

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 917**

21 Número de solicitud: 201331581

51 Int. Cl.:

**B01J 20/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**29.10.2013**

30 Prioridad:

**29.10.2012 CN 201210421121**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**29.04.2014**

71 Solicitantes:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL  
CORPORATION (100.0%)  
NO. 22 CHAOYANGMEN NORTH STREET,  
CHAOYANG DISTRICT  
BEIJING, 100728 CN**

72 Inventor/es:

**TU, Changzhi ;  
CHEN, Shihua y  
DING, Yunlong**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

54 Título: **ADSORBENTE DE CRIBA MOLECULAR 5A Y PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL MISMO**

57 Resumen:

Adsorbente de criba molecular 5A y procedimiento para la preparación del mismo.

La presente invención da a conocer un adsorbente y su procedimiento de preparación, cuyo diámetro promedio de los granos cristalinos de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 0,2-2,  $\mu\text{m}$ ; en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 92% en peso o superior; la proporción de rotura del adsorbente a 250N es de 9% o inferior. El procedimiento de preparación del adsorbente comprende: proceso de un material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante para conformación por rodillos para obtener partículas; secado y calcinación de las partículas para obtener partículas matriz; pre-humedecido de las partículas matriz y, a continuación, proceso de las partículas matriz por transformación cristalina, de manera que el aglomerante de las partículas matriz es transformado esencialmente en cribas moleculares 4A.

ES 2 457 917 A2

## DESCRIPCIÓN

Adsorbente de criba molecular 5A y procedimiento para la preparación del mismo.

## 5 Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de Patente china nº 201210421121.4, presentada en 29 de octubre de 2012, titulada "Adsorbente de criba molecular 5A y procedimiento para la preparación del mismo y su utilización" que se incorporan de manera específica y completa a título de referencia.

## 10 Sector de la invención

La presente invención se refiere a un adsorbente de criba molecular 5A y a un procedimiento para la preparación del adsorbente de criba molecular 5A.

## 15 Antecedentes de la invención

En productos de petróleo, los n-alcanos tienen un diámetro molecular menor de 5A, mientras que los isoalcanos, cicloalcanos, y aromáticos tienen un diámetro molecular superior a 5A. De acuerdo con la característica de adsorción de las cribas moleculares, los n-alcanos pueden ser separados y adsorbidos de los productos del petróleo con cribas moleculares de 5A como adsorbente. Las cribas moleculares 5A son un tipo de criba molecular cuya apertura es de 5Å, que se utiliza en la industria del petróleo. En la actualidad, la técnica de separación para separar n-alcanos de productos del petróleo, que se utiliza principalmente por las instalaciones industriales extranjeras, es el procedimiento de eliminación de ceras de criba molecular Molex desarrollado por la empresa UOP (USA), y los adsorbentes de eliminación de ceras de criba molecular utilizados principalmente son los ADS-12, ADS-14 y ADS-34, serie de productos de UOP Company.

El adsorbente de criba molecular NWA-IIB de SINOPEC Catalyst (Nanjing) se ha desarrollado con técnicas desarrolladas independientemente al pulverizar partículas de sílice en primer lugar y a continuación llevar a cabo cristalización e intercambio in situ para sintetizar adsorbente en partículas de 5A. Este procedimiento tiene ventajas tales como estar libre de producto de unión, elevado contenido de la criba molecular, pequeña dimensión de los granos cristalinos, elevada resistencia y producción continua, etc., pero tiene desventajas tales como duración del proceso, bajo rendimiento de partículas de sílice, agua aceitosa de desperdicio, con alto contenido de nitrógeno de amoníaco, elevado coste del producto y características no modificables, etc.

El documento de Patente chino CN87105499A ha dado a conocer un procedimiento para la preparación de una criba molecular de tipo esférico A, libre de aglomerantes, que prepara partículas de hidrogel de sílice a partir de sal amónica inorgánica, ácido inorgánico y silicato sódico mediante un proceso de formación de columna de petróleo, produce partículas de sílice sueltas de baja densidad mediante lavado con agua, impregnación de tensoactivo, secado y calcinación, mezcla en las partículas de sílice con solución de metaaluminato sódico, lleva a cabo el reposo y cristalización a una temperatura específica de manera que el sílice se transforma esencialmente en cribas moleculares de 4A, y a continuación transforma las cribas moleculares de 4A en cribas moleculares de 5A a través de intercambio con calcio. El proceso produce dos contaminantes principales en el proceso de producción y los contaminantes son difíciles de tratar; especialmente, la utilización de sal de amonio inorgánica tiene como resultado aguas de desperdicio con nitrógeno de amoníaco que son difíciles de tratar, y la utilización de tensoactivo provoca que el agua de desperdicio tenga un COD fuera de especificaciones.

## Resumen de la invención

50 El objetivo de la presente invención es dar a conocer un producto adsorbente de criba molecular 5A que tiene elevado contenido de criba molecular, elevada resistencia y elevada capacidad de adsorción, refiriéndose también a un procedimiento para la preparación del adsorbente de criba molecular 5A.

55 Para conseguir el objetivo mencionado, en un primer aspecto de la presente invención, la invención da a conocer un adsorbente de criba molecular 5A de manera que el diámetro promedio de los granos de los cristales de las cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 0,2-2,1µm; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 92% en peso o superior; la proporción de rotura del adsorbente a 250N es de 9% o inferior.

60 En un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación de un adsorbente de criba molecular 5A, que comprende:

(1) el proceso de un material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante por formación con rodillos para obtener partículas; secar y calcinar las partículas para obtener partículas matriz;

65

(2) pre-humedecer las partículas matriz y a continuación llevar a cabo transformación de cristales de manera que el aglomerante de las partículas matriz se transforma esencialmente en cribas moleculares 4A, para obtener partículas de criba molecular 4A;

5 (3) lavar las partículas de criba molecular 4A con agua, y a continuación llevar a cabo intercambio de calcio para obtener partículas de criba molecular 5A; lavar las partículas de criba molecular 5A con agua y a continuación secar y calcinar las partículas.

10 En un tercer aspecto de la presente invención, la presente invención da a conocer un adsorbente de criba molecular 5A obtenido mediante el procedimiento de preparación que se da a conocer en la presente invención.

15 El adsorbente de criba molecular 5A proporcionado por la presente invención tiene ventajas tales como un elevado contenido de criba molecular 5A, pequeño tamaño de los cristales de cribas moleculares 5A y elevado volumen de poros; por lo tanto, el adsorbente de criba molecular 5A tiene ventajas incluyendo elevada capacidad de adsorción y eficiencia de la adsorción para n-alcanos y elevada resistencia, etc.

20 En la presente invención se somete a proceso un material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante, por conformación mediante rodillos y a continuación se seca y se calcina para obtener partículas matriz; a continuación las partículas matriz son pre-humedecidas y a continuación procesadas por transformación de los cristales, intercambio de calcio, secado y calcinación; de este modo, el adsorbente de criba molecular 5A obtenido mediante el procedimiento de la presente invención tiene ventajas tales como elevada capacidad de adsorción y eficiencia de la adsorción para n-alcanos (por ejemplo, n-hexano) y elevada resistencia. Además, el proceso técnico del procedimiento que se da a conocer en la presente invención es simple, y no se requiere tensoactivo ni agua de desperdicio con nitrógeno de amoníaco producido en el procedimiento de preparación; por lo tanto, se consigue de manera efectiva una producción limpia. Por lo tanto, se puede apreciar que el procedimiento que se da a conocer en la presente invención es muy apropiado para su aplicación industrial.

Otras características y ventajas de la presente invención se detallarán a continuación en las realizaciones siguientes.

30 Descripción detallada de las realizaciones

Se explicarán en detalle a continuación las realizaciones de la presente invención. Se debe observar que las realizaciones descritas se indican solamente a efectos de describir y explicar la presente invención, pero no se considerará que constituyen limitación alguna de la misma.

35 La presente invención da a conocer un adsorbente de criba molecular 5A en el que el diámetro promedio de los granos de los cristales de las cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 0,2-2,1 $\mu$ m; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 92% en peso o superior, la proporción de rotura del adsorbente a 250N es de 9% o inferior.

40 En una realización preferente de la presente invención, para mejorar adicionalmente la capacidad de adsorción del adsorbente, el diámetro medio de los granos de los cristales de las cribas moleculares 5A es preferentemente de 0,5-1,5 $\mu$ m; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de las cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 95% en peso o superior; la proporción de rotura del adsorbente a 250N es de 4-7%, preferentemente 6-7%.

45 En la presente invención, medida en base a peso seco, la parte restante del adsorbente es aglomerante y/o formador de poros, excepto para las cribas moleculares 5A. No hay exigencia especial para el contenido de humedad en el adsorbente, es decir, se puede utilizar cualquier adsorbente con un contenido normal de humedad en la presente invención; de manera específica, para la presente invención, medido en base al peso total del adsorbente, el contenido de humedad en el adsorbente es de 5% en peso o menos.

50 En una realización más preferente de la presente invención, para mejorar adicionalmente la capacidad de adsorción del adsorbente, preferentemente el diámetro medio de los granos de los cristales de las cribas moleculares 5A es de 0,6-1,4 $\mu$ m; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido del aglomerante y/o conformador de poros es 1-4% en peso, y el contenido de las cribas moleculares 5A es de 96-99% en peso.

55 En una realización preferente de la presente invención, de modo preferente, el adsorbente adopta forma de partículas esféricas; más preferentemente el diámetro de las partículas esféricas es de 0,1-1,6mm, de manera más preferente 0,3-1,3mm. Al utilizar las partículas esféricas adsorbentes descritas anteriormente como adsorbente, conjuntamente con el esquema técnico de la presente invención anteriormente indicado, se puede mejorar notablemente la capacidad de adsorción del adsorbente.

60 En una realización preferente de la presente invención, preferentemente el volumen total de poros del adsorbente es de 0,28cm<sup>3</sup>/g o superior, más preferentemente 0,29cm<sup>3</sup>/g o superior, incluso más preferentemente 0,29-0,35cm<sup>3</sup>/g. Al utilizar el adsorbente con el volumen total de poros preferente que se ha descrito anteriormente como adsorbente,

65

conjuntamente con el esquema técnico anterior de la presente invención, se puede mejorar notablemente la capacidad de adsorción del adsorbente.

5 En una realización preferente de la presente invención, preferentemente la capacidad de adsorción para el n-hexano es de 120mg/g o superior, preferentemente 130mg/g o superior, más preferentemente 130-140mg/g.

10 Un adsorbente con las características antes indicadas preparado por cualquier procedimiento de preparación puede conseguir los objetivos de la presente invención; por ejemplo, para preparar un adsorbente de partículas esféricas se puede utilizar conformación por rodillos, conformación por inmersión, o conformación por moldeo; de manera específica, para la presente invención, es preferible la conformación por rodillos, y el adsorbente que se da a conocer en la presente invención puede ser preparado mediante las siguientes etapas:

15 (1) procesar un material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante por conformación mediante rodillos para obtener partículas; secar y calcinar las partículas para obtener partículas matriz;

(2) pre-humedecer las partículas matriz y a continuación llevar a cabo transformación de cristales de manera que el aglomerante de las partículas matriz se transforma esencialmente en cribas moleculares 4A, para obtener cribas moleculares 4A;

20 (3) lavar las partículas de criba molecular 4A con agua, y a continuación llevar a cabo intercambio de calcio para obtener partículas de criba molecular 5A; lavar las partículas de criba molecular 5A con agua y a continuación secar y calcinar las partículas.

25 En la presente invención, la transformación de cristales es una técnica de transformación bien conocida por los técnicos en la materia; de manera específica, se refiere a tratar las partículas matriz que contienen aglomerante con un producto alcalino, de manera que el aglomerante se transforme en cribas moleculares 4A.

30 El objetivo de la presente invención puede ser conseguido mediante cualquier esquema técnico descrito anteriormente con el procedimiento facilitado por la presente invención; de manera específica, para la presente invención, para mejorar adicionalmente la capacidad de adsorción para n-alcanos del adsorbente de criba molecular 5A obtenido, preferentemente el diámetro medio de los granos de los cristales de las cribas moleculares 4A en la etapa (1) es de 0,2-2,1 $\mu$ m, preferentemente de 0,5-1,5 $\mu$ m, más preferentemente de 0,6-1,4 $\mu$ m. Al utilizar las cribas moleculares 4A con el diámetro de grano de cristales promedio que se ha descrito para preparar el adsorbente de criba molecular 5A de la presente invención, se puede mejorar la capacidad de adsorción para n-alcanos del adsorbente de criba molecular 5A obtenido.

35 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, preferentemente la capacidad de adsorción para el metanol de las cribas moleculares 4A en la etapa (1) es de 160-190mg/g, más preferentemente de 180-190mg/g.

40 Con el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el objetivo de la presente invención puede ser conseguido siempre que las partículas matriz sean pre-humedecidas antes de la transformación cristalina; específicamente, para la presente invención, para mejorar adicionalmente la capacidad de adsorción para n-alcanos del adsorbente de criba molecular 5A obtenido, las condiciones preferentes para pre-humedecido de las partículas matriz en la etapa (2) aseguran el contenido de humedad en las partículas matriz pre-humedecidas de 15% en peso o superior, preferentemente 18-22% en peso.

45 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, no hay exigencias específicas para el procedimiento de pre-humedecido siempre que el contenido de humedad en las partículas matriz pre-humedecidas sea de 15% en peso o superior, es decir, se puede utilizar cualquier procedimiento de pre-humedecido de la técnica anterior para la presente invención; de manera específica, para la presente invención, preferentemente el proceso de pre-humedecimiento en la etapa (2) es llevado a cabo mediante las etapas siguientes: mantener las partículas de la matriz en un ambiente húmedo durante 1-10 horas, de manera que la humedad del entorno húmedo es preferentemente de 10-100%HR, más preferentemente de 60-80%HR, siendo HR la humedad relativa, es decir, el porcentaje de vapor de agua contenido en el aire ambiente con respecto al vapor de agua saturado en el aire en las mismas condiciones.

50 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, preferentemente el material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante en la etapa (1) contiene además agentes auxiliares (por ejemplo, formador de poros); preferentemente el formador de poros es uno o varios entre lignina, carboximetil celulosa sódica, y polvo de sesbania. Al añadir un formador de poros en el material en polvo, la densidad por volumen del adsorbente de criba molecular 5A se puede ajustar.

55 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el contenido de cribas moleculares 4A y contenido de fuente de aglomerante en el material en polvo se pueden seleccionar dentro de un amplio rango, y se pueden determinar con referencia a la técnica anterior; de manera específica, para la presente invención, en una realización preferente de la presente invención, en el material en polvo, el contenido de cribas moleculares 4A es de 90-99% en

peso, el contenido de la fuente de aglomerante es de 0,5-9% en peso, y el contenido del formador de poros es de 0,1-8% en peso.

5 En la presente invención, el procedimiento para la preparación del material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante (o que puede contener además agentes auxiliares) se puede determinar con respecto a la técnica anterior; por ejemplo, polvo de criba molecular 4A, polvo de aglomerante, y polvo de un agente auxiliar se pueden mezclar en un mezclador (por ejemplo, un mezclador de dos husillos) durante 1-5 horas. Este procedimiento de preparación es bien conocido por los técnicos en la materia, y no se detallará a continuación.

10 En la presente invención, el procedimiento de conformación mediante rodillos del material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante, se puede llevar a cabo con referencia a la técnica anterior; por ejemplo, el procedimiento de conformación por rodillos se puede llevar a cabo mediante las siguientes etapas: carga del material en polvo, que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante (o puede contener, además, agentes auxiliares) en una cuba (por ejemplo, una cuba de recubrimiento de azúcar, siendo preferentemente el diámetro de la cuba de 0,5-2,5m, más preferentemente 1,0-1,2m), y a continuación, añadir agua llevando a cabo simultáneamente la conformación por rodillos, de manera que, preferentemente las condiciones de trabajo en la cuba comprenden: velocidad de rotación: 30-40rpm, proporción de adición de agua: asegura que el contenido de humedad en el material sometido a rodillos aumenta en 3-5% en peso por hora; interrumpir la añadidura de agua cuando el contenido de humedad en el material sometido a rodillos alcanza 45-50% en peso, y a continuación continuar la conformación por rodillos durante 3-5h. De manera específica, para la presente invención, las condiciones preferentes para la conformación por rodillos aseguran que el diámetro de las partículas obtenidas es de 0,3-0,9 mm y que el contenido de humedad en las mismas es de 42-44% en peso.

25 En el procedimiento que se ha dado a conocer en la presente invención, el tipo de la fuente de aglomerante se puede seleccionar dentro de un amplio rango, y cualquier aglomerante de una fuente de aglomerante que se pueda transformar en cribas moleculares 4A por transformación de cristales, se puede utilizar para la presente invención (por ejemplo, arcilla y/o gel de sílice-alúmina); para la presente invención, de manera específica, preferentemente la fuente de aglomerante de la etapa (1) es uno o varios Kaolines, metaluminato sódico, arcilla de Yangkan, y diatomita.

30 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el procedimiento para secar las partículas de criba molecular 5A en la etapa (3) se puede determinar con referencia a la técnica anterior. No obstante, el inventor ha descubierto en el proceso de investigación: si se utiliza secado por microondas para las partículas de criba molecular 5A, la capacidad de adsorción para los n-alcanos del adsorbente de criba molecular 5A finalmente obtenido, puede mejorar notablemente. Por lo tanto, para la presente invención, preferentemente después de lavado con agua, las partículas de criba molecular 5A de la etapa (3) son secadas por microondas; preferentemente, las condiciones para el secado por microondas aseguran un contenido de humedad en las partículas de criba molecular 5A de 18% en peso o inferior.

40 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el procedimiento de secado por microondas es bien conocido por los técnicos en la materia, y no se explicará de manera más detallada. Para la presente invención, las condiciones preferentes para el secado de microondas para las partículas de criba molecular 5A en la etapa (3) incluyen: la potencia del horno de microondas es de 100-500KW, preferentemente 250-400KW; se utiliza aire limpio en el procedimiento para arrastrar una cantidad grande de vapor de agua producido durante el calentamiento por microondas y el caudal de aire limpio es controlado a 100-1000m<sup>3</sup>/h, preferentemente 600-800m<sup>3</sup>/h; por ejemplo, el aire limpio puede ser aire; preferentemente el aire limpio es aire con el punto de rocío controlado dentro de un rango de 50°C--50°C, preferentemente un rango de 20°C--30°C.

50 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el procedimiento para calcinar las partículas de criba molecular 5A en la etapa (3) puede ser determinado con referencia a la técnica anterior. No obstante, el inventor ha descubierto en el proceso de la investigación que: si las partículas de criba molecular 4A son calcinadas en estado de flujo a una presión específica de aire limpio, el agua que se desprende puede ser arrastrada rápidamente en el proceso de calcinación de las partículas de criba molecular 5A y, por lo tanto, se pueden evitar de manera efectiva cualesquiera daños del vapor de agua a alta temperatura en la estructura de criba molecular 5A. Por lo tanto, para la presente invención, las partículas de criba molecular 5A se calcinan preferentemente en estado de flujo a una presión de 1-5MPa de aire limpio para deshidratación; más preferentemente, las condiciones de calcinación aseguran el contenido de humedad en las partículas de criba molecular 5A calcinada de 5% en peso o inferior. Para la presente invención, las condiciones de calcinación son preferentemente: calcinación en estado de flujo, y la temperatura de calcinación es de 500-600°C, preferentemente 550-570°C; la presión de aire limpio durante la calcinación es de 1-5MPa, preferentemente 2-3MPa; el tiempo de calcinación es de 1-5h, preferentemente 2-3h. Tal como se ha descrito anteriormente, el aire limpio puede ser aire; preferentemente el aire limpio es aire con el punto de rocío controlado dentro de un rango de 50°C--50°C, preferentemente un rango de 20°C--30°C.

60 El equipo de calcinado que puede cumplir las condiciones para calcinación descritas anteriormente puede ser, por ejemplo, un horno vertical.

65 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, no hay exigencia especial para las condiciones

5 operativas del horno vertical, siempre que las condiciones de funcionamiento aseguren que se consigue el objetivo de la presente invención. De manera específica, para la presente invención, el volumen del horno vertical es, preferentemente de  $0,1-10\text{m}^3$ , más preferentemente de  $1-1,8\text{m}^3$ ; la proporción de altura-diámetro del horno vertical es preferentemente de  $0,1-10:1$ , más preferentemente de  $0,5-2:1$ . Además, el caudal de aire limpio en el horno vertical está controlado preferentemente entre  $100-3.000\text{m}^3/\text{h}$ , más preferentemente  $1.600-2000\text{m}^3/\text{h}$ . Tal como se ha descrito anteriormente, el aire limpio puede ser aire; preferentemente el aire limpio es aire con un punto de rocío controlado dentro del rango de  $50^\circ\text{C}\sim\sim 50^\circ\text{C}$ , preferentemente  $20^\circ\text{C}\sim\sim 30^\circ\text{C}$ .

10 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el procedimiento de transformación cristalina para las partículas matriz en la etapa (2) después de pre-humedecido, se puede seleccionar con referencia a la técnica anterior, y se puede utilizar para la presente invención cualquier procedimiento de transformación cristalina de la técnica anterior. De manera específica, para la presente invención, preferentemente las condiciones para transformación cristalina de las partículas matriz en la etapa (2) después de pre-humectación, aseguran que el 80% en peso o más de aglomerante de las partículas matriz es transformado en cribas moleculares 4A.

15 Para la presente invención, más preferentemente, el procedimiento de transformación cristalina ha llevado a cabo a través de las siguientes etapas: controlar las partículas matriz pre-humedecidas estableciendo contacto con solución de hidróxido sódico; preferentemente las condiciones de contacto incluyen: concentración de la solución de hidróxido sódico  $0,1-0,25\text{mol/L}$ , preferentemente  $0,13-0,15\text{mol/L}$ ; proporción de volumen de la solución de hidróxido sódico a las partículas matriz pre-humedecidas  $1-9:1$ , preferentemente  $2-3:1$ ; temperatura de contacto  $50-150^\circ\text{C}$ , preferentemente  $95-100^\circ\text{C}$ ; tiempo de contacto  $1-6\text{h}$ , preferentemente  $2-3\text{h}$ .

20 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, el intercambio de calcio de la etapa (3) se puede llevar a cabo con referencia a la técnica anterior y se puede utilizar para la presente invención cualquier procedimiento de intercambio de calcio de la técnica anterior; de manera específica, para la presente invención, preferentemente el intercambio de calcio de la etapa (3) es llevada a cabo mediante las siguientes etapas: controlar las partículas de criba molecular 4A para establecer contacto con la solución de cloruro cálcico; preferentemente las condiciones de contacto incluyen: concentración de solución de cloruro cálcico de  $0,1-1,2\text{mol/L}$ , preferentemente  $0,5-0,6\text{mol/L}$ ; proporción de volumen de solución de cloruro cálcico a criba molecular 4A lavada con agua de  $1-9:1$ , preferentemente  $2-3:1$ ; temperatura de contacto de  $50-150^\circ\text{C}$ , preferentemente  $95-99^\circ\text{C}$ ; tiempo de contacto de  $1-16\text{h}$ , preferentemente  $3-5\text{h}$ .

25 En el procedimiento que se da a conocer en la presente invención, no hay exigencia especial para el contenedor utilizado para el intercambio de calcio; el intercambio de calcio puede ser llevado a cabo en un contenedor tipo cuba o contenedor de tipo columna; específicamente, para la presente invención, el intercambio de calcio es llevado a cabo en un contenedor de tipo columna.

30 Dependiendo de las exigencias, el procedimiento que se da a conocer en la presente invención puede comprender además un tratamiento de reconformación (usualmente designado como tratamiento de pulido en esta técnica) de las partículas obtenidas de la etapa (1), antes de que las partículas sean secadas.

35 En la presente invención, la reconformación (también designada como pulido) se refiere a: cargar las partículas en una máquina de reconformación, poner en marcha la máquina, y rozar, soplar, extrusionar, y pulir las partículas en la máquina de reconformación, de manera que el interior de las mismas resulte más denso, y la superficie más lisa. De manera específica, la reconformación puede ser implementada con el siguiente procedimiento: cargar una cantidad específica de partículas en una máquina de conformación, poner en marcha y hacer funcionar la máquina de conformación primero a baja velocidad, y luego hacer funcionar la máquina de conformación a alta velocidad después del tratamiento de las partículas. Este método es bien conocido por los técnicos en la materia, y no se describirá de manera más detallada.

40 En la presente invención, el procedimiento de secado y de calcinación de la etapa (1) se puede seleccionar con referencia a la técnica anterior, de manera que, el secado puede ser llevado a cabo con el procedimiento del secado por microondas que se ha descrito anteriormente, y la calcinación puede ser llevada a cabo por calcinación en un horno vertical, tal como se ha descrito anteriormente.

45 En la presente invención, el objetivo del lavado con agua de las partículas de criba molecular 4A en la etapa (3) es principalmente eliminar los iones de sodio libre por lavado con agua; mientras que el objetivo del lavado con agua de las partículas de criba molecular 5A es principalmente eliminar los iones cloruro por lavado con agua. El tratamiento de lavado con agua es bien conocido por los técnicos en la materia, y no se explicará en detalle adicionalmente y no se hará referencia al mismo en las realizaciones de la presente invención de manera expresa.

50 La presente invención proporciona adsorbente de criba molecular 5A preparado por el procedimiento de preparación que se da a conocer en la presente invención.

55 La capacidad de adsorción para n-hexano del adsorbente de criba molecular 5A preparado con el procedimiento que se da a conocer en la presente invención es de  $120\text{mg/g}$  o superior, preferentemente  $130\text{mg/g}$  o superior, más preferentemente  $130-140\text{mg/g}$ .

En la presente invención, las pérdidas por ignición del adsorbente de criba molecular 5A a 580°C es de 5% en peso o inferior, preferentemente 2-4% en peso.

5 En la presente invención, el contenido de humedad en el adsorbente de criba molecular 5A se expresa por la pérdida por ignición después de 1,5h de ignición a 580°C, es decir, la proporción de la pérdida de peso del adsorbente de criba molecular 5A después de la ignición con respecto a la masa del adsorbente de criba molecular 5A antes de la ignición.

10 En la presente invención, el diámetro de las partículas del adsorbente de criba molecular 5A es preferentemente de 0,2-1,5mm, más preferentemente de 0,3-0,9mm.

En la presente invención, la capacidad de adsorción para el n-hexano se mide, según la norma industrial Q/SH349551.

15 En la presente invención, la proporción de intercambio de calcio se refiere al porcentaje de iones sodio sustituidos por iones calcio en las cribas moleculares y se mide por el procedimiento definido en la norma industrial Q/SH349550.

En la presente invención, el diámetro promedio de los granos de los cristales se mide por el método SEM.

20 En la presente invención, la intensidad adsorbente se mide por el procedimiento dado a conocer en la patente CN1261201C, y se expresa por la proporción de rotura a una presión de 250N. Cuanto menor es la proporción de rotura, mayor es la resistencia.

El contenido de criba molecular en el adsorbente se mide por el procedimiento de medición definido en ASTM D5357-2003(2008)e1.

25 El diámetro de las partículas esféricas se mide con galga micrométrica y se lee directamente.

El volumen total de poros se mide mediante el procedimiento de medición definido en GB/T5816-1995.

Ejemplo 1

30 (1) Se toma 400kg de material en polvo de criba molecular 4A de tipo comercial (contenido de humedad 21% en peso, diámetro promedio de los granos de los cristales 0,7µm y capacidad de adsorción para el metanol de 181mg/g), 20kg de kaolin (contenido de humedad: 22% en peso), y 10kg de sesbania en polvo como formador de poros, cargándolo en un mezclador de doble husillo y mezclando durante 3h, tomando 50kg del material mezclado y cargándolo en una cuba (cuba de recubrimiento de azúcar) con un diámetro de 1,2m, llevada a cabo conformación por rodillos para producir partículas (las condiciones de trabajo en la cuba comprenden: velocidad de rotación controlada a 30rpm, la proporción de añadidura de agua asegura que el contenido de humedad en el material aumenta en 3-5% en peso interrumpir la adición de agua cuando el contenido de humedad del material alcanza 45-50% en peso; y manteniendo entonces la velocidad de rotación de la cuba a 30-40 rpm y funcionando durante 3-5h); llevar a cabo el tratamiento de pulido durante 1-2h después de que el diámetro de las bolas alcanza 0,3-1,0mm, y a continuación cribar el material para obtener muestras de partículas, producir partículas por formación en rodillos en 20 cubas idénticas con dicho procedimiento, y obtener 1 tonelada de partículas finalmente (contenido de humedad 43% en peso, y diámetro 0,3-0,9mm);

45 Tratar las partículas por secado de microondas (las condiciones de secado comprenden: la potencia es de 300KW; se utiliza aire limpio en el proceso de secado para llevar a cabo una elevada producción de vapor de agua en el proceso de secado, y el aire limpio es aire con el punto de rocío controlado a 0°C, fluyendo el aire limpio de manera controlada a 800m<sup>3</sup>/h), para reducir un contenido de humedad en las partículas a 17% en peso; y a continuación, cargar las partículas en un horno de cinta de malla para calcinación (las condiciones de calcinación incluyen: temperatura: 550-560°C, tiempo: 2,2h), para obtener partículas matriz finalmente (contenido de humedad: 2,3% en peso).

50 (2) Mantener las partículas matriz en un recinto de pre-humedecido a 70-80%HR de humedad del aire, hasta que el contenido de humedad en las partículas matriz llega a 19,5% en peso; a continuación, cargar las partículas matriz pre-humedecidas en un reactor de síntesis para su contacto con solución de hidróxido sódico para transformación cristalina (la proporción de volumen de la solución de hidróxido sódico con respecto a las partículas matriz pre-humedecidas es 2,5, la concentración de solución de hidróxido sódico es de 0,12mol/L, la temperatura de contacto es 96°C, y el tiempo de contacto es de 3h), de manera que la mayor parte del aglomerante es transformado en cribas moleculares 4A (aproximadamente a 80% en peso de aglomerantes transformado en criba molecular 4A, de manera que la cantidad de aglomerante transformado en cribas moleculares 4A se deduce de la variación de la capacidad de adsorción para el metanol; por ejemplo, si el contenido de cribas moleculares 4A en el material en polvo es de 94% en peso, el contenido de aglomerante es 5% en peso, el contenido de formador de poros es de 1% en peso, y la capacidad de adsorción inicial para el metanol en las cribas moleculares 4A es de 180mg/g, el valor incrementado de la capacidad de adsorción después de transformar 80% en peso del aglomerante en cribas moleculares 4A será de  $X=(180*5)*0,8/94=7,66\text{mg/g}$ , para obtener partículas de criba molecular 4A;

(3) Lavar las partículas de criba molecular 4A con agua para eliminar los iones libres de sodio y, a continuación cargar las partículas de criba molecular 4A lavadas con agua en un reactor tipo columna para establecer contacto con solución de cloruro cálcico para intercambio del ión calcio; en el que la concentración de la solución de cloruro cálcico es de 0,55mol/L, la proporción de volumen de la solución de cloruro cálcico a las partículas de criba molecular 4A es de 2, el tiempo de contacto es de 3,5h, la temperatura de contacto es de 95°C, el intercambio de ión calcio se puede repetir durante varios ciclos hasta que la proporción de intercambio de calcio de las partículas de criba molecular 4A alcanza 90%, obteniendo partículas de criba molecular 5A; a continuación, lavar las partículas de criba molecular 5A con agua para eliminar los iones cloruro y, a continuación llevar a cabo secado por microondas (las condiciones de secado comprenden: potencia de 300KW, se utiliza aire limpio en el proceso de secado, para arrastrar una gran cantidad de vapor de agua producido en el proceso de secado, de manera que el aire limpio es aire con punto de rocío controlado a 0°C, y el caudal de aire limpio es controlado a 800m<sup>3</sup>/h), reducir el contenido de humedad en las partículas de criba molecular 5A a menos de 18% en peso; calcinar finalmente en un horno vertical (de la empresa Chemical Machinery Works of SINOPEC Nanjing Chemical Industry Co., Ltd.) para deshidratar (el volumen del horno vertical es controlado a 1,8m<sup>3</sup>, la relación altura-diámetro del horno vertical es de 1, la temperatura del aire limpio en el proceso de calcinación es controlada a 550-570°C, la presión del aire limpio es de 2MPa, el caudal de aire limpio es controlado a 2.000m<sup>3</sup>/h, el aire limpio es aire con el punto de rocío controlado a -25°C, y el tiempo de calcinación es de 2h), obteniendo adsorbente de partículas de criba molecular 5A (el contenido de humedad en el adsorbente es 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A es de 98% en peso, el diámetro del adsorbente es 0,3-0,9mm, y las características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

#### Ejemplo 2

Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la diferencia siguiente: el diámetro promedio de los granos de cristal de las cribas moleculares en polvo 4A utilizadas en la etapa (1) es 1,0µm (contenido de humedad 21% en peso, capacidad de adsorción para el metanol 181 mg/g), y las condiciones para el pre-humedecido de las partículas matriz en la etapa (2) aseguran que el contenido de humedad en las partículas matriz pre-humedecidas es del 22% en peso; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 2,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A es de 98% en peso, el diámetro del adsorbente es de 0,3-0,9mm, y las características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad adsorbente para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

#### Ejemplo 3

Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la siguiente diferencia: el diámetro promedio de los granos de cristales del material en polvo de criba molecular 4A utilizado en la etapa (1) es de 0,6µm (contenido de humedad 21% en peso, capacidad de adsorción para metanol 181mg/g), y las condiciones para el pre-humedecido de las partículas matriz en la etapa (2) aseguran que el contenido de humedad en las partículas matriz pre-humedecidas es de 18% en peso; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 1,5% en peso; medido en base al peso en seco del adsorbente, contenido de cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

#### Ejemplo 4

Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la diferencia siguiente: el diámetro promedio de los granos de los cristales del material en polvo de criba molecular 4A utilizado en la etapa (1) es de 1,7µm (contenido de humedad de 21% en peso, capacidad de adsorción para metanol de 181mg/g); obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad del adsorbente 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente, contenido de las cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

#### Ejemplo 5

Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la diferencia siguiente: el diámetro promedio de los granos de los cristales del material en polvo de criba molecular - 4A- utilizado en la etapa (1) es de 0,3µm (contenido de humedad de 21% en peso, capacidad de adsorción para metanol 181mg/g); obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad del adsorbente 3,5% en peso, medido en base al peso seco del adsorbente, contenido de las cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).



## Ejemplo 6

5 Preparar partículas de adsorbente de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la siguiente diferencia: condiciones para el pre-humedecido de partículas de matriz en la etapa (2) para asegurar contenido de humedad en las partículas de matriz pre-humedecidas de 13,6% en peso; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente, contenido de las cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

10

## Ejemplo 7

15 Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la diferencia siguiente: las partículas de criba molecular 5A son secadas con un procedimiento ordinario de secado en horno de la etapa (3), y las condiciones de secado comprenden: temperatura de 120°C y tiempo de secado de 8h, contenido de humedad en las partículas de criba molecular 5A después de secado reducido a 17% en peso; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 3,5% en peso; medido en base al peso en seco del adsorbente, contenido de cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1.

20

## Ejemplo 8

25 Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la siguiente diferencia: las partículas de criba molecular 5A son calcinadas con un procedimiento de calcinación en horno de mufla ordinario en la etapa (3), y las condiciones de calcinación comprenden: temperatura de 550°C y tiempo de calcinación 3h; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente, contenido de las cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

30

## Ejemplo 9

35 Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la diferencia siguiente: la cantidad de material en polvo de criba molecular 4A es de 350kg; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente; contenido de las cribas moleculares 5A de 96% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

40

## Ejemplo 10

45 Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el procedimiento de preparación descrito en la realización 1, con la diferencia siguiente: se utiliza conformación por extrusión, en vez de conformación por rodillos; obtener finalmente adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente; contenido de las cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 1-2mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

50

## Ejemplo comparativo 1

55 Preparar partículas adsorbentes de criba molecular 5A con el método de preparación descrito en el ejemplo 1, con la siguiente diferencia: la transformación cristalina es llevada a cabo directamente sin pre-humedecimiento en la etapa (2); finalmente obtener adsorbente de partículas de criba molecular 5A (contenido de humedad en el adsorbente de 3,5% en peso; medido en base al peso seco del adsorbente, contenido de cribas moleculares 5A de 98% en peso, diámetro del adsorbente de 0,3-0,9mm, y características relevantes del adsorbente (por ejemplo, capacidad de adsorción para n-hexano) se muestran en la Tabla 1).

60

65 Se puede apreciar por el resultado de la Tabla 1: la capacidad de adsorción para n-hexano de las partículas adsorbentes de criba molecular 5A obtenidas con el método de preparación que se da a conocer en la presente invención es de 120mg/g o superior, preferentemente 133mg/g o superior, que es mucho más elevada que la capacidad de adsorción para n-hexano de las partículas adsorbentes de criba molecular 5A obtenidas con el método de preparación de la técnica anterior; además, en comparación con las partículas de adsorbente de criba molecular 5A obtenidas mediante el método de preparación de la técnica anterior, las partículas adsorbentes de criba molecular 5A de la presente invención tienen una resistencia mucho más elevada. Por lo tanto, el adsorbente de criba molecular 5A

preparado por el método de preparación que se da a conocer en la presente invención es especialmente adecuado para su utilización como adsorbente para n-alcanos.

Tabla 1

Muestra	Diámetro promedio de los granos cristalinos de criba molecular - 5A-/ $\mu\text{m}$	Capacidad de adsorción para n-hexano (mg de n-hexano/g de adsorbente)	Proporción de rotura a 250N (%)	Volumen total de poros/ $\text{cm}^3/\text{g}$
Ejemplo 1	0,72	135,1	6,6	0,35
Ejemplo 2	1,30	133,5	6,7	0,29
Ejemplo 3	0,65	135,0	6,6	0,32
Ejemplo 4	1,72	129,7	6,8	0,28
Ejemplo 5	0,33	129,5	7,8	0,28
Ejemplo 6	0,72	123,7	8,9	0,28
Ejemplo 7	0,72	129,1	6,8	0,29
Ejemplo 8	0,72	128,9	6,6	0,29
Ejemplo 9	0,72	134,1	6,6	0,33
Ejemplo 10	0,72	126,9	9,0	0,26
Ejemplo comparativo 1	0,72	115,5	13,9	0,25

5

Si bien algunos ejemplos preferentes de la presente invención se han descrito en lo anterior, la presente invención no está limitada a los detalles de dichas realizaciones. Los técnicos en la materia pueden introducir modificaciones y variaciones en el esquema técnico de la presente invención sin salir del espíritu de la misma. No obstante, todas estas modificaciones y variaciones se considerarán comprendidas entre el dominio protegido de la presente invención.

10

Además, se debe apreciar que las características técnicas descritas en las realizaciones anteriores se pueden combinar de cualquier manera apropiada, siempre que no se produzca conflicto entre las características técnicas de la combinación.

15

Además, las diferentes realizaciones de la presente invención pueden ser combinadas libremente según sea necesario, siempre que las combinaciones no se aparten del ideal y espíritu de la presente invención. No obstante, dichas combinaciones se considerarán que están incluidas dentro del alcance que se da a conocer en la presente invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Adsorbente de criba molecular 5A, en el que el diámetro promedio de los granos cristalinos de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 0,2-2,1 $\mu$ m; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 92% en peso o superior; la proporción de rotura del adsorbente a 250N es de 9% o inferior.
- 10 2. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que el diámetro promedio de los granos cristalinos de las cribas moleculares 5A es de 0,5-1,5 $\mu$ m; medido en base al peso seco del adsorbente, el contenido de cribas moleculares 5A en el adsorbente es de 96-99% en peso, y la proporción de rotura del adsorbente a 250N es de 4-7%.
- 15 3. Adsorbente, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el adsorbente adopta forma de partículas esféricas, y preferentemente el diámetro de las partículas esféricas es de 0,1-1,6mm.
- 20 4. Adsorbente, según la reivindicación 3, en el que el diámetro de las partículas esféricas es de 0,3-1,3mm.
- 25 5. Adsorbente, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el volumen total de poros del adsorbente es de 0,28cm<sup>3</sup>/g o superior.
- 30 6. Adsorbente, según la reivindicación 5, en el que el volumen total de poros del adsorbente es de 0,29-0,35cm<sup>3</sup>/g.
- 35 7. Adsorbente, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la capacidad de adsorción para n-hexano del adsorbente es de 120mg/g o superior.
- 40 8. Adsorbente, según la reivindicación 7, en el que la capacidad de adsorción para n-hexano del adsorbente es de 130-140mg/g.
- 45 9. Procedimiento para la preparación de adsorbente de criba molecular 5A, que comprende:
- (1) procesar un material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante por conformación por rodillos para conseguir partículas; secar y calcinar las partículas para obtener partículas matriz;
- (2) pre-humedecer las partículas matriz, y a continuación, llevar a cabo transformación cristalina, de manera que el aglomerante de las partículas matriz es transformado esencialmente en cribas moleculares 4A, para obtener partículas de cribas moleculares 4A;
- (3) lavado de las partículas de criba moleculares 4A con agua, y a continuación llevar a cabo intercambio de calcio para obtener partículas de cribas moleculares 5A; lavar las partículas de cribas moleculares 5A con agua y a continuación secar y calcinar las partículas.
- 50 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que condiciones de pre-humedecimiento de las partículas matriz en la etapa (2) asegura el contenido de humedad en las partículas matriz pre-humedecidas de 15% en peso o superior, preferentemente 18-22% en peso.
- 55 11. Procedimiento, según la reivindicación 9 ó 10, en el que el proceso de pre-humedecimiento de la etapa (2) es llevado a cabo mediante las siguientes etapas: mantener las partículas matriz en un entorno húmedo durante 1-10h, en el que, la humedad del entorno húmedo es preferentemente de 10-100%HR, más preferentemente de 60-80%HR.
- 60 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que en la etapa (2), las partículas matriz pre-humedecidas son tratadas por transformación cristalina en condiciones de transformación cristalina que aseguran que el 80% en peso o más de aglomerante de las partículas matriz está formado en cribas moleculares 4A.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el proceso de transformación cristalina es llevado a cabo por medio de las siguientes etapas: controlar las partículas matriz pre-humedecidas para establecer contacto con una solución de hidróxido sódico; preferentemente las condiciones de contacto incluyen: concentración de la solución de hidróxido sódico de 0,1-0,25mol/L, proporción de volumen de la solución de hidróxido sódico con respecto a las partículas matriz pre-humedecidas de 1-9:1, temperatura de contacto de 50-150°C, tiempo de contacto de 1-6h.
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el diámetro promedio de los granos de los cristales de las cribas moleculares 4A en la etapa (1) es de 0,2-2,1 $\mu$ m, preferentemente de 0,5-1,5 $\mu$ m.
15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el material en polvo que contiene cribas moleculares 4A y una fuente de aglomerante en la etapa (1) contiene además un conformador de poros; preferentemente el conformador de poros es uno o varios de: lignina, carboximetil celulosa sódica, y polvo de sesbania.

16. Procedimiento, según la reivindicación 15, en el que en el material en polvo, el contenido de cribas moleculares 4A es de 90-99% en peso, el contenido de fuente de aglomerante es de 0,5-9% en peso, y el contenido de formador de poros es de 0,1-8% en peso.
- 5 17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en el que la fuente de aglomerante de la etapa (1) es uno o varios de: Kaolin, arcilla Yangkan, y diatomita.
- 10 18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en el que después de lavado con agua, las partículas de criba molecular 5A de la etapa (3) son secadas por microondas para asegurar el contenido de humedad de las partículas de criba molecular 5A de 18% en peso o inferior.
- 15 19. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, en el que las partículas de criba molecular 5A en la etapa (3) son calcinadas en estado fluido en una presión de 1-5MPa de aire limpio, y las condiciones de calcinación aseguran que el contenido de humedad en las partículas de criba molecular 5A calcinadas es de 5% en peso o inferior, y el aire limpio es aire con un punto de rocío controlado dentro de un rango de 50°C~-50°C.
- 20 20. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19, en el que la etapa (3), el proceso de intercambio de calcio es llevado a cabo mediante las siguientes etapas: control de las partículas de criba molecular 4A lavadas con agua para contacto con solución de cloruro cálcico; preferentemente las condiciones de contacto incluyen: concentración de solución de cloruro cálcico de 0,1-1,2mol/L, proporción de volumen de la solución de cloruro cálcico a las cribas moleculares 4A lavadas con agua de 1-9:1, temperatura de contacto de 50-150°C, tiempo de contacto de 1-16h.
- 25 21. Adsorbente de criba molecular 5A preparado con el procedimiento correspondiente a cualquiera de las reivindicaciones 9-20.