4A cristalizada* (31/10/91 PRIO: FR9011099013904) de Enichem Augusta Industriale S.R.L.

Se describe un proceso de preparación en continuo de zeolita 4A cristalizada por mezcla directa en un reactor no agitado de soluciones acuosas de silicato y de aluminato de sodio, cristalización, lavado, filtración y eventualmente secado.

- E90500119 *Un proceso para la obtención de zeolita 4A a partir de bauxita* (14/12/90) de Foret. S.A.

Obtención de un gel para elaborar zeolita 4A para su utilización en detergentes debido a su alta capacidad de retención de calcio, el proceso se basa en la obtención de una solución alcalina de aluminio a partir de la bauxita tratada con sosa al 11-15 %, en un reactor donde se mezcla con otra solución alcalina de SiO_2 para obtener, mediante agitado y cambios de temperatura, un gel que es tratado en un cristalizador; tras el enfriamiento y concentrado de la masa cristalizada esta pasa a una cámara de secado.

Breve descripción de la invención

Se ha visto también que cuando las lejías alcalinas de decapado o extruido se mezclaban con disoluciones de silicato sódico o sílice amorfa precipitada en las proporciones clásicas en la bibliografía [D Breck, *Zeolites Molecular Sieves Structure, Chemistry and Uses*, John Wiley&sons. (1974) Londres] se obtenía un producto con un contenido mayor o menor de zeolita 4A, pero el rendimiento de esta operación dependía fundamentalmente de las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$; así como de la temperatura y tiempo de las etapas de formación del gel y de crecimiento de los cristales.

La presente invención contempla la utilización como materia prima de las lejías de decapado *previamente filtradas* las cuales se mezclan con agua, sosa cáustica y silicato soluble o, preferiblemente, sílice amorfa, para obtener las siguientes proporciones:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2.1

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 1.3

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 34

A continuación se siguen las etapas convencionales de:

Formación del gel (nucleación).

Envejecimiento (maduración).

5

Crecimiento de los cristales.

Separación del producto sólido.

10

aunque, como se ha dicho, debido a la presencia en las lejías de decapado de compuestos orgánicos en suspensión procedentes de la descomposición de los gluconatos utilizados para alargar el período operativo del baño así como a la posible precipitación de gibbsita, *la primera etapa de formación del gel debe ir precedida de otra etapa de filtración*, fundamental para la correcta ejecución del proceso y que, como tal, se reivindica.

15

Las condiciones óptimas operativas son las siguientes:

Temperatura de formación del gel: 70°C.

20

Temperatura de crecimiento de los cristales: 80°C.

Tiempo de formación del gel: 3 h.

25

Tiempo de crecimiento de los cristales: 3 h.

Descripción detallada de la invención

30

En la figura 1 se muestran las curvas de solubilidad del hidróxido amorfo así como la de la *gibbsita* (α -Al(OH)₃), así como la composición de algunas de las lejías residuales de una planta de anodizado, tomadas en distintas fechas. Como puede verse, los puntos obtenidos se encuentran entre las dos rectas que marcan la solubilidad del hidróxido amorfo y el cristalizado (*gibbsita*), lo cual quiere decir que dichas muestras *son inestables* ya que termodinámicamente tienden a precipitar *gibbsita* en forma microcristalina. Que esto es así se ha comprobado en una muestra (la que aparece fuera del rango y se ha marcado con una cruz, +) la cual, después de filtrada, daba la composición del punto marcado con un aspa, x, que ya cae dentro del rango.

35

40

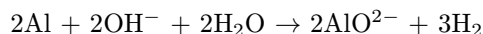
También se ha comprobado que, mediante una filtración de la solución, *inmediatamente antes de proceder a la gelificación*, se eliminaban, junto a la *gibbsita* precipitada, los compuestos orgánicos en suspensión que se añaden a la lejía de decapado, que, de pasar a la zeolita producen la pérdida del grado de blancura exigido por el fabricante de detergentes.

45

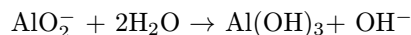
Estas condiciones de trabajo, aplicadas a soluciones *industriales* hacen, como se ha podido comprobar, que las concentraciones óptimas dadas por Breck [obra citada] y reivindicadas posteriormente en la patente española P0498553, puedan aplicarse con éxito a dichas soluciones que pasan así de ser un producto de deshecho a una materia prima *útil*.

El decapado de aluminio tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción:

50



El aluminato formado, en defecto de sosa se hidroliza:



55

dando el hidróxido amorfo [$\Delta G_{25} = -1297,327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Barin, I: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993)] que evoluciona a sus formas cristalinas más estables: α -Al(OH)₃ (*gibbsita*) [$-1313,683 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1977)] o γ -Al(OH)₃ (*bayerita*). La *gibbsita* es la forma más estable a temperatura ambiente [Hem J.D. y Roberson C. E., "Form and Satability od Aluminium Hidroxide Complex in Diluite Solution", *U.S. Geol. Surv., Water-Supply Paper 1827-A*, U.S. Govt. Printing Off., Washinton, D.F. (1967)], ya que la *bayerita* evoluciona a *gibbsita* con una variación de energía libre $\Delta G \cong -3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

60

Estas especies se forman por precipitación a partir de la solución alcalina del aluminato según la ecuación expresada arriba. En el caso del hidróxido amorfo y de la gibbsita se tienen los siguientes valores para ΔG_{50} y la correspondiente constante de equilibrio

5	<u>Especie Precipitada</u>	<u>ΔG_{50}</u>	<u>K_w</u>
	Al(OH) ₃ (amorfo)	10,085	0,02342
	α -Al(OH) ₃ (gibbsita)	-6,202	10,05982

$$10 \quad \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{AlO}^-_2]} = K_x, \quad [\text{AlO}^-_2] = \frac{[\text{OH}^-]}{[K_w]}$$

donde

15 Teniendo en cuenta que $[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{dis})] = 1/2[\text{AlO}_2^-]$ y que $[\text{Na}_2\text{O}(\text{total})] = 1/2\{[\text{OH}^-] + [\text{AlO}_2^-]\}$ se tiene:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{K_w + 1}$$

20 en la figura 1 se da la curva de solubilidad del aluminato, expresado en mol/kg de agua frente a la concentración total de Na₂O, también en mol/kg de agua.

Aunque en el tratado clásico sobre zeolitas de Breck se dan unos límites que esencialmente coinciden con los que se dan en la patente P0498553 de Rhone-Poulenc Industries:

25 Na₂O/SiO₂, de 1,05 a 1,50

SiO₂/Al₂O₃, de 2 a 2,25

30 H₂O/Na₂O, de 20 a 40

Los autores de la presente invención han realizado un estudio experimental con las lejías de decapado de aluminio, *previamente filtradas* y con las lejías de la limpieza de las matrices de extrusión, utilizando sílice amorfa precipitada como fuente de SiO₂. Con objeto de optimizar las condiciones de síntesis, se realizaron ensayos variando la temperatura de formación del gel entre los 60 y 80°C, el tiempo de 35 formación del gel entre 1 y 3 h la temperatura de crecimiento de cristales entre 70 y 80°C y el tiempo de cristalización entre 1 y 8 h, obteniéndose los mejores resultados para:

Temperatura de formación del gel: 70°C

40 Temperatura de crecimiento de los cristales: 80°C

Tiempo de formación del gel: 3 h

45 Tiempo de crecimiento de los cristales: 3 h

Teniendo en cuenta los valores anteriores. se realizaron una serie de experimentos variando las relaciones molares en los siguientes límites:

50 SiO₂/Al₂O₃, de 1,8 a 2,2

Na₂O/SiO₂, de 10 a 15

H₂O/Na₂O, de 34 a 50

55 Estudiando los resultados experimentales mediante un diseño factorial 2³, siendo

X = SiO₂/Al₂O₃

60 Y = Na₂O/SiO₂

Z = H₂O/Na₂O

ES 2 161 109 B1

se obtiene la siguiente ecuación, donde P es el % de zeolita 4A:

$$P = 318,47 + 390,03X + 274,26Y - 8,47Z - 72,50XY + 3,19YZ + 1,39YZ - 102,20X^2 - 68,81Z^2$$

5 Esta ecuación ha sido validada estadísticamente mediante análisis de varianza, estudio de residuos (estadística de Durbin-Watson) y coeficientes de correlación, confirmando su bondad y robustez.

Fijando una de las variables en su valor medio, se obtienen las siguientes ecuaciones:

10 Ecuación (1), para $Z = 42$

$$P = -674,21 + 524,01X + 332,64Y - 72,50XY - 102,20X^2 - 68,81Y^2$$

Ecuación (2), para $Y = 1,25$

15
$$P = -83,16 + 218,40 X - 6,73Z + 3,19XZ - 102,20X^2$$

Ecuación (3), para $X = 2$

$$P = 52,79 + 129,26Y - 2,09Z + 1,39$$

20 En las figuras 2, 3 y 4 se representan las superficies de respuesta y curvas de nivel obtenidas de las ecuaciones (1), (2) y (3), respectivamente.

La figura 2 indica que las condiciones óptimas de síntesis de la zeolita 4A son: $X = 2,1$ e $Y = 1,3$. La figura 3 da también un valor óptimo de $X = 2,1$ y unos valores de Z que varían de 34 a 50. La figura 4
25 confirma un valor óptimo para Y de 1,3, fijando un óptimo de Z de 34. Por tanto las relaciones óptimas de síntesis son

$$X = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,1$$

30
$$Y = \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,3$$

$$Z = \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 34$$

35 Por tanto, la presente invención reivindica la obtención de zeolita 4A a partir de las lejías de decapado de aluminio y matrices de extrusión siguiendo las siguientes etapas (figura 5):

40 Cuando se trabaja con lejías de decapado, la primera etapa del proceso consiste en una previa homogeneización del baño anterior a la toma de muestras. Con el fin de eliminar los compuestos orgánicos procedentes de la degradación de los gluconatos, utilizados para alargar la vida del baño, junto con el hidróxido de aluminio precipitado (gibbsita), se procede al filtrado.

Las *lejías de limpieza de matrices de extrusión* pueden ser directamente utilizadas en la siguiente etapa del proceso.

45 Conservando la lejía a la temperatura de trabajo del baño, se mezcla con cantidades adecuadas de sílice amorfa precipitada, hidróxido sódico y agua. La suspensión se somete a fuerte agitación y a calefacción hasta una temperatura entre 60 y 80°C (preferentemente 70°C), durante un tiempo entre 1 y 3 horas (preferentemente 3 h).

50 Transcurrido este período de tiempo, se suspende la agitación y calefacción y se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente (20 a 30°C); la duración del enfriamiento suele ser de 2 a 3 horas. El reposo necesario para la *maduración* exige un tiempo superior a 12 horas.

55 Tras esta etapa, se plica nuevamente una agitación fuerte como al principio y se calienta el *gel* hasta una temperatura comprendida entre 70 y 80°C (preferentemente 80°C), manteniendo la agitación y la temperatura durante un período que oscila entre 1 y 8 horas (preferentemente 3 h).

60 Finalmente, se filtra el sólido producto y se lava hasta que las aguas de lavado presenten pH cercano a la neutralidad y se seca.

Aplicación de la zeolita obtenida para la formulación de detergentes

Las especificaciones que las zeolitas deben cumplir incluyen una capacidad de cambio de Ca^{2+} que implica una alta pureza del producto y una baja relación Si/Al. En las zeolitas obtenidas esta capacidad de cambio es superior a 2,4 mmol/g También la zeolita usada debe tener una distribución de partículas entre 1 y 10 μm , ya que tamaños menores son retenidos por el tejido durante el lavado y los mayores dan lugar a sedimentación. Finalmente la blancura debe ser lo más alta posible aunque los valores mínimos de blancura no están especificados, se recomienda que este sea superior al 90 %. Estos valores se cumplen en las zeolitas 4A de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de zeolitas 4A a partir de las lejías de decapado de la industria del anodizado del aluminio y limpieza de matrices **caracterizado** por la utilización como materia prima de dichas lejías previamente filtradas las cuales se mezclan con agua, sosa cáustica y silicato soluble o, preferiblemente, sílice amorfa, para obtener las siguientes proporciones:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2.1

10 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 1.3

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 34.

15 y a continuación se siguen las etapas convencionales de: Formación del gel (nucleación); envejecimiento (maduración), crecimiento de los cristales y separación del producto sólido.

2. Procedimiento para la obtención de zeolitas 4A a partir de las lejías de decapado de la industria del anodizado del aluminio y limpieza de matrices, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las condiciones óptimas operativas son las siguientes:

20 Temperatura de formación del gel: 70°C

Temperatura de crecimiento de los cristales 80°C

25 Tiempo de formación del gel: 3 h.

Tiempo de crecimiento de los cristales: 3 h.

30 3. Utilización de las zeolitas 4A obtenidas según reivindicaciones 1 y 2 en la industria de detergentes.

35

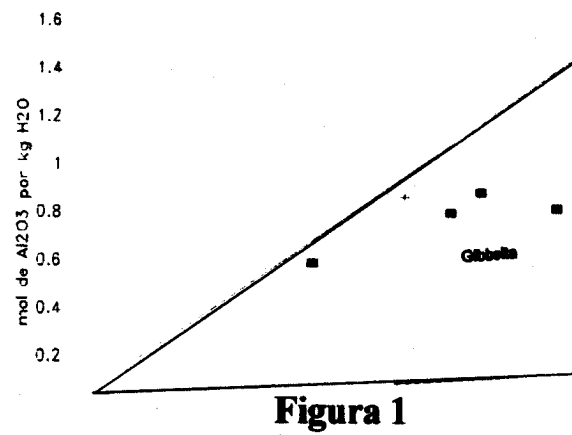
40

45

50

55

60



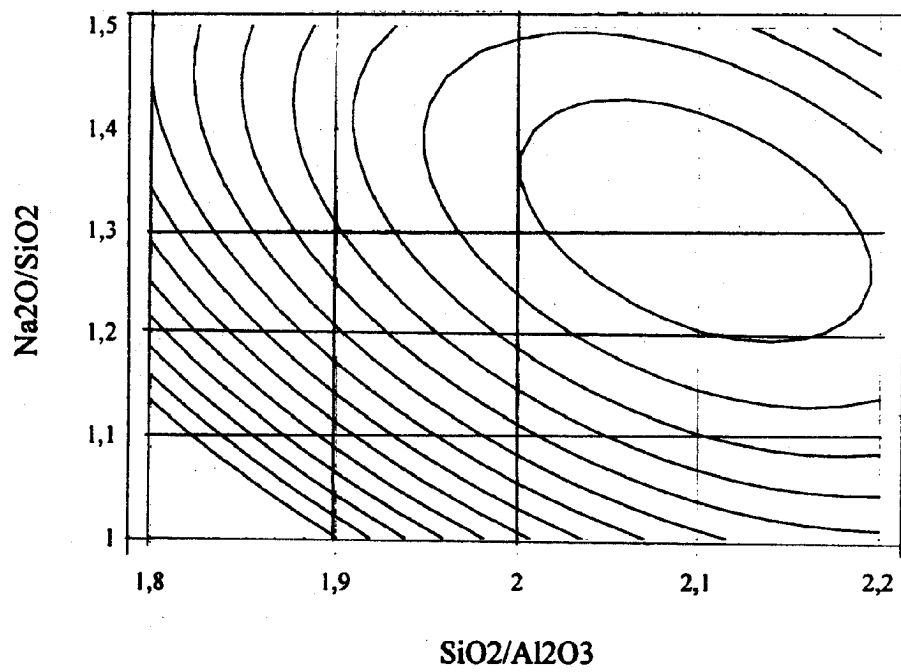
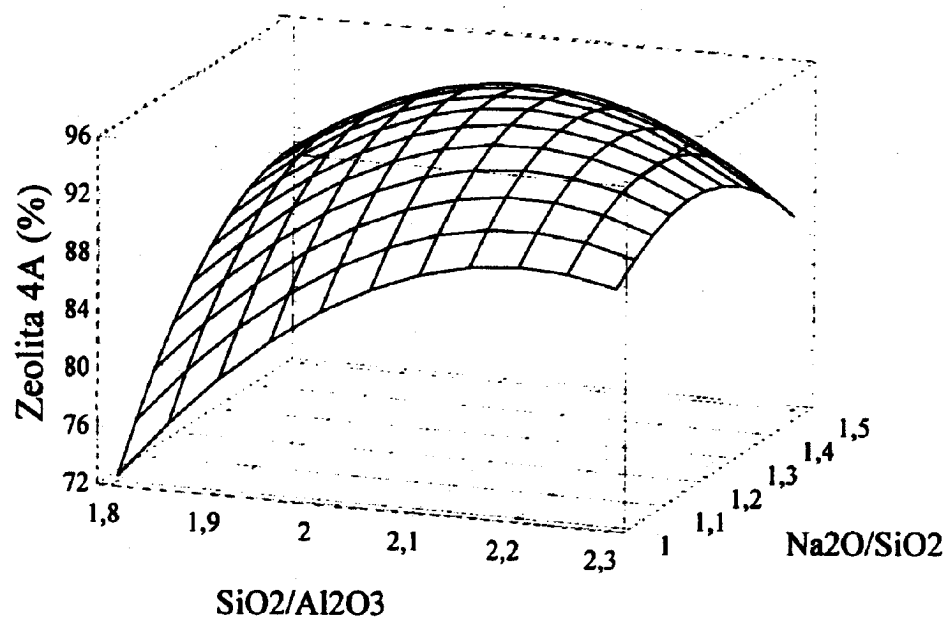


Figura 2

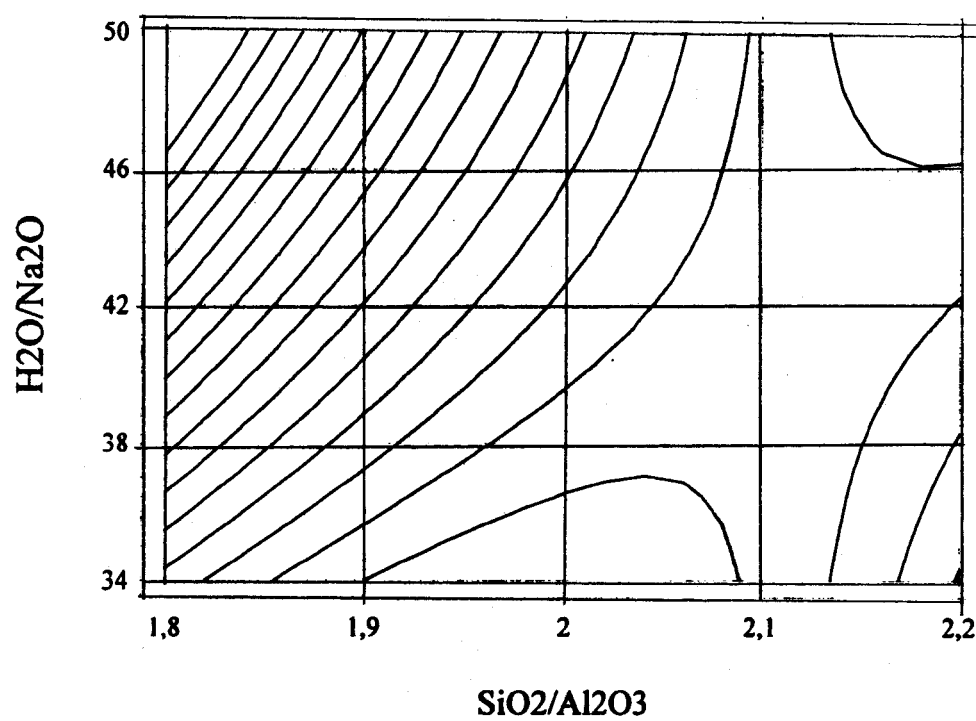
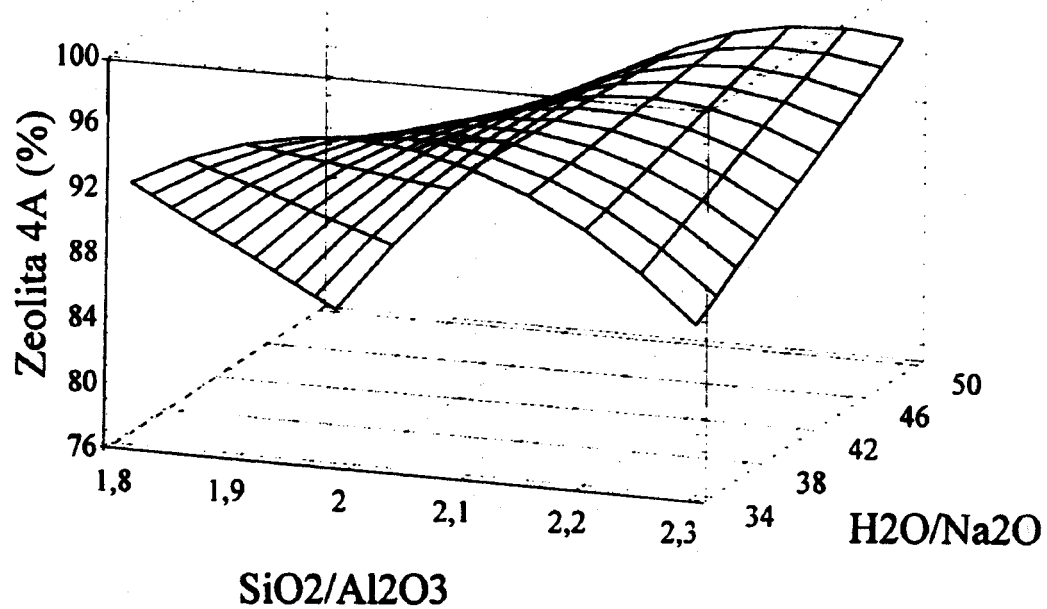


Figura 3

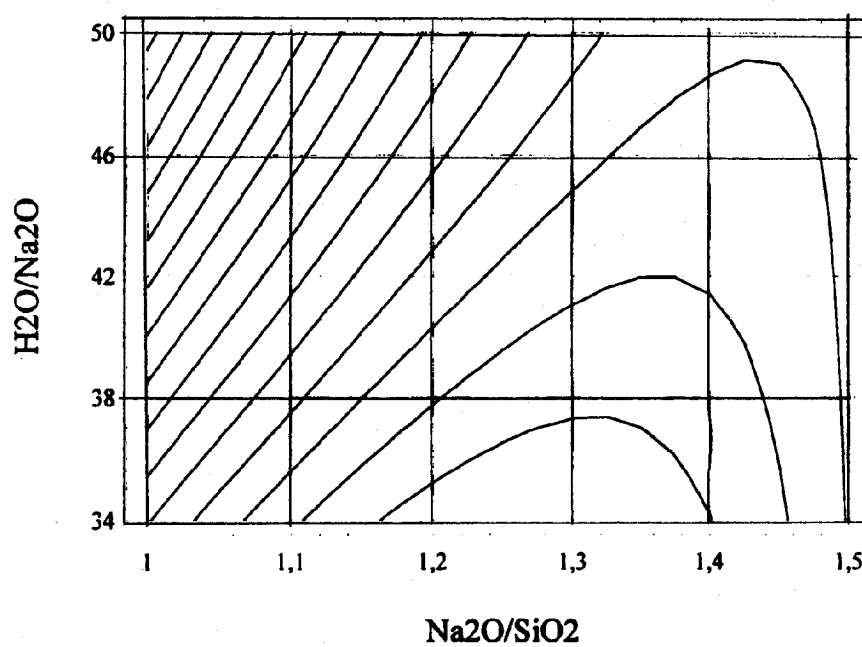
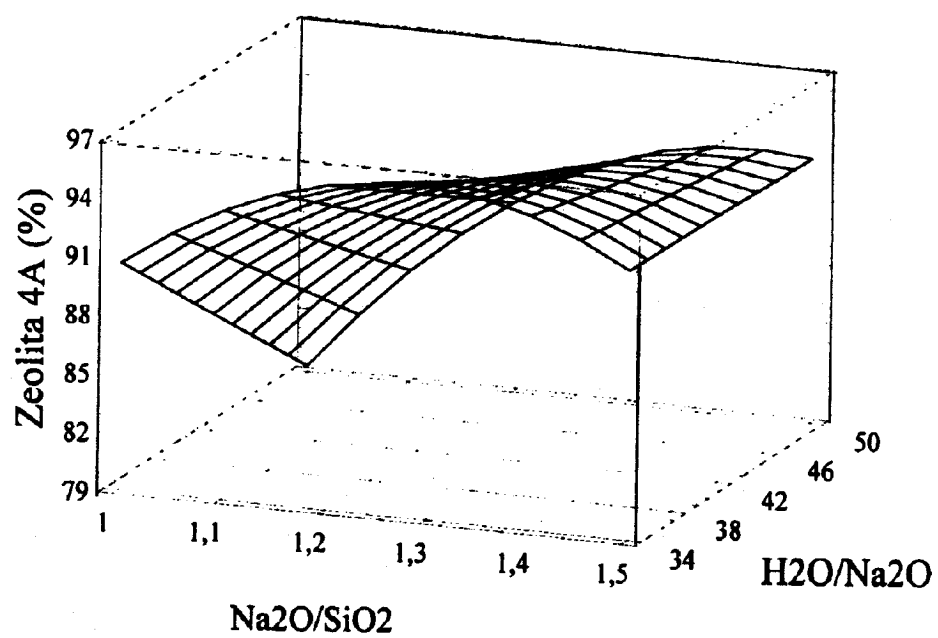
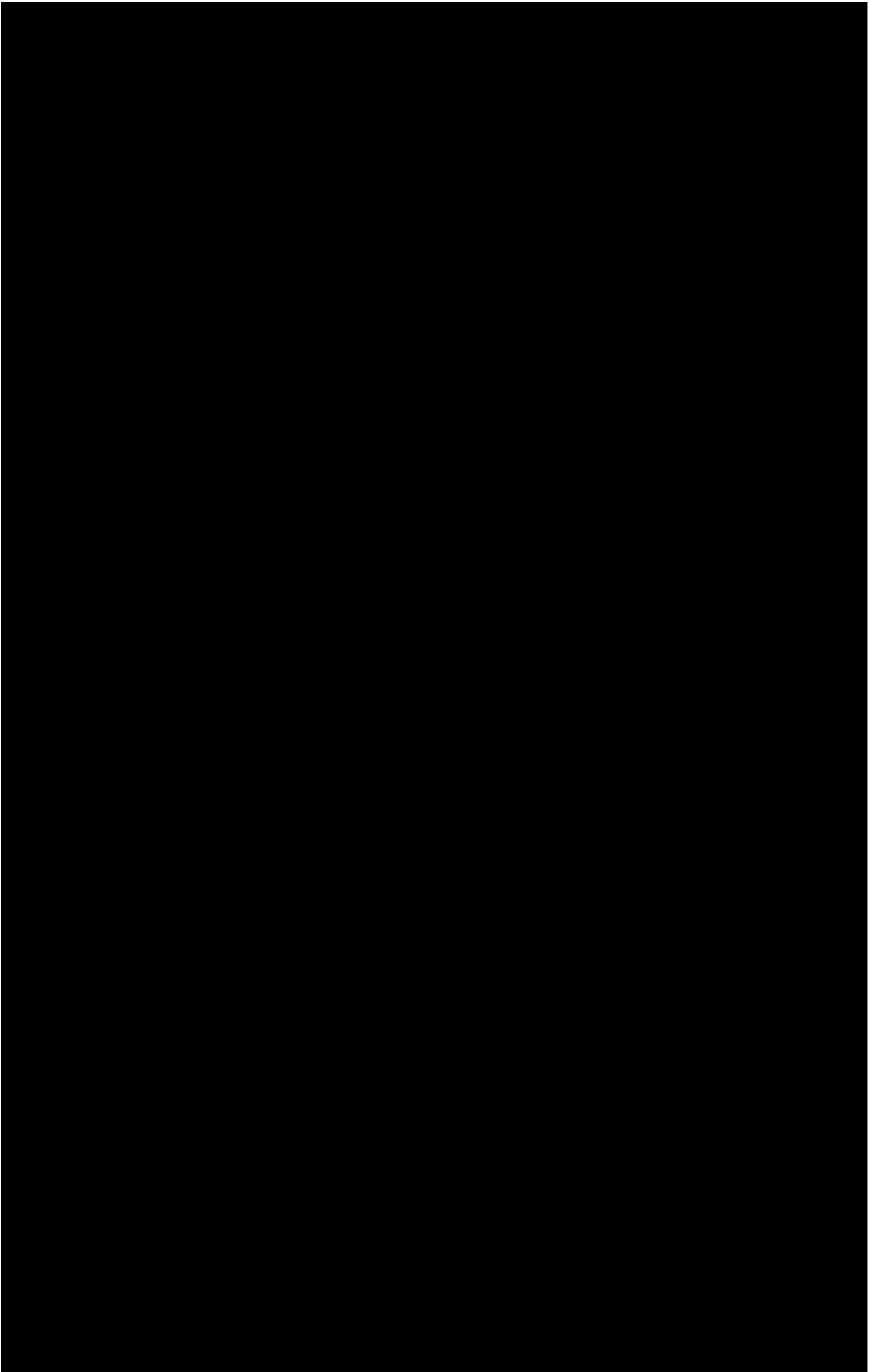


Figura 4

ES 2 161 109 B1





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 161 109
⑫ N.º solicitud: 009801123
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 29.05.1998
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C01B 39/16, C23F 1/46

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	FR 2728886 A1 (SOFTAL) 05.07.1996, página 3, líneas 16-37; página 4, líneas 1-17; página 6, líneas 23-32.	1-3
Y	EP 490011 A1 (FORET, S.A.) 17.06.1992, columna 1, líneas 3-13,53-56; columna 2, líneas 2-12; ejemplo 1.	1-3
Y	ES 8506543 A (SIPAC) 01.08.1985, página 1, líneas 1-16; página 2, líneas 1-24; página 13, líneas 15-21; página 15, líneas 10-24; página 16, líneas 1-4; página 18, líneas 20-23; página 19, líneas 1-2.	1-3
Y	ES 2024361 A6 (FORET, S.A.) 16.02.1992, columna 1, líneas 31-67.	1-3
A	ES 8201105 A (RHONE POULENC INDUSTRIES) 01.12.1981, página 5, líneas 2-23.	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

29.10.2001

Examinador

J. Pérez-Ilzarbe Serrano

Página

1/1