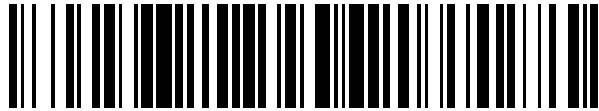


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 350 792**

21 Número de solicitud: 200930260

51 Int. Cl.:
C01B 33/26 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **04.06.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2011**

Fecha de la concesión: **07.11.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **18.11.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
18.11.2011

73 Titular/es:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC) DELEGACION ANDALUCIA
ALFONSO XII 16
41002 SEVILLA, ES**

72 Inventor/es:
**ESCUDERO BELMONTE, ALBERTO;
MANTOVANI, MARCO y
BECERRO NIETO, ANA ISABEL**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO HIDROTÉRMIICO DE OBTENCION DE LA CALSILITA**

57 Resumen:

Procedimiento hidrotérmico de obtención de la calsilita.

La presente invención se refiere a un procedimiento hidrotérmico de obtención de calsilita a partir de productos económicos, en unas condiciones suaves de presión y temperatura que consiguen reducir de una forma importante la duración del proceso.

ES 2 350 792 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento hidrotérmico de obtención de la calsilita.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento sencillo para sintetizar calsilita (KAlSiO_4) pura usando precursores fácilmente disponibles y económicos, caolinita y una disolución de KOH, tras únicamente 12 horas de tratamiento hidrotérmico en condiciones suaves de presión y temperatura.

Estado de la técnica

10 La calsilita, KAlSiO_4 , es un feldspatoide que, al igual que las zeolitas, tiene una estructura cristalina de tetraedros de $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ enlazados. KAlSiO_4 aparece en varias formas polimórficas: calsilita inferior (P6_3 , conocida simplemente como calsilita) que es una variante a temperatura ambiente de tridimita rellena, y la forma de alta temperatura conocida como calsilita superior (P6_3 , mc). Otro polimorfo de alta temperatura es O1- KAlSiO_4 (de simetría ortorrómbica), que
15 tiene una topología cristalina distinta de la tridimita y se transforma en O2- KAlSiO_4 a una temperatura mayor. Se ha descrito otra fase denominada caliofilita (P6_322) con una celda unidad que es un múltiplo de la celda de la calsilita. Finalmente, Minor y col. prepararon un polimorfo metaestable de KAlSiO_4 por intercambio de K^+ del RbAlSiO_4 ortorrómbico; muestra simetría ortorrómbica y una celda unidad compatible con ABW del tipo zeolita; este polimorfo se transforma en el KAlSiO_4 ortorrómbico normal “inferior” a 1100°C .

20 La calsilita se usa como precursor de la leucita, un importante componente en los sistemas de porcelana fusionada con metal (PFM) y de restauración cerámica (Zhang y col., 2007 Mater. Lett., 61, 2978-2981). La propia calsilita fue propuesta, igualmente, como cerámica de elevada expansión térmica para unión a metales (Bogdanovicieni y col., 2008 Mat. Res. Bull. 2008, 43, 2998-3007). Muy recientemente, se ha demostrado que la nanocalsilita muestra una actividad de oxidación del carbono excelente y muy mejorada respecto a la combustión del hollín producido por
25 motores diésel (Kimura y col., 2008 J. Am. Cer. Soc. 130, 12844-12845). Todos estos usos requieren la producción de calsilita de fase única. Igualmente, los estudios sobre el polimorfismo de KAlSiO_4 también exigen la síntesis de fases únicas.

30 Anteriormente, se ha sintetizado la calsilita mediante una variedad de técnicas entre las que se incluyen el intercambio catiónico a partir de nefelina, síntesis en estado sólido a partir de zeolita, caolinita u otros silicatos, procedimientos sol-gel usando TEOS o SiO_2 como fuente de Si y procedimientos hidrotérmicos a partir de moscovita u óxido de silicio como fuente de Si. Muchos de estos procedimientos originan productos secundarios o calsilita poco ordenada. En comparación con otros procedimientos de síntesis, el procedimiento hidrotérmico es económico y conveniente para
35 preparar materiales puros con tamaño de partícula fino a baja temperatura. Sin embargo, los procedimientos hidrotérmicos mencionados anteriormente utilizan presiones elevadas (1000 bares, 10^5 kPa), temperaturas elevadas (de hasta 600°C) y tiempos de reacción prolongados (15 días), con el consiguiente incremento en el coste de producción.

Descripción de la invención

40 La presente invención describe un procedimiento para sintetizar calsilita de fase única con ordenación Si-Al completa, a partir de un precursor fácilmente disponible, la caolinita, en condiciones hidrotérmicas suaves. La fácil disponibilidad de los reactivos y las suaves condiciones hidrotérmicas hacen de este método una forma económica y simple de producir este material.

45 En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de calsilita (KAlSiO_4) que comprende el tratamiento hidrotérmico de caolinita a un pH mayor o igual a 13.7, a una temperatura de entre 250 y 350°C .

Preferiblemente, el procedimiento mencionado anteriormente se realiza a una temperatura e 300°C .

50 Preferiblemente, el procedimiento mencionado anteriormente se realiza en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable.

55 El reactor hidrotérmico consiste en un cilindro de acero inoxidable SS-316 cerrado por uno de sus extremos, en el que se introduce el sólido y el líquido, y tras cerrar con tapón de rosca y anilla de cobre, es capaz de mantener la hermeticidad a la temperatura deseada. La presión que se alcanza en el reactor es la correspondiente a la del vapor de agua a la temperatura empleada, siempre que ésta no supere la temperatura crítica del agua (374°C), en cuyo caso se crearía un fluido supercrítico.

60 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

65

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Diagrama de difracción de rayos X (XRD) de la caolinita inicial (a) y de los productos obtenidos tras tratamiento hidrotérmico de la caolinita en disolución de KOH 0,5M a 300°C durante 1, 3, 6, 9, 12, 24, 48 y 120 horas. F= Zeolita F, C= KAlSiO₄ tipo ABW, A= Anatasa, K= Calsilita.

Figura 2: Micrograffías SEM de (a) partículas en forma de aguja de KAlSiO₄ tipo ABW obtenidas tras 6 horas de tratamiento de la caolinita en disolución de KOH 0,5M a 300°C y (b) partículas hexagonales de calsilita obtenidas tras 12 horas de tratamiento de caolinita en disolución de KOH 0,5M a 300°C.

Figura 3: Anchura a mitad de anchura de la reflexión a 28,6° 2θ medida en los diagramas de XRD de la Fig. 1, frente al tiempo de reacción.

Figura 4: Diagramas de XRD experimental (cruces) y ajustado (línea sólida) del producto obtenido tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,5M durante 120 horas. Se muestra también la curva diferencia.

Figura 5: a y b) Espectros de resonancia magnética nuclear bajo giro en el ángulo mágico (MAS NMR) de ²⁹Si y ²⁷Al, respectivamente, de la calsilita obtenida tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,5M para 6, 9, 12, 24, 48 y 120 horas. Cruces: experimental. Línea sólida: ajuste, c) Anchura a mitad de altura de las señales de MAS NMR de ²⁹Si (círculos) y ²⁷Al (estrellas) frente al tiempo de reacción.

Figura 6: espectros IR del producto de reacción de caolinita sometida a reacción hidrotérmica en una disolución de KOH 0,5M a 300°C durante 1, 3, 6, 9, 12, 24, 48 y 120 horas.

Figura 7: Diagramas de XRD de a) zeolita W obtenida tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,15M a 300°C durante 24 horas; b) el producto de la reacción hidrotérmica de caolinita en una disolución de KOH 0,33 M a 300°C durante 24 horas; todas las reflexiones corresponden a la zeolita W excepto las marcadas con F = zeolita F y k= calsilita y c) calsilita obtenida tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución (KOH 0,33 M + NaOH 0,17 M) a 300°C durante 24 horas.

Figura 8: micrografía TEM de una partícula hexagonal de calsilita y espectro EDX asociado mostrando la ausencia de cualquier línea correspondiente al Na. La flecha marca la energía correspondiente a la posición esperada de la línea Kα1 del Na. El producto se obtuvo tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución (KOH 0,33 M + NaOH 0,17 M) t 300°C durante 24 horas.

Figura 9: Diagrama de XRD de a) el producto de la reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,5 M a 200°C durante 24 horas (W= zeolita W; b) zeolita W obtenida tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,5 M a 200°C durante 48 horas (A= Anatasa) y c) zeolita W obtenida tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,5 M a 200°C durante 120 horas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Procedimiento de síntesis: la muestra de caolinita usada para la síntesis de calsilita fue caolinita KGa-1b, con fórmula química (Si_{3,83}Al_{0,17})^{IV}(Al_{3,86}Fe_{0,02}Ti_{0,11})^{VI}(Ca,Na,K,Mg)_{0,05} y diámetro promedio de 785(39) nm¹⁹. El mineral fue suministrado por el Source Clay Minerals Repository, Universidad de Missouri (Columbia). La caolinita KGa-1b (300 mg) tal como fue recibida se mezcló con 50 ml de una disolución de KOH 0,5 M en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable y se calentó a 300°C a 5°C/min durante 12 horas. La presión en el interior del reactor fue la correspondiente a aproximadamente la presión de vapor del agua a dicha temperatura (8,58 MPa). Tras enfriar hasta temperatura ambiente, el producto se filtró y lavó repetidamente con agua destilada, y se secó a 60°C en aire.

Técnicas de caracterización: el sólido se analizó mediante difracción de rayos x (XRD) usando un difractor Siemens D-501 con radiación CuKα filtrada con Ni, en el intervalo 2θ entre 5 y 120°, saltos de 0,02° y tiempo de cuenta de 10 s. El diagrama XRD fue analizado usando el método de Rietveld con el programa informático TOPAS (Cheary and Coelho, 1992). Los parámetros refinados fueron: coeficientes de fondo, constantes de red, cadenas, tamaño del cristal, coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópica. Se realizaron medidas de espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear bajo giro en el Ángulo Mágico de ²⁹Si (MAS NMR) en un espectrómetro Bruker DRX400 (9.39 T) equipado con sonda multinuclear, usando rotores de zirconio de 4 mm girando a 10 kHz. Se usó una secuencia de pulsó único, con una longitud de pulso de 2,5 μs (longitud de pulso de π/2 = 7,5 μs), una frecuencia de observación para ²⁹Si de 79,49 MHz, y un tiempo de espera optimizado de 15 s. Los desplazamientos químicos se reflejan en ppm respecto de tetrametilsilano (TMS). El espectro ²⁷Al - (MAS NMR) se registró a 104,26 MHz con una longitud de pulso de 1,1 μs (longitud de pulso π/2 = 11 μs) y un tiempo de espera de 0,5 s. Los desplazamientos químicos se reflejan en ppm respecto de una disolución de AlCl₃ 0,1 M. El espectro experimental de MAS NMR de ²⁹Si del producto de reacción se ajustó usando una versión modificada del programa Bruker Winfit que manipula la velocidad de espín finita en los experimentos MAS (Massiot y col., 2002). Finalmente, se llevó a cabo microscopía de barrido electrónico en un microscopio JEOL JSM 5400 equipado con una sonda LINK Pentafet y ventana ATW para análisis de rayos x por energía dispersiva (EDX) y energía de 20 KV.

Resultados

1.- Transformación hidrotérmica de caolinita a 300°C con tiempo de reacción creciente. La Figura 1 muestra los diagramas de XRD de los productos obtenidos tras reacción hidrotérmica de caolinita en disolución de KOH 0,5 M con tiempo crecientes. Tras 1 hora de reacción, el diagrama muestra un elevado fondo de material amorfo con varias reflexiones que indican una cristalización incipiente del polimorfo ortorrómbico metastable de KAlSiO_4 con una celda unidad compatible con el tipo ABW (Minor y col. 1978; Norby y col., 1992) (grupo espacial Ccm; PDF 31-965), así como zeolita F (PDF 38-216) y anatasa (PDF 21.1272). La zeolita F desaparece tras 6 horas de tratamiento, mientras que el grado de cristalización del polimorfo de tipo KAlSiO_4 ABW aumenta con el tiempo, alcanzando la máxima cristalinidad tras 9 horas de reacción, como se infiere de la resolución de las reflexiones. Una reflexión de baja intensidad a $\sim 22,3^\circ 2\theta$ en el diagrama de la última muestra sugiere la formación de algunos cristales de calsilita (KAlSiO_4 , grupo espacial $P6_3$; PDF 85-1413). Un examen detallado del diagrama de XRD de la muestra tratada durante 6 horas revela la presencia de una amplia contribución al mismo valor 2θ , sugiriendo que la nucleación de la calsilita había comenzado por entonces. Los cristales de KAlSiO_4 tipo ABW muestran una apariencia de aguja, como se muestra en la Figura 2a para la muestra tratada durante 3 horas. Cuando la reacción hidrotérmica continúa durante 12 horas, el KAlSiO_4 tipo ABW metastable se transforma completamente en calsilita, con partículas hexagonales de bordes definidos (Fig. 2b). Todos los diagramas de XRD de los productos obtenidos tras 12, 24, 48 y 120 horas (Fig. 1) muestran reflexiones características de la calsilita, junto con una reflexión de anatasa de muy baja intensidad, a $25,3^\circ 2\theta$, que disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción hasta su desaparición completa tras 48 horas. El aumento del tiempo de reacción da lugar a un decaimiento exponencial de la anchura a mitad de altura (FWHM) de las reflexiones (se pueden observar los valores para la reflexión de mayor intensidad a $\sim 28,6^\circ 2\theta$ en la Figura 3), indicando un aumento en el grado de cristalización.

El modelo XRD de la muestra obtenida tras 120 horas de reacción hidrotérmica se analizó usando el método de Rietveld con el programa informático TOPAS (Figura 4). Los parámetros iniciales fueron los de Andou y Kawahara (1984), quienes usaron una muestra de calsilita sintética para establecer la estructura cristalina. Todas las reflexiones pudieron indexarse respecto de una celda unidad hexagonal con el grupo espacial $P6_3$. Los parámetros de la celda unidad fueron $a = 5,1666(1)$ y $c = 8,7123(1)$, ligeramente más grandes que los de Andou y Kawahara (1984) ($a = 5,151(5)$, $c = 8,690(8)$), y de Perrotta y Smith (1965) ($a = 5,161(4)$, $c = 8,693(5)$) quienes usaron una muestra de calsilita natural. Los parámetros atómicos se recogen en la Tabla 1.

Se han registrado los espectros MAS NMR de ^{29}Si y ^{27}Al (Figuras 5a y 5b, respectivamente) de los productos de reacción de caolinita en disolución de KOH 0,5 M tras 6, 9, 12, 24, 48 y 120 horas para obtener información sobre la evolución del orden local alrededor de dichos núcleos.

Los espectros ^{29}Si MAS NMR de las muestras tratadas durante 6 y 9 horas muestran una banda ancha que se puede descomponer en tres resonancias diferentes. Los valores obtenidos de la desconvolución de ambos espectros se han incluido en la Tabla 2. El desplazamiento químico de la resonancia a ~ 86 ppm está en el intervalo esperado para entornos $\text{Q}^4(\text{Al})$ y debe corresponder a los núcleos de Si en el KAlSiO_4 tipo ABW. La señal muestra un valor FWHM alto sugiriendo la existencia de sitios de Si no equivalentes en la unidad asimétrica, lo que es consistente con el doblado de los ejes b - y c - en la celda unidad de KAlSiO_4 tipo ABW en relación a la celda ABW de tipo normal (Norby y col. 1992). Este hecho ya fue observado por Norby y col. (1992) pero, hasta donde llega el conocimiento de los autores, nunca publicaron los desplazamientos químicos de ^{29}Si MAS NMR o los valores de FWHM. El área bajo la curva de esta resonancia no cambia mucho cuando se pasa del tratamiento de 6 horas al de 9 horas, mientras que el valor de FWHM disminuye ligeramente, indicando un aumento en el orden alrededor de los núcleos de Si, en buena concordancia con las observaciones por XRD. La resonancia a -89 ppm obtenida en la deconvolución de estos espectros se corresponde con el único tipo de entorno Si en la estructura de la calsilita, $\text{Q}^4(4\text{Al})$, y muestra una disminución prominente en el FWHM así como un aumento en el área bajo la curva con el aumento del tiempo de reacción de 6 a 9 horas, en concordancia con los datos de XRD que indicaron un aumento tanto en la proporción como en la cristalinidad de la calsilita con el aumento del tiempo de reacción. Finalmente, se observó una resonancia ancha centrada a -93 ppm en ambos espectros, que no se puede asignar a los residuos de la caolinita de partida debido a la ausencia de cualquier resonancia del Al octaédrico en el correspondiente espectro ^{27}Al MAS NMR, como se verá más tarde. Los autores han asignado esta banda ancha a la presencia de un silicato amorfo que no se detecta en los diagramas de XRD y cuya proporción disminuye con el aumento del tiempo de reacción. Gregorkiewitz y col. (2008) realizaron observaciones similares tras la síntesis cerámica del polimorfo "ortorrómbico" $\text{KAlSiO}_4\text{-O1}$.

Los espectros ^{29}Si MAS NMR de las muestras tratadas durante 12, 24, 48 y 120 horas muestran una única resonancia $-89,1$ ppm correspondiente al único tipo de entorno Si en la estructura de la calsilita, $\text{Q}^4(4\text{Al})$. Se han encontrado en la bibliografía dos estudios de ^{29}Si MAS NMR sobre la calsilita (Stebbins y col., 1986 y Hovis y col., 1992); estos muestran la resonancia principal $\text{Q}^4(4\text{Al})$, aunque ambos muestran un pico adicional atribuido al $\text{Q}^4(3\text{Al})$ debido al contenido en silicio en exceso al cociente ideal Si/Al 1:1 (las muestras se prepararon a partir de nefelina natural mediante intercambio iónico en KBr fundido durante 3 días a 1033 K). La presencia de una única resonancia ^{29}Si estrecha observada aquí en la Figura 5a es consistente con el cociente ideal Si/Al 1:1 y con el principio de evitación de Al, lo que da como resultado una ordenación Si-Al completa en una muestra de calsilita de fase única.

El espectro ^{27}Al MAS NMR de las muestras tratadas durante 6 y 9 horas (Figura 5b) muestra una señal única centrada a 60,8 ppm, comprendida en el intervalo de frecuencias del Al tetraédrico, y debe contener la contribución de los núcleos de Al tanto en el KAlSiO_4 tipo ABW como en la calsilita. Aumentar el tiempo de reacción a 12 horas y

más, da lugar a espectros ^{27}Al MAS NMR constituidos por una señal única y simétrica centrada a 59,3 ppm, consistente con entornos $q^4(4\text{Si})$ en una estructura de calsilita completamente ordenada. En concordancia con las observaciones de XRD los espectros MAS NMR de ^{29}Si y ^{27}Al de las muestras tratadas durante 12 horas y más muestran un decaimiento exponencial en los valores de FWHM (Figura 5c) con el aumento del tiempo de reacción, indicando un aumento del orden local alrededor de los núcleos de Si y Al de la fase calsilita con el aumento del tiempo de reacción.

Los espectros IR de las muestras (Fig. 6) pueden dividirse claramente en dos grupos: los correspondientes a los productos de 1, 3, 6 y 9 horas de reacción y los de 12, 24, 48 y 120 horas de reacción. El primer grupo de espectros debe corresponder a las vibraciones de red del KAlSiO_4 de tipo ABW, excepto la banda a $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la anatasa. Dos bandas adicionales a ~ 3440 y 1637 cm^{-1} (no mostradas) corresponden a los enlaces de hidrógeno débiles de los grupos OH. El espectro de la muestra que ha reaccionado durante 1 hora muestra bandas mal definidas, posiblemente debidas a la baja cristalinidad de la base (véase el diagrama de XRD en la Fig. 1), mientras que el resto muestran picos muy bien definidos, en concordancia con los datos de XRD. No se han encontrado datos IR de esta fase en la bibliografía, pero el espectro es muy similar al del $\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ publicado por Norby y col. (1986), en el que únicamente se comentan las bandas correspondientes a los grupos OH. Por analogía con el espectro IR de otros aluminosilicatos (J. Mater. Sci. (1997) 32, 67), los autores asignan los picos en el intervalo $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ a modos de estiramiento asimétrico T-O (T = Si, Al) mientras que la región $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ contiene los modos de flexión T-O (T = Si, Al) así como el modo de tensión K-O. El segundo grupo de espectros contiene las vibraciones de las moléculas de calsilita; las bandas de absorción a 460, 478, 684, 985 y 1037 cm^{-1} están en buena concordancia con los limitados datos proporcionados por Sahama (1965) y por Carpenter y Cellai (1996) para especímenes naturales y por Henderson y Taylor (1988) para calsilita sintética. No se observaron bandas de absorción comprendidas entre 1300 y 4000 cm^{-1} , indicando una deshidratación completa de la fase calsilita. Sahama (1965) observó que la banda de absorción en el infrarrojo comprendida entre 500 y 520 cm^{-1} en nefelinas se podría usar como indicador del contenido en potasio. La extrapolación de la ecuación de Sahama para nefelinas perpotásicas colocaría esta banda de absorción a 484 cm^{-1} en la calsilita pura. Mientras que Henderson y Taylor (1988) únicamente observaron un hombro mal definido en la banda a 460 cm^{-1} , todos los espectros de los autores (Fig. 6) muestran un hombro definido a 478 cm^{-1} que debe corresponder a dicho pico diagnosticado. Por otra parte, los picos a 1037 y 985 deben corresponder al estiramiento asimétrico del tetraedro T-O (T=Si, Al), mientras que el modo de estiramiento simétrico de estos tetraedros aparece a 684 cm^{-1} . Finalmente, el pico a 460 cm^{-1} corresponde al modo de flexión T-O (T= Si, Al) (J. Mater. Sci. (1997) 32, 67).

2.- Influencia del pH

La formación de calsilita a partir de la caolinita se puede escribir como:



La estequiometría indica, de esta forma, que se necesitan un mínimo de 4 moles de KOH para reaccionar con 1 mol de caolinita para obtener 4 moles de calsilita. La síntesis de la calsilita anteriormente descrita (300 mg de caolinita en 50 ml de KOH 0,5 M) se consiguió con un importante exceso de KOH, esto es, alrededor de 10 veces más KOH que la cantidad requerida según la estequiometría de la reacción. Cuando la concentración de la disolución de KOH disminuye hasta 0,15 M, se forma zeolita W (un aluminosilicato de potasio con la fórmula química: $\text{K}_{10,32}(\text{Si}_{21,7}\text{Al}_{10,3}\text{O}_{64})(\text{H}_2\text{O})_{24,32}$; PDF 86-1110) como la única fase en lugar de calsilita, como se observa en la Figura 7a. La zeolita W fue sintetizada por Bieniok y col. (1996) a partir de geles de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en diferentes proporciones en autoclave a 150°C durante 24 horas. Aunque el Na está presente en su medio de reacción, los autores concluyen que el contenido en sodio en el producto final se puede despreciar y que el sodio no es necesario para la cristalización de la zeolita W, como se demuestra igualmente en los presentes experimentos. Se observan resultados similares cuando la concentración de KOH usada es 0,33M (Figura 7b), en cuyo caso, se forma zeolita W como principal producto de reacción acompañado por una pequeña cantidad de calsilita y zeolita F. Ambas concentraciones siguen indicando que un exceso de KOH (aprox. 3 y 7 veces más que la cantidad necesaria según la estequiometría de la reacción, respectivamente) está presente en el medio de reacción. La formación de un producto diferente no está causado, por tanto, por la falta de K en el medio de reacción, sino muy probablemente, por el efecto del pH, que aumenta desde $\text{pH} = 13,18$ (KOH 0,15M), a $\text{pH} = 13,52$ (KOH 0,33 M) y a $\text{pH} = 13,70$ (disolución de KOH 0,5 M). Los resultados muestran que aumentar la alcalinidad conduce a un aumento en el contenido de calsilita del producto de reacción y a una disminución en zeolita W. Se obtuvieron resultados similares por Bieniok y col. (1996) quienes obtuvieron zeolita W únicamente cuando el cociente $\text{K}+\text{Na}-\text{Al}/\text{Si}$ estaba comprendido entre 1,4 y 2,9. Con valores de alcalinidad mayores, la reacción produce las fases de aluminosilicato denominadas L-20 y L-23. Con el fin de comprobar esta hipótesis, se mezclaron las cantidades necesarias de KOH y NaOH para preparar 50 ml de una disolución 0,33M en KOH y 0,17M en NaOH. La disolución tiene la misma concentración de KOH que una de las descritas anteriormente, pero el pH aumentó en presencia de NaOH hasta el mismo valor que la disolución de KOH 0,5 M. El resultado de la síntesis usando la disolución KOH/NaOH se muestra en la Figura 7c, en la que únicamente se observan reflexiones de la calsilita. Las partículas de calsilita así obtenidas se estudiaron mediante TEM/EDX y únicamente se observaron líneas de K, Si y Al en todas las partículas analizadas (Fig. 8). Los resultados demuestran que el sodio no se había incorporado a la estructura de la calsilita y el único papel del NaOH añadido a la disolución fue aumentar el pH hasta un valor favorable para la formación de la calsilita. Una diferencia en el pH de solo 0,2 unidades de pH es, por tanto, decisiva para la formación de uno u otro aluminosilicato.

3.- Influencia de la temperatura

La Figura 9 muestra los modelos XRD de los productos de caolinita sometidos a reacción hidrotérmica en KOH 0,5M a 200°C durante 24, 48 y 120 horas. Tras 24 horas, el diagrama de XRD muestra una banda ancha de gran intensidad indicativa de la presencia de una cantidad significativa de material amorfo. Algunas reflexiones estrechas emergen de la banda, indicando la incipiente formación de calsilita, zeolita W y anatasa. Tras 48 horas, la banda de material amorfo desaparece y el diagrama de XRD muestra la cristalización de la zeolita W y una pequeña reflexión de anatasa. Se observa el mismo diagrama de XRD tras 120 horas de reacción. Los resultados indican que, aunque la calsilita cristaliza en las primeras etapas de la reacción a 200°C, muy posiblemente como fase metastable, tiempos de reacción más largos dan lugar a la cristalización de zeolita W.

Conclusiones

Se obtiene calsilita pura (forma de baja temperatura de KAlSiO_4) tras tratamiento hidrotérmico de caolinita a 300°C durante 12 horas en disolución de KOH. Tiempos de reacción más largos aumentan la cristalinidad de la estructura mientras que tiempos de reacción más cortos dan lugar al polimorfo KAlSiO_4 metastable con celda unidad ABW tipo zeolita. Temperaturas más bajas no son suficientes para producir calsilita, sino que en su lugar se obtiene zeolita W como único producto de reacción. Finalmente, el pH de la disolución acuosa en contacto con caolinita es un parámetro importante para la síntesis de calsilita, que debe ser $\geq 13,70$; si no es así, se obtiene zeolita W.

TABLA 1

Parámetros atómicos de calsilita según Andou y Kawahara¹⁸ (ICSD 158348)

Átomo	Sitio	Estado de Oxidación	x	y	z	SOF	B _{eq}
O1	6c	-2	0,610(2)	0,005(2)	0,993(2)	1	1,4(2)
O2	6c	-2	0,350(8)	0,713(4)	0,252(6)	0,333	1,0(3)
Si	2b	+4	0,3333	0,6667	0,436(1)	1	0,45(9)
Al	2b	+3	0,3333	0,6667	0,054(2)	1	0,74(12)
K	2a	+1	0	0	0,25	1	1,25(5)

TABLA 2

Parámetros atómicos de calsilita obtenida a partir de caolinita usando los parámetros iniciales de Andou y Kawahara¹⁸ (ICSD 158348)

Átomo	Sitio	Estado de Oxidación	x	y	z	SOF	B _{eq}
O1	6c	-2	0,5948(13)	0,9819(23)	0,9855(11)	1	1,28(10)
O2	6c	-2	0,3878(64)	0,7372(30)	0,2550(25)	0,3333	1,00(35)
Si	2b	+4	0,33333	0,66667	0,4341	1	0,38(9)
Al	2b	+3	0,33333	0,66667	0,0472	1	2,15(16)
K	2a	+1	0,00000	0,00000	0,25000	1	1,80(5)

GOF = 1,44; R_p = 12,23; R_w = 15,96; R_{Bragg} = 6,878

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de obtención de calsilita (KAlSiO_4) que comprende el tratamiento hidrotérmico de caolinita a un pH mayor o igual a 13.7, a una temperatura de entre 250 y 350°C.

2. Procedimiento según las reivindicación 1, donde la temperatura es 300°C.

10 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que se realiza en un reactor hidrotérmico de acero inoxidable.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

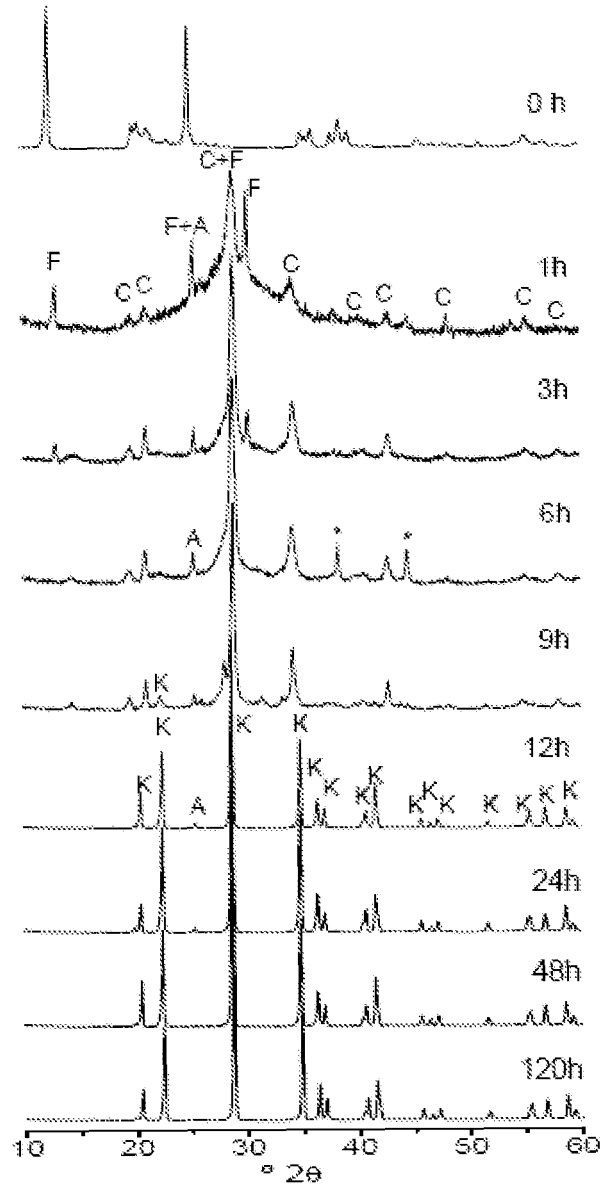


FIG. 1

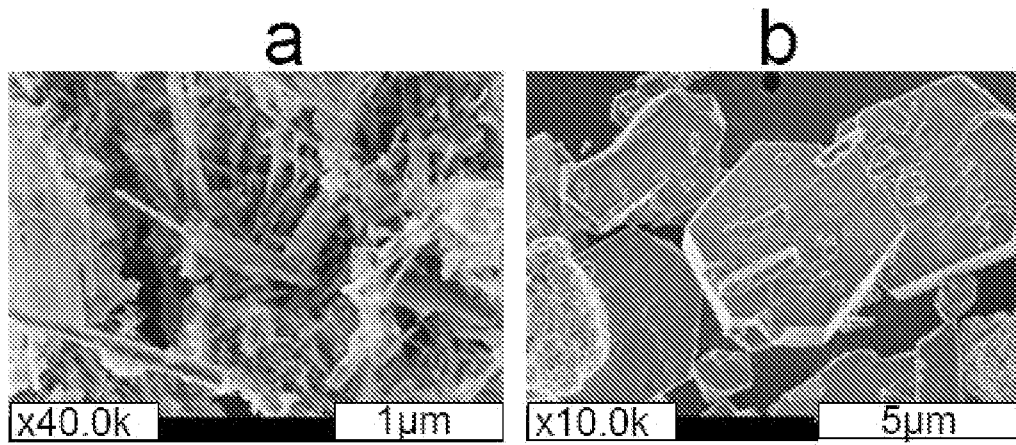


FIG. 2

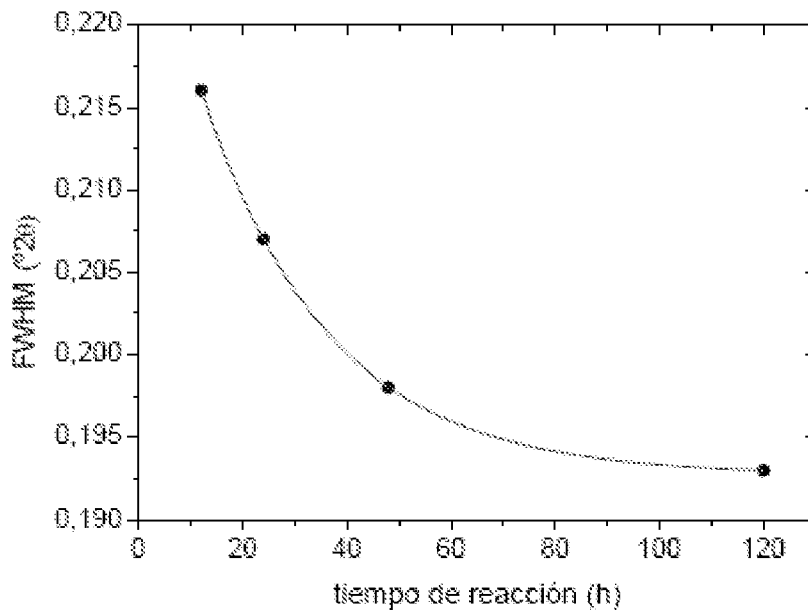


FIG. 3

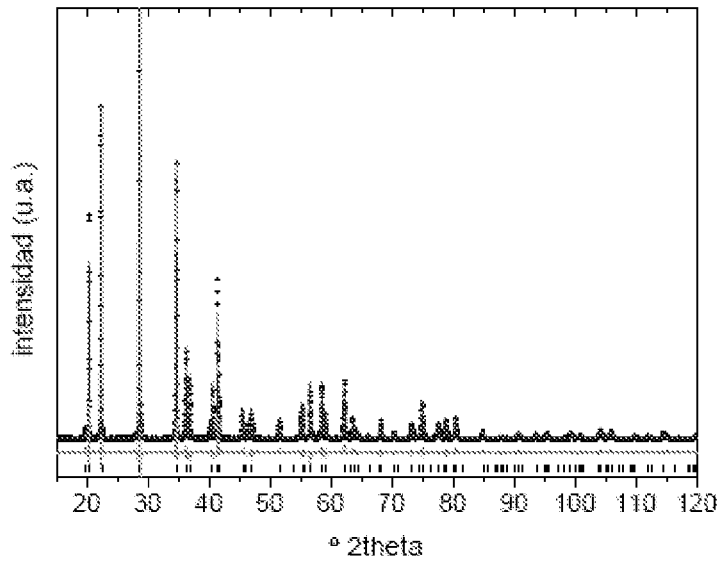


FIG. 4

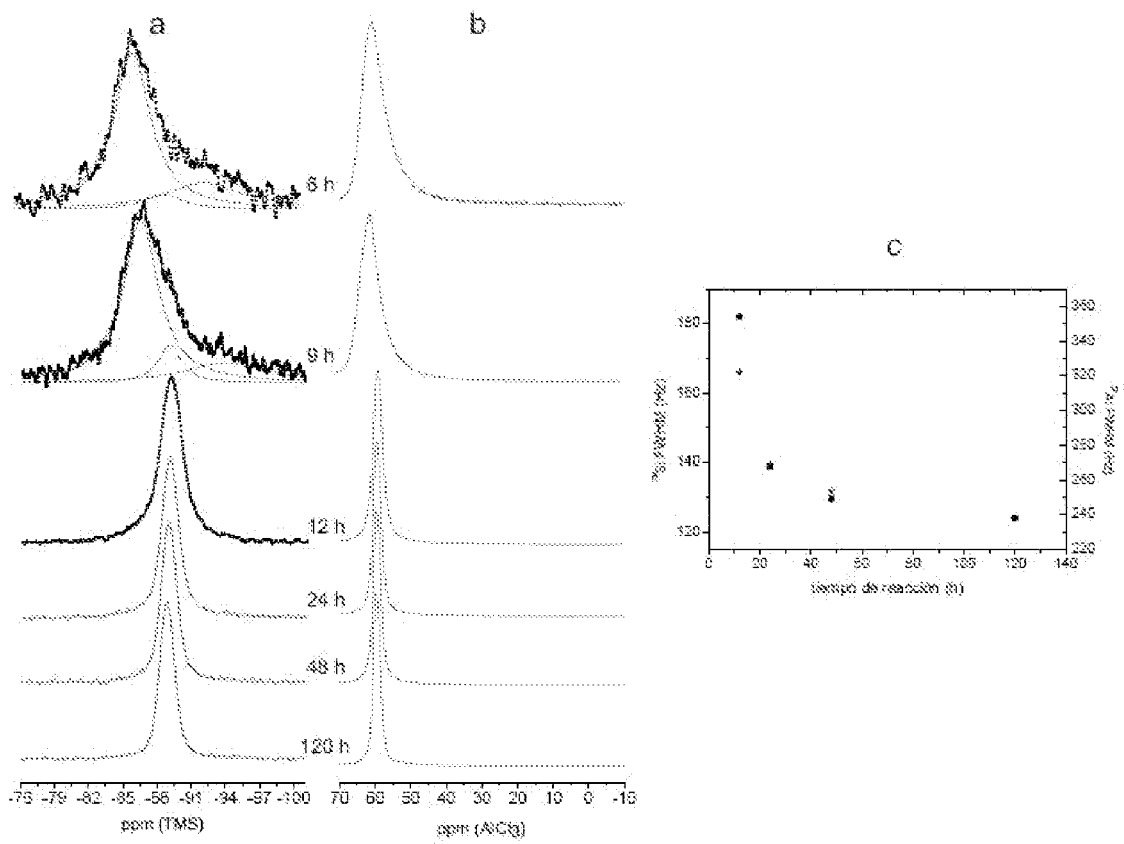


FIG. 5

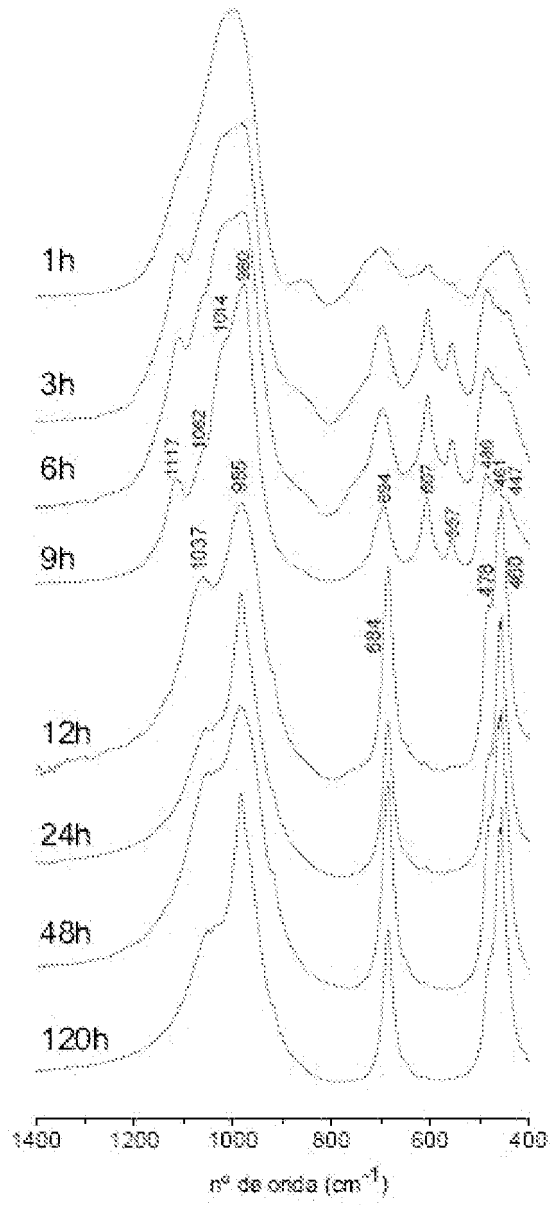


FIG.6

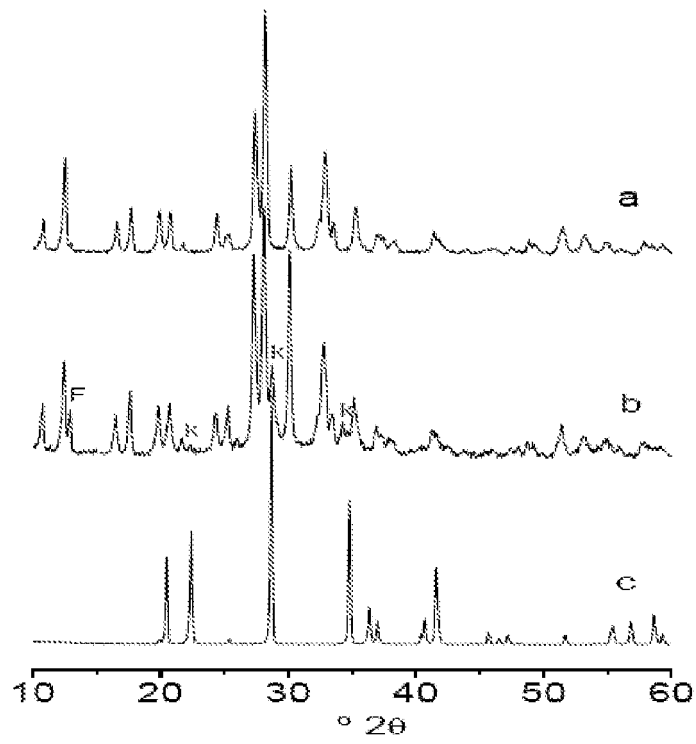


FIG.7

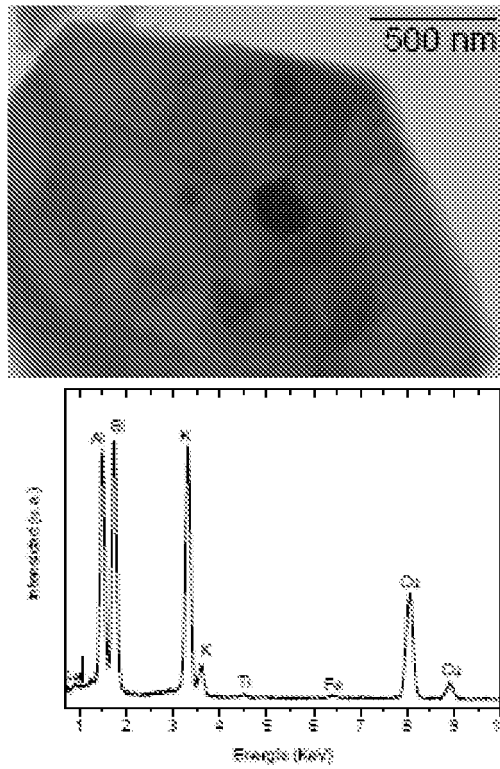


FIG.8

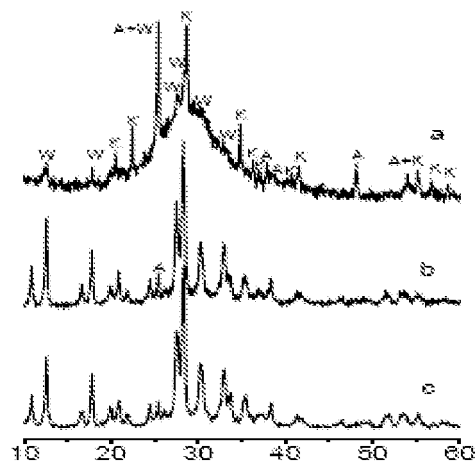


FIG.9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200930260

22 Fecha de presentación de la solicitud: 04.06.2009

32 Fecha de prioridad: 00-00-0000
00-00-0000
00-00-0000

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: C01B 33/26 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BARRER, R.M. et al. "Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide" Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1972, Páginas 1254-1259; figura 1, página 1254.	1-3
A	BENTABOL, M.J. "Transformaciones hidrotermales de la caolinita" Tesis Doctoral, [en línea], 2003 [recuperado el 24.08.2010]. Recuperado de internet: http://www.biblioteca.uma.es/bbl/doc/tesisuma/16698939.pdf ; páginas 119-123,185-231.	1-3
A	ANDOU, Y. et al. "The refinement of the structure of synthetic kalsilite" Mineralogical Journal octubre 1984, Vol. 12 Páginas 153-161; apartado experimental.	1-3
A	YI ZHANG et al. "Leucite crystallization kinetics with kalsilite as a transition phase" Materials Letters 10.11.2006, Vol.61 Páginas 2978-2981; apartados 1 y 2, figura 1.	1-3
A	BAUER, A. et al. "Kaolinite transformation in high molar KOH solutions" Applied Geochemistry 1998, Vol.13 Páginas 619-629; apartados methodology y conclusions.	1-3

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 nº:

Fecha de realización del informe
05.10.2010

Examinador
A. Urrecha Espluga

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, TXTUS, STN.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.10.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones _____	SÍ
	Reivindicaciones 1-3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones _____	SÍ
	Reivindicaciones 1-3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, Páginas 1254-1259.	1972

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de calsilita (KAlSiO_4) que comprende el tratamiento hidrotérmico de caolinita a un pH mayor o igual a 13,7 a una temperatura 250-350°C.

El documento D01 divulga un procedimiento en el que se obtiene calsilita por tratamiento hidrotermal de la metacaolinita en disolución acuosa de KOH a temperaturas de 200-360°C en un reactor de acero inoxidable (figura 1, página 1254).

En consecuencia el objeto técnico de las reivindicaciones 1-3 carece de novedad a la luz de lo divulgado en D01 (Art. 6 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).