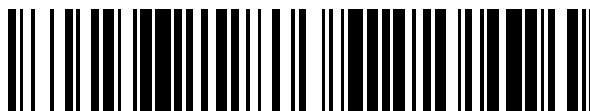


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 785**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.06.2008** **PCT/FR2008/050965**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008** **WO08152319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2008** **E 08805908 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019** **EP 2152402**

54 Título: **Aglomerados esféricos a base de zeolita(s), su procedimiento de obtención y su utilización en los procedimientos de adsorción o en catálisis**

30 Prioridad:

04.06.2007 FR 0755452
12.07.2007 US 949288 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2020

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

LUTZ, CÉCILE;
SZENDROVICS, SYLVIE y
PERSILLON, QUITTERIE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 785 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aglomerados esféricos a base de zeolita(s), su procedimiento de obtención y su utilización en los procedimientos de adsorción o en catálisis

Campo técnico

5 La invención se refiere a aglomerados esféricos a base de zeolita(s) y arcilla(s), de tamaño y de morfología controlados: tamaño inferior o igual a 600 μm , muy buena esfericidad, con alto contenido de material zeolítico, su procedimiento de obtención, así como su utilización en el campo de la catálisis y en procedimientos de separación de flujos gaseosos o líquidos.

10 La invención se refiere además a un concentrador de oxígeno de asistencia respiratoria que comprende dichos aglomerados.

La utilización de tales aglomerados es particularmente ventajosa en las aplicaciones donde el control de la morfología en términos de tamaño, homogeneidad y/o esfericidad es importante, en el mismo sentido que el alto contenido en material activo (material zeolítico), y en los procedimientos que requieren resistencias mecánicas elevadas a la compresión y a la atrición y pérdidas de carga controladas, especialmente en los procedimientos de adsorción, y más particularmente en los modulados a presión o en catálisis.

Técnica anterior

En general, las zeolitas sintéticas se obtienen después de un proceso de nucleación y cristalización de geles de silico-aluminatos: el tamaño de los cristallitos angulosos así producidos es del orden del micrómetro a algunos micrómetros: se denominan entonces polvos. Estos polvos tienen un uso industrial incómodo: difíciles de manipular debido a su mala colabilidad en procedimientos dinámicos que implican fluidos en circulación, generan pérdidas de carga importantes y una mala distribución de los flujos en los lechos.

Se prefiere recurrir a formas aglomeradas granulares: estos aglomerados, ya estén en forma de placas, bolas, hilados o extruidos, están habitualmente constituidos por polvo(s) de zeolita, que constituye(n) el material activo, y un aglomerante, la mayoría de las veces inerte, destinado a garantizar la cohesión de los cristales de zeolita(s) entre sí. Se eligen en general aglomerantes para que confieran a los aglomerados una resistencia mecánica suficiente para resistir las vibraciones y los movimientos a los cuales son sometidos durante sus diversos usos.

Los aglomerados se forman generalmente a partir de una mezcla pastosa de zeolita(s) y de aglomerante y eventualmente de uno o varios aditivos destinados por ejemplo a facilitar la manipulación de la pasta por modificación de la reología y/o del poder adhesivo o de conferir a los aglomerados finales propiedades satisfactorias, especialmente porosidad, muy importante en las aplicaciones en adsorción.

Los procedimientos de conformación de los sólidos son de una gran diversidad, como lo muestra la obra de referencia «*Size Enlargement By Agglomeration*» de W. Pietsch, John Wiley and Sons, Chichester.

En el campo de la aglomeración de las zeolitas, el experto en la técnica utiliza procedimientos de conformación por prensado, especialmente por extrusión. Los aglomerados obtenidos de este modo son cilíndricos y no esféricos, lo que dificulta el llenado homogéneo de las columnas de adsorción.

Es posible triturar los aglomerados cilíndricos para obtener partículas más finas, pero la morfología de estas partículas es entonces muy irregular y se forma mucho polvo.

También es habitual recurrir a procedimientos de conformación por agitación y colisiones, por ejemplo tambores granuladores, platos granuladores, que funcionan por ejemplo de manera continua, o mezcladores granuladores utilizados en general de manera discontinua, denominados también a veces también «*noduladores*». El documento US6100211 describe aglomerados zeolíticos que tienen un contenido en masa solamente del 25% al 75% en peso de zeolita. El documento EP0273736 describe aglomerados zeolíticos preparados con una cantidad de agua muy importante, de tal modo que sus propiedades mecánicas no parecen alcanzar valores suficientes para la aplicación prevista en la presente invención. El documento US6524984 describe aglomerados zeolíticos de diámetro medio de 30 μm y en los cuales el aglomerante no es una arcilla, sino sílice oligómera. El documento GB1124524 describe un procedimiento de preparación de cuerpos esféricos a partir de zeolitas sintéticas que emplea platos giratorios, lo que no permite la obtención de valores satisfactorios referentes a los criterios de redondez y de alargamiento. El documento JP3799678-B2 divulga a su vez aglomerados de tamaño comprendido entre 0,5 mm y 2 mm obtenidos por extrusión y después pulido.

50 Estas técnicas alcanzan, sin embargo, sus límites cuando se trata de obtener aglomerados de tamaño muy pequeño, de morfología regular, con propiedades mecánicas aceptables para sus usos en procedimientos industriales de adsorción. En efecto, se dificulta el manejo de las instalaciones industriales de granulación, las proporciones de reciclado son elevadas, lo que aumenta considerablemente los costes de producción, la morfología de los aglomerados es irregular y sus propiedades mecánicas son mediocres, debido a un tiempo de permanencia

demasiado corto para permitir una compactación suficiente.

Por otra parte, a menudo es necesario secar al menos parcialmente los aglomerados antes de efectuar la selección por tamizado de las partículas con el corte granulométrico deseado. Se constata que las partículas húmedas colmatan a menudo los tejidos de tamizado.

- 5 Otra técnica consiste en hacer circular el polvo de manera continua, por gravedad, en un tubo vertical en el cual está colocada una turbina vertical rápida de palas de inclinación regulable. Corriente arriba, el aglomerante es proyectado de manera continua sobre el flujo dispersado de polvo. Las partículas así formadas entran en colisión con otras partículas húmedas para formar pequeños aglomerados. Su granulometría es fina, pero son poco densos, carecen de forma y poco sólidas, lo cual es útil en las aplicaciones donde se busca una dispersión fácil y rápida de los aglomerados, pero no es apropiada cuando se utilizan estos aglomerados en procedimientos de adsorción, por ejemplo, de gases industriales.

- 10 Por otra parte, existen procedimientos de conformación por dispersión en forma de gotas de suspensión, seguida de una fase de consolidación por gelificación, polimerización, solidificación o secado. Los procedimientos sol-gel operan por gelificación de gotas en suspensión en un líquido no miscible. Esta técnica, aunque eficaz, es particularmente costosa.

Otro procedimiento consiste en aprisionar el polvo en una membrana continua polimerizada *in situ* en la interfase de una suspensión. Las partículas obtenidas son de pequeño tamaño, en general de diámetro volumétrico medio (D_{50}) inferior a 20 μm .

- 20 Otro método consiste en el revestimiento de un polvo mediante una película de polímero precipitado a partir de una solución coloidal desestabilizada de este polímero.

Otro procedimiento denominado en inglés « *prilling* » consiste en solidificar gotas en fusión por caída libre en una corriente de aire ascendente, de modo que se forman perlas de algunos milímetros. Su resistencia mecánica es baja. Además, la altura de caída necesaria es importante y las inversiones son cuantiosas.

- 25 Finalmente, la técnica de atomización efectúa simultáneamente el secado continuo de las gotitas pulverizadas en una atmósfera de gases calientes y la conformación del sólido en suspensión en las gotitas. Las industrias de fabricación de detergentes recurren muy a menudo a dicha técnica atomizando mezclas complejas que contienen tensioactivos que garantizan la detergencia, agentes secuestrantes tales como zeolitas, sales carbonatos o fosfatos destinadas a aumentar la eficacia de los tensioactivos ablandando el agua y aumentando la alcalinidad, arcillas de tipo bentonita para facilitar la puesta en suspensión de la suciedad o de tipo montmorillonita con propiedades suavizantes, sales solubles neutras para ajustar la densidad o promover la detergencia, aditivos orgánicos tales como derivados de la celulosa para impedir la redeposición, correctores ópticos, quitamanchas, enzimas, antiespumantes o agentes espumantes, polímeros floculantes, reofluidizantes o dispersantes.

- 30 La conformación de los detergentes o de algunos de sus constituyentes en forma de pequeños objetos aglomerados relativamente esféricos permite mejorar la fluidez de los polvos y limitar su apelmazamiento, es decir, su agregación durante el almacenamiento, en particular en atmósferas con humedad relativa elevada. Pero la técnica de atomización aplicada a las formulaciones de detergencia tiene sobre todo la ventaja de fabricar aglomerados muy poco densos, a menudo huecos, mecánicamente poco resistentes, capaces de disgregarse muy rápidamente sin formar grumos. La densidad aparente de estos aglomerados es inferior a 500 g/L.

Los siguientes documentos se citan a título ilustrativo.

- 40 El documento EP-B1-1 215 277 propone de este modo partículas de soporte de tensioactivo a base de zeolita, polímero(s) y sal(es) solubles en agua, capaces de disgregarse rápidamente.

- 45 Para limitar el apelmazamiento durante el almacenamiento y mejorar la detergencia, el documento EP-A1-1 529 833 recomienda fabricar aglomerados, constitutivos de detergente, con 10% a 54% de zeolita, y de 8% a 75% de polímero carboxilato y eventualmente aditivos tales como tensioactivos, reofluidizantes, agentes quelantes, sales y arcillas suavizantes.

- 50 A veces es deseable fabricar un detergente más compacto que el obtenido por la sola técnica de atomización, conservando, sin embargo, las propiedades obtenidas con los aglomerados muy poco densos atomizados; para aumentar la densidad se llevan a cabo postratamientos: por ejemplo, los documentos WO-A1-2000/077140 y WO-A1-2000/077141 proponen incorporar una fracción de aglomerados obtenidos por procedimientos distintos de la atomización.

Otro sector industrial que recurre con frecuencia a la conformación por atomización de mezclas que contienen zeolita es el de la catálisis. La resistencia mecánica de los catalizadores, especialmente su resistencia a la atrición, es particularmente importante, ya que se llevan a cabo en condiciones extremadamente severas, como por ejemplo en procedimientos de craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Para conferir propiedades mecánicas apropiadas a los catalizadores, es habitual limitar la cantidad de material activo zeolítico a menos del 60% del aglomerado, como lo muestran los documentos US-A-4 022 714, US-A-4 357 265, EP-A1-0 112 956 y US-A-4 826 793.

5 Otra manera de obtener resistencias mecánicas elevadas consiste en asociar la zeolita a soles de sílice o de alúmina que a continuación se secan o gelifican para endurecerlos, véanse por ejemplo los documentos GB-A-1 145 405, US-A-4 252 688, US-A-4 542 118 y US-A-5 164 073. En los documentos US-A-4 612 298 y EP-A1-0 112 956, se introduce arcilla en la formulación que actúa principalmente para atrapar los eventuales venenos del catalizador y aumentar de este modo la eficacia catalítica.

10 En ciertos casos, los catalizadores se preparan a partir de bolas de arcilla(s) o de mezclas de arcillas calcinadas y se someten a un tratamiento de conversión en material zeolítico para crear el material activo para la catálisis y endurecer los aglomerados. Se puede mencionar por ejemplo los documentos GB-A-1 256 171, US-A-5 559 067, US 2004/235642 y US-A-4 520 119. Esta técnica no permite obtener contenidos de zeolita muy elevados ya que la conversión en zeolita no es más que parcial y relativamente lenta.

La conformación de los aglomerados zeolíticos por atomización se utiliza muy poco en el campo de la adsorción.

15 El documento GB 855 301 propone un método de síntesis de zeolita, seguido eventualmente de la conformación por atomización; el aglomerante utilizado para aglomerar los cristallitos de zeolita es silicato sódico líquido. Este tipo de aglomerante permite la obtención de propiedades mecánicas apropiadas, pero tiene tendencia a bloquear el acceso a la porosidad de los aglomerados, lo cual es perjudicial en procedimientos de adsorción.

20 Igualmente, el documento EP-B1-0 506 282 propone aglomerados de 40 µm a 800 µm, fabricados por atomización a partir de zeolita y de 10% a 30% de partículas de sílice amorfa coloidal que sirve de aglomerante.

25 Con el objetivo de obtener tamices moleculares que tengan una buena resistencia a la atrición y que presenten un tamaño medio comprendido entre 50 µm y 200 µm, óptimo para una utilización en lecho fluidizado, los documentos FR 1 505 184 y US 3 472 617 proponen la utilización de partículas de sílice-alúmina o de caolín conformadas por atomización, calcinadas a una temperatura superior a 425°C y someterlas a una digestión cáustica que las descomponen en una fase de envejecimiento a temperatura moderada y en una fase de cristalización alrededor de 100°C para convertirlas en zeolita, especialmente en zeolitas A, X o Y.

La conversión es lenta y parcial, lo cual hace que el procedimiento sea poco económico y el largo tratamiento cáustico corre el riesgo de poner en peligro la integridad de las partículas.

30 El documento US-A1-2006/0148642 presenta adsorbentes para eliminar el CO₂ en los humos, que comprenden uno o más compuestos activos capaces de formar carbonatos y retener de este modo el CO₂, un soporte poroso y un aglomerante inorgánico. Los adsorbentes fabricados por este método son semiesféricos, el soporte poroso no constituye más que una baja proporción de los aglomerados y la resistencia mecánica está garantizada por la incorporación de alúmina o de silicato de calcio, que después de reacciones en medio básico, forman aglomerantes muy duros.

35 El documento US 5 856 264 propone aglomerados adsorbentes huecos (cenosferas) para un acristalamiento doble, producidos por atomización a partir de mezclas de zeolita y de arcilla. Los efectos buscados son la disminución de la proporción de material adsorbente en el aglomerado y una baja densidad durante el llenado. El nivel de material inactivo arcilloso es al menos 20%. Los aglomerados tienen una resistencia mecánica tan limitada que no se puede cuantificar, como se indica en la columna 6, líneas 52 a 55. Este tipo de aglomerados es totalmente inadecuado para su utilización en procedimientos de adsorción dinámicos.

40 Existe una necesidad no satisfecha de disponer de aglomerados esféricos a base de zeolita(s) con un contenido elevado de zeolita(s), típicamente superior al 70% en masa expresado en equivalentes calcinados, de tamaño (diámetro volumétrico medio) inferior o igual a 0,6 mm y con una buena resistencia mecánica adaptada a la utilización en procedimientos de adsorción, en catálisis.

45 La firma solicitante ha descubierto que era posible atenuar los inconvenientes mencionados en la técnica anterior y fabricar de manera económica por atomización aglomerados con un fuerte contenido de material activo zeolítico, densos, mecánicamente resistentes y de morfología controlada lo más próxima posible a la esfericidad.

Descripción de la invención

50 Salvo indicación en contra, de ahora en adelante las proporciones indicadas son proporciones en peso, expresadas para los constituyentes sólidos en equivalentes calcinados, sobre la base de calcinaciones realizadas a 950°C durante 1 hora.

La presente invención se refiere a aglomerados zeolíticos:

- de contenido en zeolita(s) estrictamente superior o igual al 80%, y ventajosamente superior o igual al 90% en masa y que contiene como máximo 20%, y ventajosamente como máximo 10% de aglomerante inerte,

cuantificados en equivalentes calcinados, comprendiendo dicho aglomerante inerte, que consiste preferiblemente en una arcilla o una mezcla de arcillas

- de diámetro volumétrico medio (D_{50}) de 50 μm a 400 μm , más preferiblemente de 50 a 250 μm ;
- de densidad aparente de 0,5 g/cm^3 a 0,8 g/cm^3 ;
- 5 • de resistencia a la compresión en lecho (REL) medida según la norma ASTM 7084-04 de 0,5 MPa a 3 MPa, preferiblemente de 0,75 MPa a 2,5 MPa;
- redondez media del 85% al 100%, preferiblemente del 90% al 100%;
- de alargamiento, tal que el porcentaje de partículas con un alargamiento del 0% es de 10 a 100, y preferiblemente de 25 a 100, y el porcentaje de partículas con un alargamiento inferior al 10% es de 70 a 100 y preferiblemente de 80 a 100.

En la presente invención, los aglomerados comprenden una zeolita o una mezcla de zeolitas ventajosamente elegidas entre zeolitas A, faujasitas, preferiblemente Y, X, LSX, chabazita y clinoptilolita. La o las zeolita(s) presenta(n) ventajosamente tamaños de cristales, medidos en un microscopio electrónico de barrido (MEB), comprendidos entre 0,5 μm y 20 μm , preferiblemente entre 0,5 μm y 10 μm . Se pueden observar a veces zeolitas de tamaños inferiores a 0,5 μm , pero no son mayoritarias.

El aglomerante comprendido en los aglomerados zeolíticos de la presente invención comprende (es decir, es a base de) una arcilla o una mezcla de arcillas. Estas se eligen preferiblemente entre caolines, caolinitas, nacritas, dickitas, haloisitas, atapulgitas, sepiolitas, montmorillonitas, bentonitas, ilitas y/o metacaolines, más preferiblemente entre caolines y las haloisitas.

Según un aspecto particularmente preferido de la invención, el aglomerante presente en los aglomerados está constituido únicamente por una o varias arcillas, preferiblemente por una sola arcilla.

Los aglomerados zeolíticos según la presente invención pueden comprender también uno u otros diversos componentes, en cantidad comprendida entre el 0% y el 5%, preferiblemente entre el 0% y el 1%, preferiblemente incluso entre el 0% y el 0,5% en peso respecto al peso del aglomerado zeolítico. Estos otros componentes son generalmente los residuos de los aditivos, y otros auxiliares de síntesis de dichos aglomerados zeolíticos, que se describirán más adelante.

Ejemplos de tales componentes son por ejemplo las cenizas de los aditivos después de la calcinación, sílice y otros. Se ha de entender que estos otros componentes están generalmente presentes en estado de residuos o de trazas y no se utilizan para aportar ningún carácter aglomerante o cohesivo a los aglomerados zeolíticos de la invención.

El diámetro volumétrico medio (D_{50}) de los aglomerados se determina por tamizado. La densidad aparente por pesada de la cantidad de producto contenido en un volumen medido dado, que se ha llenado por caída libre de los aglomerados desde una altura conocida desde un embudo de orificio conocido.

Como se ha indicado anteriormente, el diámetro volumétrico medio (D_{50}) de los aglomerados zeolíticos según la invención está comprendido entre 50 μm y 400 μm . Se prefieren más particularmente los aglomerados zeolíticos cuyo diámetro volumétrico medio está comprendido entre 50 μm y 180 μm . Según otro aspecto, se prefieren los aglomerados zeolíticos cuyo diámetro volumétrico medio está comprendido entre 250 μm y 400 μm .

El método seleccionado para caracterizar la resistencia mecánica de los aglomerados es la norma ASTM D 7084-04 que permite determinar la resistencia a la compresión de un lecho de sólidos constituidos por bolas o extruidos de longitud inferior o igual a 4,8 mm. Se impone una fuerza creciente por tramos mediante un pistón sobre una muestra de 20 cm^3 de aglomerados colocados en un cilindro metálico de sección interna conocida.

Los finos obtenidos en los diferentes tramos de presión se separan por tamizado y se pesan. Los tamices utilizados están adaptados para los aglomerados de tamaño inferior a 1.000 μm . Se utilizan tamices de 200 μm , 80 μm y 40 μm para los aglomerados de tamaños medios comprendidos respectivamente entre 500 μm y 1.000 μm , entre 180 μm y 500 μm y respectivamente entre 50 μm y 180 μm .

En una gráfica que representa la masa acumulada de finos obtenidos en función de la fuerza aplicada sobre el lecho de adsorbente, la resistencia a la compresión del lecho (REL) se determina por interpolación de la carga aplicada al 0,5% en masa de finos acumulados y el cálculo de la presión correspondiente en MPa, relacionando la fuerza interpolada con la superficie de la sección interna del cilindro.

El alargamiento A, expresado en porcentajes y denominado a veces en la bibliografía « factor de forma elíptica », se calcula a partir de la relación entre el eje mayor y el eje menor de la elipse inercial de la partícula a y b, según la fórmula $A = 100 (1 - a/b)$. El alargamiento es igual a 0 para una partícula esférica; crece para formas que se

separan de la esfericidad y tiende a 100 para una partícula alargada tal como una fibra.

La redondez, comúnmente denominada en inglés « *roundness* », expresada en porcentaje, se calcula a partir de los momentos de la distribución de los círculos inscritos en la partícula tangentes a los puntos del contorno de la partícula, según un filtrado complejo. Es representativa de la variación del radio de curvatura de las partículas y traduce la madurez de un grano en un proceso de abrasión. Las asperezas suaves son más significativas que las asperezas muy salientes. Cuanto más se acerca la forma de las partículas a la esfericidad perfecta, más cerca está la redondez del 100%.

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de obtención de los aglomerados descritos anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 10 1/ mezclamiento y puesta en suspensión en agua de cristallitos de una o más zeolitas naturales o sintéticas en polvo, al menos un aglomerante a base de una arcilla o de una mezcla de arcillas, eventualmente hasta el 5%, preferiblemente entre el 0,1% y el 1%, de la masa total de sólidos en equivalentes calcinados de uno o más aditivos, preferiblemente orgánicos, que facilitan la dispersión, el mantenimiento en suspensión, y eventualmente hasta el 5% de la masa total de sólidos en equivalentes calcinados de una fuente de sílice líquida y/o sólida, que
- 15 representa preferiblemente entre el 1% y el 5% de la masa total de dichos sólidos, siendo la cantidad de agua introducida tal que el residuo seco de los materiales sódicos de la suspensión después de llevada a una temperatura de 950°C durante 1 hora esté comprendido entre 40% y 60%;
- 2/ conformación por atomización de la suspensión obtenida en 1/ para producir aglomerados esféricos en un gas caliente a una temperatura de entrada de 110°C a 300°C, preferiblemente de 130°C a 250°C, eventualmente
- 20 seguida de una etapa de tamizado y/o de tratamiento en ciclón;
- 3/ calcinación de los aglomerados obtenidos en 2/ a una temperatura de 500°C a 600°C, eventualmente precedida de una fase de secado post-atomización;
- 4/ eventualmente puesta en contacto del producto resultante de 3/ con una solución acuosa básica alcalina seguida de un lavado;
- 25 5/ eventualmente intercambio iónico parcial o total de los aglomerados zeolíticos obtenidos en 3/ o en 4/ seguido de un lavado;
- 6/ secado y activación a una temperatura de 200°C a 600°C del producto procedente de la etapa 4/ o 5/.

La o las zeolita(s) aplicada(s) en el procedimiento de la invención se elige(n) preferiblemente entre zeolitas A, faujasitas, preferiblemente Y, X, LSX, chabazita y clinoptilolita, como se ha indicado anteriormente.

- 30 La o las zeolita(s) aplicada(s) en la etapa 1/ está(n) en forma de polvo(s) y presenta(n) generalmente tamaños de cristales medidos en un MEB comprendidos entre 0,5 µm y 20 µm, preferiblemente entre 0,5 µm y 10 µm.
- El o los aglomerante(s) aplicado(s) comprende(n), y preferiblemente está(n) constituido(s) por una o más arcillas, eligiéndose estas últimas preferiblemente entre caolines, caolinitas, nacritas, dickitas, haloisitas, atapulgitas, sepiolitas, montmorillonitas, bentonitas, ilitas y/o metacaolines, más preferiblemente entre caolines y haloisitas.

- 35 Los aditivos, preferiblemente orgánicos, destinados a facilitar la dispersión, el mantenimiento en suspensión y el flujo de la preparación acuosa, son todos conocidos por el experto en la técnica, y se eligen más particularmente entre moléculas tensioactivas catiónicas, aniónicas, no iónicas o anfóteras.

- 40 Se pueden mencionar preferiblemente pero no exhaustivamente metilcelulosas y sus derivados, lignosulfonatos, ácidos policarboxílicos y ácidos de copolímeros carboxílicos, sus derivados aminados y sus sales, especialmente las sales alcalinas y las sales de amonio y soluciones tampón. Los aditivos se introducen a razón del 0% al 5%, preferiblemente del 0,1% al 1% en peso de la masa total de la masa de sólidos en equivalentes calcinados.

- 45 La cantidad de agua introducida es tal que el residuo seco de la suspensión después de llevada a una temperatura a 950°C durante 1 hora está comprendida entre el 40% y el 60%, preferiblemente entre el 50% y el 58%. Cuando la cantidad de agua introducida es tal que el residuo seco (materiales sólidos) es inferior al 40%, por ejemplo cuando se prepara la suspensión con una gran cantidad de agua, los aglomerados obtenidos no son suficientemente compactos y/o densos para presentar propiedades mecánicas apropiadas.

Cuando la cantidad de agua introducida es tal que el residuo seco (materiales sólidos) es superior al 60%, por ejemplo cuando se prepara la suspensión con una poca cantidad de agua, dicha suspensión se vuelve muy viscosa, incluso pastosa, y no se puede bombear o vehicular.

- 50 La mezcla y la puesta en suspensión de la etapa 1/ se lleva a cabo con agitación de modo que se obtenga una suspensión homogénea, fácilmente bombeable y preferiblemente poco propensa a la decantación. Los constituyentes de la mezcla se pueden introducir, por ejemplo uno a uno o mezclados en el agua a la que se han añadido previamente o no tensioactivos orgánicos.

La mezcla se mantiene eventualmente con agitación para evitar la sedimentación de las partículas sólidas. En caso de que sea necesario, se filtra la suspensión antes de la atomización.

- 5 Entre los constituyentes de la mezcla, es posible, pero no necesario añadir una fuente de sílice, como se ha indicado anteriormente. Esta adición de fuente de sílice no es, sin embargo, preferida, o solamente lo es en bajas proporciones, por ejemplo en un intervalo del 0,1% al 2%, preferiblemente del 0,1% al 1,5% de la masa total de la masa de sólidos en equivalentes calcinados.

- 10 La suspensión procedente de la etapa 1/ se envía a un atomizador mediante una bomba, se pulveriza y se seca para formar partículas esféricas de tamaños comprendidos entre 40 μm y 600 μm . El gas caliente, por ejemplo aire seco o nitrógeno, entra en la cámara de atomización a una temperatura comprendida en general entre 110°C y 300°C, preferiblemente entre 130°C y 250°C.

La temperatura del gas caliente se debe regular para que los aglomerados producidos estén suficientemente secos para no adherirse entre sí y que el agua sea expulsada de los granos esféricos, conservando estos su integridad física, es decir, sin que los granos estallen o se perforen bajo el efecto de una expulsión demasiado brusca de vapor de agua.

- 15 Las condiciones de atomización se ajustan según la geometría del atomizador y el tipo de boquillas de pulverización. Por ejemplo, el contenido de materiales sólidos y la viscosidad de la suspensión, los caudales y presiones de la suspensión y del gas dentro de la cámara y en la boquilla si es bi-fluida permiten regular el tamaño medio de los aglomerados, como lo muestra la obra « *Spray Drying Handbook* », K. Masters, 5th edition, Longman Scientific & Technical, (1991).

- 20 La utilización de atomizadores comerciales, atomizadores industriales de mayores tamaños o el uso de otros tipos de boquillas de pulverización no estarían fuera del alcance de la presente invención.

Después de la etapa 2/, las partículas más finas se pueden eliminar por tratamiento en ciclón y/o tamizado y/o las partículas demasiado gruesas por tamizado.

- 25 La duración de la etapa 2/ debe ser tal que después de la etapa 2/, los aglomerados estén suficientemente secos para no adherirse entre sí y para que el agua sea expulsada de los granos esféricos, conservando éstos su integridad física.

- 30 Los aglomerados procedentes de la etapa 2/ se pueden someter también a un tratamiento de acabado, según técnicas clásicas conocidas por el experto en la técnica, tal como revestimiento con una pasta de composición similar a la del núcleo (es decir, mezcla de la etapa 1/) y/o con una formulación diferente. Se obtienen por tanto aglomerados zeolíticos revestidos con una pasta de composición similar a la del núcleo (es decir, la mezcla de la etapa 1/) y/o con una formulación diferente.

La calcinación (etapa 3/) se lleva a cabo típicamente a una temperatura comprendida entre 500°C y 600°C. Puede ir precedida eventualmente por un secado complementario al secado por atomización, efectuándose este secado complementario entre la etapa 2/ y la etapa 3/ descritas anteriormente.

- 35 Los aglomerados procedentes de la etapa 3/ se someten a continuación eventualmente a un tratamiento en una solución acuosa básica alcalina (etapa 4/): este tratamiento se puede practicar por ejemplo por maceración en caliente en una solución de un hidróxido alcalino o alcalino-térreo, preferiblemente en una solución de hidróxido de sodio o en una mezcla de sosa y de potasa, cuya concentración es preferiblemente superior a 0,5 M, como se describe en la solicitud internacional WO 1999/05063.

- 40 Después de dicho tratamiento, y especialmente cuando el aglomerante es a base de caolín(es), caolinita(s), nacrita(s), dickita(s), haloisita(s), y/o metacaolín(es), se obtiene la transformación, al menos parcial, del aglomerante inerte en el sentido de la adsorción de material activo en el sentido de la adsorción. Los aglomerados se lavan a continuación en general con agua.

- 45 Los aglomerados procedentes de las etapas 3/ o 4/ pueden ser sometidos a uno o más intercambios de todos o parte de sus cationes por puesta en contacto, en frío o en caliente, con una solución salina, por ejemplo de sales de litio, de sodio, de potasio, de calcio y/o de bario. El intercambio iónico (etapa 5/) va seguido de una etapa de lavado, en general con agua.

- 50 La etapa 6/ de secado y la activación se efectúa en los productos y/o aglomerados procedentes de las etapas 4/ y/o 5/. Esta etapa de secado y activación tiene por objetivo eliminar al menos parcialmente el agua presente en los cristallitos de zeolita, para conferir al adsorbente sus propiedades de uso. Esta etapa se realiza usualmente entre 200°C y 600°C.

La presente invención se refiere también a la utilización de los aglomerados zeolíticos definidos anteriormente en los procedimientos de separación por adsorción y en el campo de la catálisis.

Los aglomerados de la presente invención están particularmente adaptados para las aplicaciones donde el control

de la morfología en términos de tamaño, homogeneidad y/o esfericidad es importante, al igual que el alto contenido en material activo zeolítico, así como en los procedimientos que requieren elevadas resistencias mecánicas a la compresión y a la atrición y pérdidas de carga controladas, especialmente en los procedimientos de adsorción modulados en presión.

- 5 Gracias a sus morfologías no angulosas, regulares y esféricas, los aglomerados de la invención se pueden utilizar ventajosamente en todos los procedimientos de separación donde es importante el control de la circulación de flujos gaseosos o líquidos que hay que separar o purificar.

- Se pueden mencionar especialmente los procedimientos de adsorción modulados en presión en fase gaseosa, tales como por ejemplo, los « *pressure swing adsorption* » o « PSA » en lengua inglesa, o también los « *pressure parametric pumping* » o « PPP » en lengua inglesa, tales como se describen en « *Gas separation by adsorption processes* », R.T. Yang, Butterworths, (1987), capítulo 6, pp. 201 a 235, los procedimientos de adsorción modulados en temperatura en fase gaseosa y/o líquida, los procedimientos de adsorción en lecho fijo sin regeneración, los procedimientos de separación donde las especies eliminadas de una mezcla por adsorción se desplazan mediante un tercer constituyente, tal como un disolvente, en particular en tecnologías de lechos móviles simulados.

Los aglomerados de la invención son particularmente apropiados para dispositivos de adsorción modulados en presión según ciclos muy cortos, por ejemplo en los concentradores de oxígeno de asistencia respiratoria.

- Según otro aspecto, se describe un lecho fijo de adsorción, eventualmente regenerable, que comprende al menos un aglomerado zeolítico según la presente invención. Dicho lecho fijo comprende ventajosamente un contenedor que aloja una cantidad de aglomerado(s) zeolítico(s) inferior a 50 kg, preferiblemente inferior a 15 kg, incluso preferiblemente inferior a 8 kg. Ventajosamente, el lecho fijo de adsorción contiene una cantidad de aglomerado inferior a 3 kg, preferiblemente inferior a 1 kg, incluso preferiblemente inferior a 500 g. Esta cantidad es generalmente superior a 10 g, preferiblemente superior a 25 g, generalmente superior a 50 g.

- Dicho lecho fijo de adsorción encuentra una aplicación totalmente ventajosa en los concentradores de oxígeno de asistencia respiratoria, especialmente los concentradores transportables, móviles, incluso portátiles.

Según otro aspecto, se describe un material compuesto que comprende al menos un aglomerado zeolítico según la presente invención y al menos una matriz polimérica, por ejemplo elegida entre polímeros termoplásticos y polímeros termoendurecibles. El material compuesto se puede obtener según cualquier procedimiento conocido en sí, por ejemplo mezclado, combinación de ingredientes, *dry-blending* y otros.

- 30 El material compuesto comprende generalmente de 5% a 95%, preferiblemente de 20% a 95%, incluso preferiblemente de 75% a 95% en peso de al menos un aglomerado zeolítico según la invención, respecto al peso total del material compuesto.

- Los aglomerados zeolíticos de la invención, y en particular, los materiales compuestos descritos anteriormente que contienen dichos aglomerados, están totalmente adaptados como elemento de adsorción en los concentradores de oxígeno de asistencia respiratoria.

Según un aspecto particularmente ventajoso de la invención, los aglomerados zeolíticos, especialmente los materiales compuestos que los contienen constituyen el material activo de un cartucho consumible de adsorbente zeolítico, insertable en un concentrador de oxígeno de asistencia respiratoria, transportable, móvil o preferiblemente portátil.

- 40 En una variante, el cartucho consumible puede comprender, además, o en lugar del material compuesto, un lecho fijo de adsorbente zeolítico definido anteriormente.

- Según incluso otro aspecto, la invención se refiere a un concentrador de oxígeno de asistencia respiratoria, transportable, móvil y preferiblemente portátil que comprende al menos un aglomerado zeolítico, o al menos un lecho fijo de adsorción, o al menos un material compuesto, o al menos un cartucho, tales como se acaban de definir en la descripción de la presente invención.

Modos de realizar la invención

Para los siguientes ejemplos, la firma solicitante ha utilizado un atomizador cuyas principales características se ofrecen a continuación:

- 50 La suspensión se pulveriza mediante una boquilla neumática bi-fluida, de mezcla externa, fijada en la parte superior de una cámara de acero inoxidable en forma de silo con una altura de 5,25 m y con un diámetro de 0,7 m. El gas caliente circula en flujo paralelo, en ciclo abierto y es repartido por una placa de distribución del gas sobre toda la superficie de la cámara. La circulación de gas caliente es ligeramente turbulenta y se mantiene una ligera depresión en la cámara mediante ventiladores.

Está disponible a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 0,6 MPa y con un caudal comprendido entre 0 Nm³.h⁻¹ y

260 Nm³.h⁻¹. El diámetro interno de la boquilla es 2 mm. La suspensión se introduce mediante una bomba de tornillo excéntrica y se pulveriza a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 2 MPa, con un caudal comprendido entre 5 L.h⁻¹ y 25 lLh⁻¹.

- 5 Las propiedades físicas de los aglomerados se evalúan por procedimientos conocidos por el experto en la técnica: la pérdida al fuego se determina por pesada antes y después de la calcinación a 950°C durante 1 hora.

- 10 La cristalinidad de los aglomerados se estima por métodos clásicos, tales como las mediciones de los volúmenes de Dubinin (adsorción de nitrógeno líquido a 77 K), o los índices de adsorción de tolueno (capacidades de adsorción de tolueno a una presión relativa de 0,5 a 25°C después de una exposición de 2 horas, como se ha descrito en la solicitud de patente EP-A-1 116 691 o la patente US-B-6 464 756), o incluso de agua (capacidades de adsorción de agua después de 24 horas de permanencia en un recinto cerrado a 23 ± 2°C, cuya humedad relativa es igual al 50%, como se ha descrito en la solicitud de patente EP-A-1 223 147).

El volumen de Dubinin se calcula según la relación de Dubinin-Radushkevich, tal como se ha descrito Lowell et al., en « *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* », capítulo 9, « Micropore Analysis », páginas 143-145:

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{P}{P_0} \right)^2$$

- 15 que relaciona el volumen V de nitrógeno adsorbido en el material adsorbente a la presión relativa P/P₀. El volumen V₀ es el volumen máximo de vapor de nitrógeno que se puede condensar en los microporos del material adsorbente. Se expresa en cm³ de vapor de nitrógeno (expresado en condiciones normales) por gramo de adsorbente.

- 20 El volumen de Dubinin se calcula entonces a partir del volumen V₀ de gas, que se convierte a continuación en volumen de líquido: se expresa en cm³ por gramo de adsorbente y corresponde al volumen microporoso disponible para la adsorción.

- 25 Previamente a la medición, la muestra se trata previamente a 500°C durante 12 horas a vacío (P < 5.10⁻⁶ Torr, es decir 6,7.10⁻⁴ Pa). La medición se efectúa a continuación en un aparato de tipo ASAP 2010 M de Micromeritics. El trazado de la isoterma se realiza con la ayuda de una tabla de presión de al menos 35 puntos entre 0,01 y 1P/P₀. Se lleva sobre un diagrama el valor de log V en función del (log(P/P₀))². El volumen de Dubinin se obtiene a partir de la ordenada en el origen de la recta de regresión lineal de los puntos de los cuales (log(P/P₀))² está comprendido entre 1 y 2 (es decir, 0,039 < P/P₀ < 0,1). El error de medición es ± 0,003.

- 30 Se puede evaluar el contenido de zeolita (material activo) de un aglomerado calculando la relación entre el volumen de Dubinin del aglomerado y el volumen de Dubinin solamente del polvo de zeolita.

La microscopia electrónica de barrido permite una observación y una apreciación visual de la morfología de los aglomerados.

- 35 La morfometría, basada en la captura de vídeo y en el análisis de imágenes, permite acceder a parámetros cuantificables característicos de la morfología de las partículas. Existen diferentes dispositivos comerciales: a título de ejemplo, se pueden citar los aparatos Morphologi G2 de Malvern, Camsizer de Retsch, Alpa 500 Nano de Occhio, descritos en las páginas web: www.malvern.com, www.retsch-technology.com, o incluso www.occhio.be.

Mediante el equipo Alpa 500 Nano, se realiza para cada muestra ensayada adquisiciones sobre 10.000 partículas y se calculan los parámetros de alargamiento y de redondez para cada partícula.

- 40 Las herramientas matemáticas utilizadas para su cálculo se desarrollan en la tesis doctoral de E. Pirard (1993, Universidad de Lieja, 253 p.) que lleva por título « *Morphométrie euclidienne des figures planes. Applications à l'analyse des matériaux granulaires* ». El documento que lleva por título « *The descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology* » está disponible con la referencia ISO/DIS 9276-6.

El alargamiento A se ha definido anteriormente. La figura 1 presenta sombras proyectadas de 9 partículas que corresponden a diferentes valores de alargamiento.

- 45 La redondez se ha definido anteriormente. La figura 2 muestra sombras proyectadas de 12 partículas que corresponden a diferentes valores de redondez.

Ejemplo 1 (comparativo)

Según los métodos conocidos por el experto en la técnica, se forman aglomerados en el laboratorio, mediante un plato granulador que funciona de manera continua, a partir de una pasta que contiene 8.300 g (expresados en

equivalentes calcinados) de polvo de zeolita NaX de D_{50} : 2 μm a 5 μm , 1.500 g de caolín (expresados en equivalentes calcinados), 667 g de sílice coloidal comercializada con la denominación Klebosol 30 que contiene 30% en masa de SiO_2 y agua en cantidad apropiada.

5 Los aglomerados engordan por el efecto bola de nieve y se separan del plato granulador por desbordamiento y continuación por tamizado en cuanto alcanzan el tamaño buscado. Los finos se reciclan en el plato de granulación. De este modo, se obtienen aglomerados de tamaño medio, determinado por tamizado, igual a 600 μm . A continuación se secan a 80°C y se activan durante 2 horas a 550°C en un horno ventilado.

10 Al final de la aglomeración, el fondo del plato de granulación se seca a 80°C y luego se tamiza entre 200 μm y 500 μm . Por tamizado, el diámetro medio de los aglomerados así seleccionados se estima en 300 μm . A continuación se calcinan durante 2 horas a 550°C en un horno ventilado.

15 La figura 3 muestra dos fotografías realizadas en el microscopio electrónico de barrido de los aglomerados de 600 μm (figura 3a) y de 300 μm (figura 3b) así preparados. Las imágenes revelan que los aglomerados presentan formas angulosas y, además se constata que los aglomerados de 300 μm son pulverulentos. Por otra parte, la resistencia en lecho de los aglomerados de 300 μm no es más que de 0,2 MPa, mientras que la de los aglomerados de 600 μm es 1,8 MPa.

El ejemplo muestra que la técnica tradicional de aglomeración en plato granulador no permite obtener aglomerados de morfología regular cercana a la esfericidad y de resistencia mecánica apropiada para las bajas granulometrías.

Ejemplo 2 (comparativo)

20 Se utiliza en la invención para la aglomeración un mezclador-granulador Eirich. Se mezclan 8.700 g (expresados en equivalentes calcinados) de polvo de zeolita LSX (acrónimo de *Low Silica X*, zeolita X de baja proporción de sílice) de tamaño de 5 μm a 10 μm y de relación molar Si/Al $1 \pm 0,03$ con 1.300 g de haloisita (expresados en equivalentes calcinados). Se introduce a continuación progresivamente durante aproximadamente 30 minutos una cantidad apropiada de agua para formar nódulos de pasta.

25 Los nódulos se seleccionan a continuación por tamizado entre 0,3 mm y 0,6 mm y a continuación se pulen en un plato de pulido. Por tamizado, el diámetro volumétrico se estima en 500 μm . Los aglomerados se secan a 80°C y a continuación se calcinan durante 2 h a 550°C en un horno ventilado.

La resistencia en lecho de los aglomerados así obtenidos es 0,1 MPa, lo cual es mediocre. La figura 4 muestra una fotografía realizada en el microscopio electrónico de barrido de los aglomerados obtenidos. Los aglomerados tienen formas irregulares.

Ejemplo 3 (comparativo según el documento US 5 856 264)

30 Se prepara una suspensión introduciendo sucesivamente en agua permutada 8.000 g de zeolita LSX (en equivalentes calcinados), 2.050 g de haloisita (en equivalentes calcinados) y 200 g de carboximetilcelulosa de sodio que contiene 30% de agua como aditivo. La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea del 65%. El contenido de material sólido de la suspensión es 35%.

35 La suspensión se mantiene con agitación, con un fuerte cizallamiento durante 3 horas, para de este modo conseguir que sea homogénea. A continuación se la envía a razón de 9 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ hasta el atomizador descrito anteriormente mediante una bomba, se pulveriza y se seca en aire caliente. La viscosidad de la suspensión es 300 cP. El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo es 200 $\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ y su temperatura de entrada es 400°C.

40 La presión del aire enviado a la boquilla es 30 kPa. Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización y se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

La figura 5 muestra una imagen tomada en el microscopio electrónico de barrido de los aglomerados de diámetro volumétrico medio de 180 μm así obtenidos. Los aglomerados así producidos tienen una morfología regular cercana a la esfericidad. La fotografía revela, sin embargo, la presencia de cavidades tales como las descritas por el documento US 5 856 264, así como la presencia de roturas.

45 La densidad aparente es solamente 0,47 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La resistencia en lecho de los aglomerados casi no se puede medir. Se estima en 0,02 MPa, lo cual significa que los aglomerados casi no tienen resistencia mecánica y no son apropiados para ser utilizados en procedimientos dinámicos de adsorción.

Ejemplo 4 (según la invención)

50 Se prepara una suspensión introduciendo sucesivamente en agua permutada 8.000 g de zeolita LSX (en equivalentes calcinados), 2.000 de haloisita (en equivalentes calcinados) y 20 g de un dispersante de tipo policarboxilato, comercializado con la denominación Acumer 9300 por la sociedad Rohm & Haas. La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea 48,3%

El contenido de material sólido de la suspensión es 51,7%. La suspensión se mantiene con agitación, con un fuerte cizallamiento durante 3 horas y a continuación se envía a razón de 5 L.h⁻¹ hasta un atomizador mediante una bomba, se pulveriza y se seca en aire caliente. La viscosidad de la suspensión es 6 Po. La cámara de atomización y la boquilla de atomización tienen las mismas geometrías que en el ejemplo 3.

- 5 El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo es 230 Nm³.h⁻¹ y su temperatura de entrada es 200°C. La presión del aire enviado a la boquilla es 30 kPa. Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización, se seleccionan por tamizado entre 180 µm y 500 µm y a continuación se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

- 10 El diámetro volumétrico medio de los aglomerados así producidos es 310 µm. Las figuras 6a y 6b muestran dos imágenes de los aglomerados en el microscopio electrónico de barrido. Su morfología es regular y esférica. Ya no se observan ni roturas, ni cavidades debidas al desprendimiento del vapor de agua como en el ejemplo 3.

- 15 La relación entre el volumen de Dubinin de los aglomerados y el del polvo LSX de partida es igual a 0,8, lo cual indica la presencia de 80% de material activo en el sentido de la adsorción en los aglomerados. La densidad aparente es 0,60 g.cm⁻³. La resistencia en lecho es 1,3 MPa, lo cual hace que los aglomerados sean capaces de resistir mecánicamente las condiciones de utilización de los procedimientos dinámicos de adsorción.

Ejemplo 5

- 20 Se realizan mediciones morfométricas mediante el equipo Alpaga 500 Nano sobre aglomerados a base de zeolita LSX comercializados por la Sociedad CECA con la denominación Nitrox 51, de diámetro volumétrico medio 620 µm, sobre aglomerados seleccionados por tamizado de otro lote de Nitrox 51 entre 315 µm y 630 µm (D₅₀: 510 µm), sobre aglomerados preparados por plato granulador según el ejemplo 1, sobre los aglomerados preparados por mezclador-granulador según el ejemplo 2 y sobre aglomerados producidos por atomización según el ejemplo 4 (invención).

La figura 7 presenta para cada muestra el porcentaje acumulado de partículas en función del alargamiento:

muestra a/: aglomerados de Nitrox 51,

- 25 muestra b/: aglomerados seleccionados por tamizado de otro lote de Nitrox 51 entre 315 µm y 630 µm (D₅₀: 510 µm),

muestra c/: aglomerados producidos por plato granulador según el ejemplo 1 (comparativo),

muestra d/: aglomerados producidos por mezclador-granulador según el ejemplo 2 (comparativo),

muestra e/: aglomerados producidos por atomización según el ejemplo 4 (invención).

- 30 Más del 80% de las partículas atomizadas tienen un alargamiento inferior al 10%, mientras que menos del 30% de las partículas producidas por plato granulador o mezclador-granulador tienen un alargamiento inferior al 10%. A título de comparación, los aglomerados comerciales tales como el Nitrox 51 (muestra a) o el corte de Nitrox 51 seleccionado por tamizado de D₅₀ 510 µm (muestra b) tienen también como máximo el 70% un alargamiento inferior al 10%, pero su tamaño medio es mayor.

- 35 Las figuras 8a y 8b muestran respectivamente, para cada muestra a/ y b/ y c/ a e/ definidas anteriormente, el reparto de los valores calculados de redondez, expresados en porcentajes, en función del tamaño de las partículas, así como, en la figura 9, los valores medios de redondez en función del tamaño de las partículas.

- 40 Los aglomerados comerciales Nitrox 51 y los aglomerados seleccionados por tamizado de Nitrox 51 tienen valores de redondez principalmente comprendidos entre 60% y 85%, con valores medios de redondez de aproximadamente 80%.

Los aglomerados obtenidos por plato de granulación o por mezclador-granulador son de tamaños menores, pero presentan morfologías irregulares, con valores de redondez para la mayoría comprendidos entre 40% y 80%, con valores medios de redondez de aproximadamente 60%.

- 45 Por el contrario, los aglomerados producidos por atomización tienen casi todos valores de redondez comprendidos entre 85% y 100%, con valores medios de redondez próximos al 95%, lo cual muestra su esfericidad casi perfecta.

Ejemplo 6 (según la invención)

- 50 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, se prepara una suspensión introduciendo sucesivamente en agua permutada 8.000 g de zeolita LSX (en equivalentes calcinados), 2.000 g de caolín (en equivalentes calcinados) y 20 g de un dispersante de tipo poliacarboxilato, comercializado con la denominación Acumer 9210 por la sociedad Rohm & Haas.

La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea 46%. El contenido de material sólido de la suspensión es 54%. La viscosidad de la suspensión es 4 Po. El caudal de la suspensión en la boquilla de atomización es 7 L.h⁻¹. El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo en la cámara de atomización es 230 Nm³.h⁻¹ y su temperatura de entrada es 200°C. La presión del aire enviado a la boquilla es 58 kPa.

Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización, seleccionados por tamizado entre 180 µm y 500 µm y a continuación se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

Los aglomerados formados son densos, esféricos, mecánicamente resistentes, de contenido de material activo superior al 70% y de pequeño tamaño:

- el diámetro volumétrico medio de los aglomerados así producidos es 330 µm, la relación entre el volumen de Dubinin de los aglomerados y el del polvo LSX de partida es igual a 0,8, lo cual indica la presencia del 80% de material activo en el sentido de la adsorción en los aglomerados;
- la densidad aparente de los aglomerados es 0,69 g.cm⁻³;
- su resistencia en lecho es 1,0 MPa, lo cual hace que los aglomerados sean capaces de resistir mecánicamente las condiciones de utilización de los procedimientos dinámicos de adsorción;
- el 29% de las partículas tienen un alargamiento igual a 0, el 86% de las partículas tienen un alargamiento inferior al 10% y la redondez media es del 96%.

Ejemplo 7 (según la invención)

Se sumergen 100 g de aglomerados del ejemplo 4 en 750 mL de solución acuosa de sosa de concentración 100 g.L⁻¹, a una temperatura regulada a 98°C. El sistema se mantiene a dicha temperatura con una agitación suave durante 3 horas.

A continuación los aglomerados se lavan con agua hasta que el pH final de las aguas de lavado sea próximo a 10. Los aglomerados se secan durante 12 horas a 80°C y a continuación se calcinan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado. El contenido de material activo en el sentido de la adsorción, estimado mediante la relación entre el volumen de Dubinin de los aglomerados y el del polvo LSX de partida, es 92%.

La resistencia en lecho de los aglomerados es igual a 1,4 MPa. La densidad aparente es igual a 0,58 g.cm⁻³. Las características morfológicas permanecen sin cambios.

Ejemplo 8 (según la invención)

Se procede de igual modo que en el ejemplo 7 para 100 g de aglomerados fabricados en el ejemplo 6. El contenido de material activo en el sentido de la adsorción, estimado mediante la relación entre el volumen de Dubinin de los aglomerados y del polvo LSX de partida es 91%. La resistencia en lecho de los aglomerados es igual a 0,9 MPa. La densidad aparente es igual a 0,62 g.cm⁻³. Las características morfológicas permanecen sin cambios.

La tabla 1 compara las propiedades de los aglomerados obtenidos en los diferentes ejemplos. Solamente los aglomerados según nuestra invención tienen a la vez un contenido de material activo elevado, una densidad aparente superior a 0,5 g.cm⁻³, una resistencia mecánica que hace que se puedan utilizar en los procedimientos dinámicos de adsorción y una morfología cercana a la esfericidad.

Ejemplo 9 (que no forma parte de la invención)

Se prepara una suspensión introduciendo en agua permutada 7.000 g de zeolita LSX (en equivalentes calcinados), 3.000 g de halosita (en equivalentes calcinados) y 20 g de un dispersante de tipo policarboxilato, comercializado con el nombre Acumer 9300 por la sociedad Rohm & Hass según el procedimiento descrito en el ejemplo 4.

La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea 49,7%. El contenido de material sólido de la suspensión es 50,3%.

La viscosidad de la suspensión es 12 Po. El caudal de la suspensión a la boquilla de atomización es 5,5 L.h⁻¹. El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo en la cámara de atomización es 240 Nm³.h⁻¹ y su temperatura de entrada es 180°C. La presión del aire enviado a la boquilla es 28 kPa. Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización, se seleccionan por tamizado entre 180 µm y 400 µm y a continuación se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

Se sumergen 100 g de aglomerados así obtenidos en 750 mL de solución acuosa de sosa de concentración 100 g.L⁻¹, a una temperatura regulada a 98°C. El sistema se mantiene a dicha temperatura con una agitación suave durante 3 horas. A continuación los aglomerados se lavan con agua hasta que el pH final de las aguas de lavado sea próximo a 10. Los aglomerados se secan durante 12 horas a 80°C y a continuación se calcinan a 550°C durante

2 horas en un horno ventilado.

El diámetro medio de los aglomerados así producidos es 290 μm . La relación entre el volumen de Dubinin de los aglomerados y el del polvo LSX de partida es igual a 0,74, lo cual indica la presencia del 74% de material activo en el sentido de la adsorción en los aglomerados.

- 5 La densidad aparente es 0,51 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La resistencia en lecho es 1,7 MPa, lo cual hace que los aglomerados sean capaces de resistir mecánicamente las condiciones de utilización de los procedimientos dinámicos de adsorción. El 25% de las partículas tienen un alargamiento igual a 0; el 75% de las partículas tienen un alargamiento inferior al 10% y la redondez media es 93%.

- 10 Los aglomerados formados son densos, esféricos, mecánicamente resistentes, con un contenido de material activo superior al 74% y de pequeños tamaños.

Ejemplo 10 (según la invención)

Se reproduce el experimento realizado en el ejemplo 4, pero seleccionando por tamizado el corte 80-180 μm . Los aglomerados recogidos se calcinan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

- 15 El diámetro volumétrico medio de los aglomerados así producidos es 145 μm . La relación entre volumen de Dubinin de los aglomerados y el del polvo LSX de partida es igual a 0,80, lo cual indica la presencia del 80% de material activo en el sentido de la adsorción en los aglomerados.

- 20 La densidad aparente es 0,54 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La resistencia en lecho es 1,05 MPa, lo cual hace que los aglomerados sean capaces de resistir mecánicamente las condiciones de utilización de los procedimientos dinámicos de adsorción. El 15% de las partículas tienen un alargamiento igual a 0; el 80% de las partículas tiene un alargamiento inferior al 10% y la redondez media es 88%.

Los aglomerados formados son densos, esféricos, mecánicamente resistentes, con un contenido de material activo superior al 80% y de pequeños tamaños.

Ejemplo 11 (según la invención)

- 25 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, se prepara una suspensión con 8.500 g de zeolita A en forma de sodio (en equivalentes calcinados), 1.500 g de haloisita (en equivalentes calcinados) y 20 g de un dispersante de tipo policarboxilato, comercializado con la denominación Acumer® 9210 por la sociedad Rohm & Haas. La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea 47,2%.

- 30 El contenido de material sólido de la suspensión es 52,8%. La viscosidad de la suspensión es 4 Po. El caudal de la suspensión en la boquilla de atomización es 6 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo es 150 $\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ y su temperatura de entrada es 200°C. La presión del aire enviado a la boquilla es de 56 kPa.

Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización, se seleccionan por tamizado entre 80 μm y 500 μm y a continuación se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

Los aglomerados formados son densos, esféricos, mecánicamente resistentes, con contenido de material activo superior al 80% y de pequeño tamaño:

- 35
- el diámetro volumétrico medio de los aglomerados así producidos es 240 μm , la relación entre el índice de adsorción del agua de los aglomerados el del polvo A de partida es igual a 0,85, lo cual indica la presencia del 85% de material activo en el sentido de la adsorción en los aglomerados;
 - la densidad aparente de los aglomerados es 0,59 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;
- 40
- la resistencia en lecho es 0,9 MPa, lo cual hace que los aglomerados sean capaces de resistir mecánicamente las condiciones de utilización de los procedimientos dinámicos de adsorción;
 - el 34% de las partículas tienen un alargamiento igual a 0; el 83% de las partículas tienen un alargamiento inferior al 10% y la redondez media es 95%.

Ejemplo 12 (según la invención)

- 45 Se realiza el experimento del ejemplo 11, con la excepción de que se prepara la suspensión con 8.400 g de zeolita A (en equivalentes calcinados), 1.500 g de haloisita (en equivalentes calcinados), 100 g (en equivalentes calcinados) de sílice coloidal comercializada con la denominación Klebosol® 30 y 20 g de un dispersante de tipo policarboxilato, comercializado con la denominación Acumer® 9210 por la sociedad Rohm & Haas.

Los otros parámetros permanecen sin cambios. Los aglomerados formados presentan las mismas propiedades que en el ejemplo 11, en particular la misma resistencia mecánica en lecho: 0,9 MPa. La presencia de una baja proporción de sílice coloidal no mejora la resistencia mecánica del aglomerado.

Ejemplo 13 (comparativo)

- 5 Se introducen 1.670 g de haloisita (en equivalentes calcinados) en aproximadamente 10 litros de agua. En esta suspensión de pH = 4,4, se introducen 8.330 g de zeolita Y y aproximadamente 10 litros de agua suplementarios. La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea del 70%.

10 El contenido de material sólido de la suspensión es 30%. La suspensión se envía al atomizador según el procedimiento seguido en el ejemplo 4. El caudal de la suspensión a la boquilla de atomización es 6 L.h⁻¹. El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo es 150 Nm³.h⁻¹ y la temperatura del gas a la salida del atomizador es 100°C. La presión del aire enviado a la boquilla es 9 kPa.

Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización y a continuación se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

- 15 Los aglomerados así obtenidos carecen de forma y sin resistencia mecánica. Su resistencia mecánica en lecho es 0,1 MPa, lo cual hace imposible su utilización en los procedimientos dinámicos de adsorción.

La figura 10 muestra una imagen de los aglomerados en el microscopio electrónico de barrido. Las partículas no son esféricas, la mayoría están rotas y algunas presentan cavidades.

Ejemplo 14 (según la invención)

- 20 Se introducen 1.670 g de haloisita (en equivalentes calcinados) y 20 g de un dispersante de tipo policarboxilato, comercializado con el nombre Acumer® 9210 por la sociedad Rohm & Haas, en aproximadamente 10 litros de agua. En la suspensión de arcilla se introducen a continuación 8.330 g de zeolita Y. La cantidad de agua introducida se ajusta para que la pérdida al fuego de la suspensión sea 55,2%.

25 El contenido de material sólido de la suspensión es 44,8%. La suspensión se envía al atomizador según el procedimiento seguido en el ejemplo 4. El caudal de la suspensión a la boquilla de atomización es 6 L.h⁻¹. El caudal de aire caliente que circula en flujo paralelo es 150 Nm³.h⁻¹ y la temperatura del gas en la entrada del atomizador es 175°C. La presión del aire enviado a la boquilla es 19 kPa.

Los aglomerados se recogen en la parte baja de la torre de atomización y a continuación se activan a 550°C durante 2 horas en un horno ventilado.

- 30 La figura 11 muestra una imagen de los aglomerados en el microscopio electrónico de barrido. Su morfología es regular y esférica. Ya no se observan ni roturas ni cavidades debidas a la fragilidad mecánica y al desprendimiento del vapor de agua como en el ejemplo 13.

Los aglomerados formados son densos, esféricos, mecánicamente resistentes, con contenido de material activo superior al 80% y de pequeño tamaño:

- 35
- el diámetro volumétrico medio de los aglomerados así producidos es 235 µm; la relación entre el volumen de Dubinin de los aglomerados y el del polvo Y de partida es igual a 0,83, lo cual indica la presencia del 83% de material activo en el sentido de la adsorción en los aglomerados;
 - la densidad aparente de los aglomerados es 0,5 g.cm⁻³;
 - la resistencia en lecho es 0,5 MPa, lo cual hace que los aglomerados sean capaces de resistir mecánicamente las condiciones de utilización de los procedimientos dinámicos de adsorción;
- 40
- el 38% de las partículas tienen un alargamiento igual a 0; el 89% de las partículas tienen un alargamiento inferior al 10% y la redondez media es 98%.

La siguiente tabla 1 recoge las diferentes características de los aglomerados de los diversos ejemplos anteriores, incluyendo las muestras a/ a e/.

-Tabla 1-

Muestra o Ejemplo	Ej. 5 <i>Muest. a/</i>	Ej. 5 <i>Muest. b/</i>	Ej. 1 <i>Muest. c/</i>	Ej. 2 <i>Muest. d/</i>	Ej. 3	Ej. 4 <i>Muest. e/</i>	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
<i>Tamaño medio</i> (μm)	620	510	300	500	180	310	330	310	330	290	145
<i>Densidad aparente</i> (g.cm^{-3})	0,62	0,60	0,68	0,66	0,47	0,60	0,69	0,58	0,62	0,51	0,54
<i>REL (MPa)</i>	2,1	1,7	0,2	0,1	0,02	1,3	1,0	1,4	0,9	1,7	1,05
<i>Contenido de material activo (%)</i>	-	-	83	87	79	80	80	92	91	74	80
<i>% partículas con un alargamiento del 0%</i>	5	0,8	1,3	0,9	13	47	29	47	29	25	15
<i>% partículas con un alargamiento inferior al 10%</i>	95	71	29	27	85	80	86	80	86	75	80
<i>Redondez media (%)</i>	75	79	58	55	90	94	96	94	96	93	88

REIVINDICACIONES

1. Aglomerados zeolíticos:

- de contenido en zeolita(s) estrictamente superior o igual al 80%, y ventajosamente superior o igual al 90% en masa y que contiene como máximo el 20%, y ventajosamente como máximo el 10% de aglomerante inerte, cuantificados en equivalentes calcinados, comprendiendo dicho aglomerante inerte, preferiblemente consistiendo en una arcilla o una mezcla de arcillas;
- de diámetro volumétrico medio (D_{50}) de 50 μm a 400 μm , más preferiblemente de 50 μm a 250 μm ;
- de densidad aparente de 0,5 g/cm^3 a 0,8 g/cm^3 ;
- de resistencia a la compresión en lecho (REL) medida según la norma ASTM 7084-04 de 0,5 MPa a 3 MPa, preferiblemente de 0,75 MPa a 2,5 MPa;
- de redondez media de 85% a 100%, preferiblemente de 90% a 100%;
- de alargamiento, tal que el porcentaje de partículas con un alargamiento del 0% es de 10 a 100, y preferiblemente de 25 a 100, y el porcentaje de partículas con un alargamiento inferior al 10% es de 70 a 100 y preferiblemente de 80 a 100.

2. Aglomerados zeolíticos según la reivindicación 1, en los cuales la o las zeolita(s) se elige(n) entre zeolitas A, faujasitas, preferiblemente Y, X, LSX, chabazita y clinoptilolita.

3. Aglomerados zeolíticos según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en los cuales el aglomerante comprende, y preferiblemente está constituido por, una arcilla o una mezcla de arcillas elegidas entre caolines, caolinitas, nacritas, dickitas, haloisitas, atapulgitas, sepiolitas, montmorillonitas, bentonitas, ilitas y/o metacaolines, preferiblemente entre caolines y haloisitas.

4. Aglomerados zeolíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presentan un diámetro volumétrico medio (D_{50}) comprendido entre 50 μm y 180 μm .

5. Aglomerados zeolíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presentan un diámetro volumétrico medio (D_{50}) comprendido entre 250 μm y 400 μm .

6. Procedimiento de obtención de aglomerados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

1/ mezclamiento y puesta en suspensión en agua de cristalitos de una o más zeolitas naturales o sintéticas en polvo, al menos un aglomerante a base de una arcilla o de una mezcla de arcillas, eventualmente hasta el 5%, preferiblemente de 0,1% a 1%, de la masa total de sólidos en equivalentes calcinados de uno o más aditivos, preferiblemente orgánicos, que facilitan la dispersión, el mantenimiento en suspensión, y eventualmente hasta el 5% de la masa total de sólidos en equivalentes calcinados de una fuente de sílice líquida y/o sólida, que representa preferiblemente de 1% a 5% de la masa total de dichos sólidos, siendo la cantidad de agua introducida tal que el residuo seco de los materiales sódicos de la suspensión después de llevada a una temperatura de 950°C durante 1 hora esté comprendido entre 40% y 60%;

2/ conformación por atomización de la suspensión obtenida en 1/ para producir aglomerados esféricos en un gas caliente a una temperatura de entrada de 110°C a 300°C, preferiblemente de 130°C a 250°C, eventualmente seguida de una etapa de tamizado y/o de tratamiento en ciclón;

3/ calcinación de los aglomerados obtenidos en 2/ a una temperatura de 500°C a 600°C, eventualmente precedida de una fase de secado post-atomización;

4/ eventualmente puesta en contacto del producto resultante de 3/ con una solución acuosa básica alcalina seguida de un lavado;

5/ eventualmente intercambio iónico parcial o total de los aglomerados zeolíticos obtenidos en 3/ o en 4/ seguido de un lavado;

6/ secado y activación a una temperatura de 200°C a 600°C del producto procedente de la etapa 4/ o 5/.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual la o las zeolitas empleadas en la etapa 1/ están en forma de polvo(s) y presentan tamaños de cristales medidos en el MEB comprendidos entre 0,5 μm y 20 μm , preferiblemente entre 0,5 μm y 10 μm .

8. Utilización de los aglomerados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el campo de la catálisis.
9. Utilización de los aglomerados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en procedimientos de separación de flujos gaseosos o líquidos, tales como procedimientos de adsorción modulados en presión en fase gaseosa, procedimientos de adsorción modulados en temperatura en fase gaseosa o líquida, procedimientos de adsorción en lecho fijo sin regeneración, procedimientos de separación en lechos móviles simulados y, preferiblemente en concentradores de oxígeno de asistencia respiratoria.
10. Concentrador de oxígeno de asistencia respiratoria, transportable, móvil, preferiblemente portátil, que comprende al menos un aglomerado zeolítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

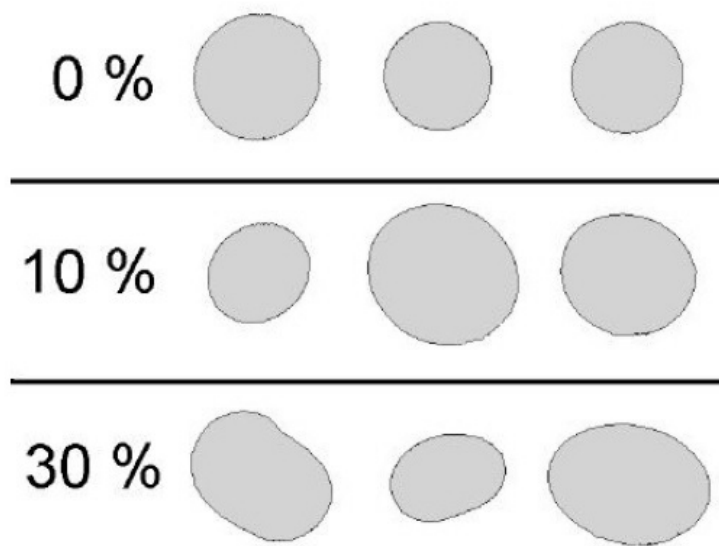


Figura 1

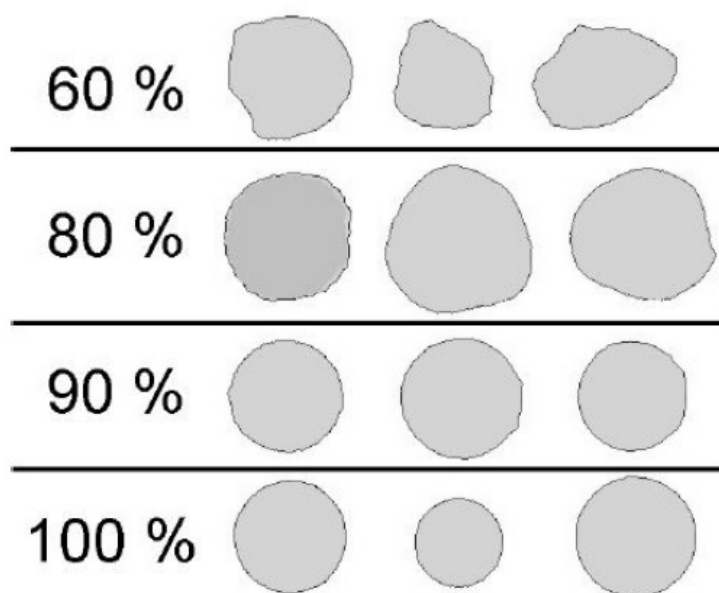


Figura 2

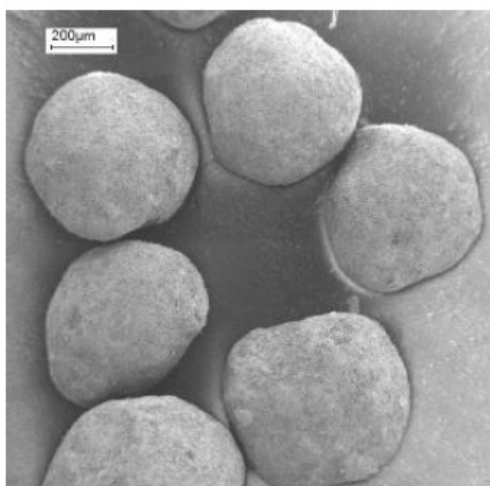


Figura 3a

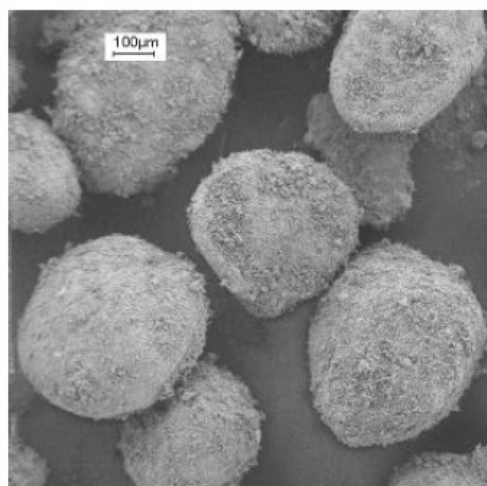


Figura 3b

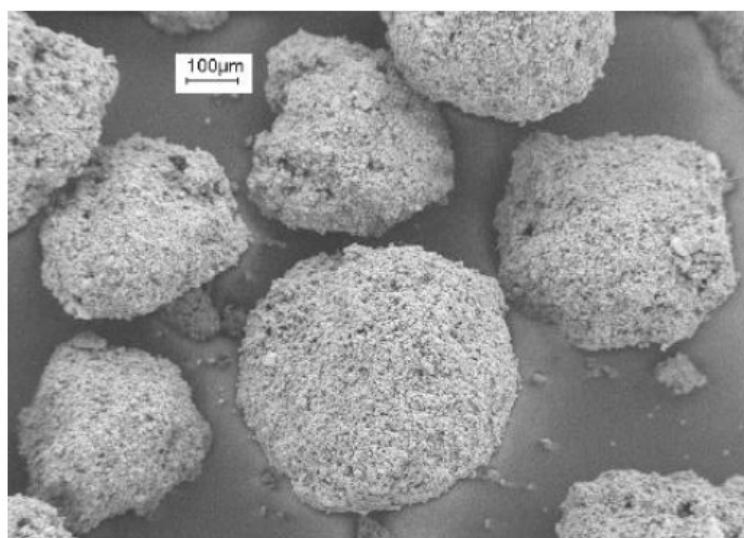


Figura 4

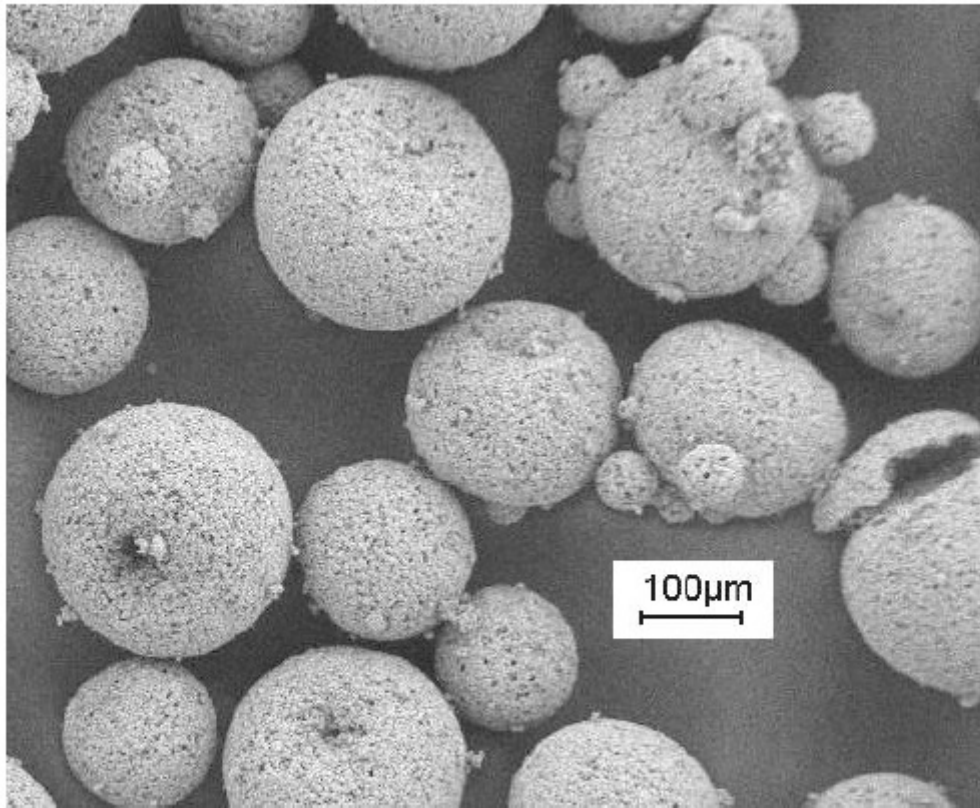


Figura 5

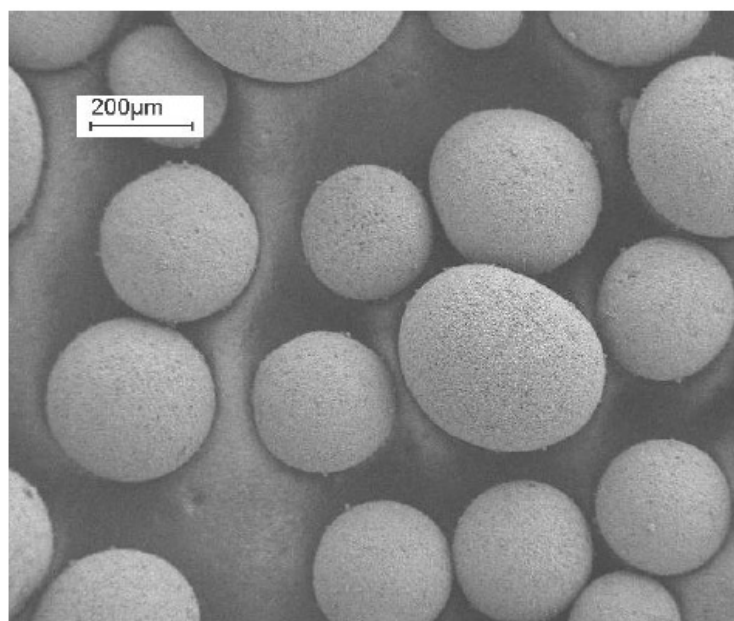


Figura 6a

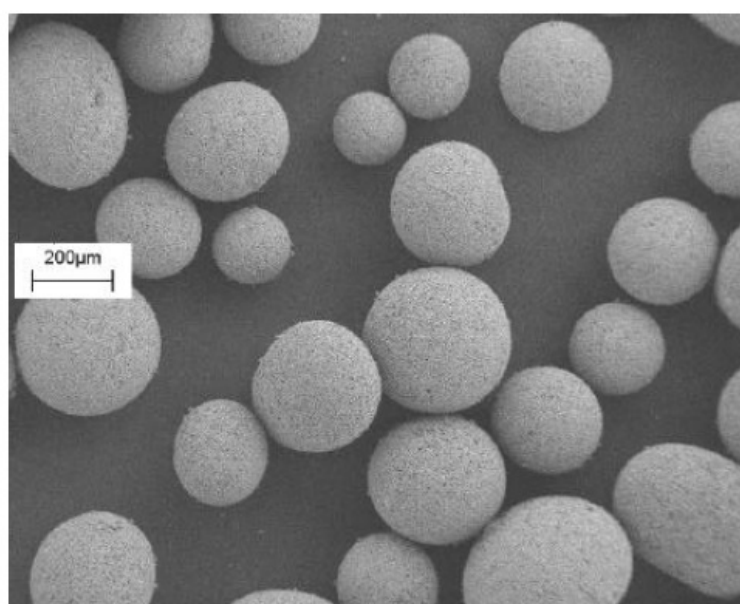


Figura 6b

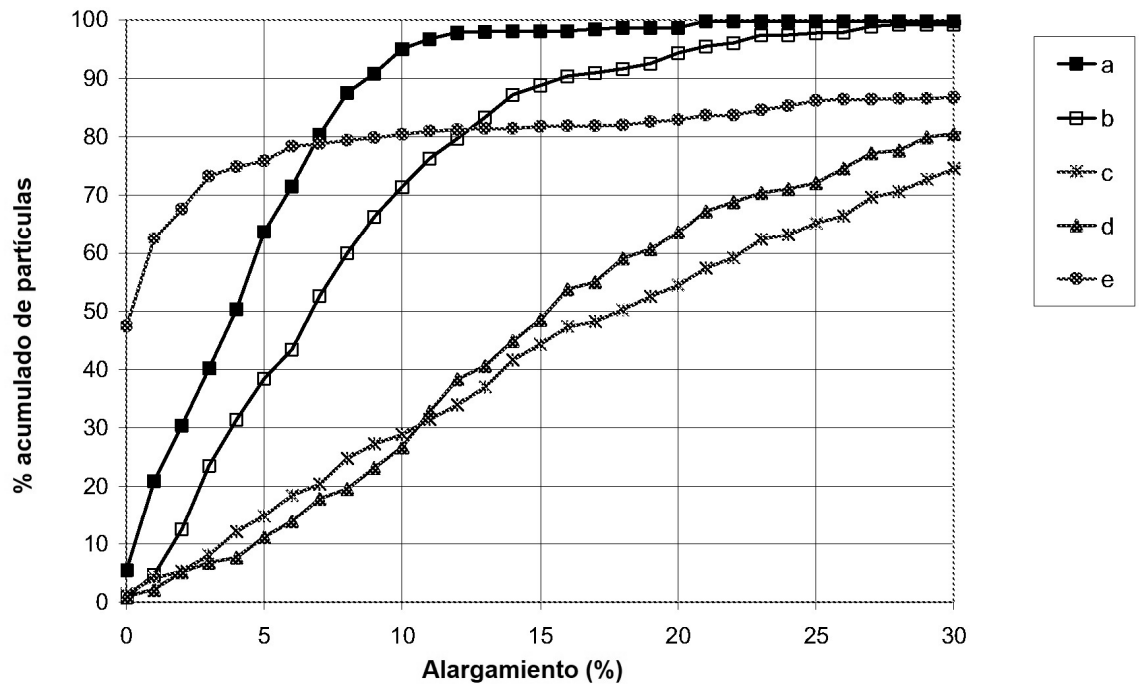
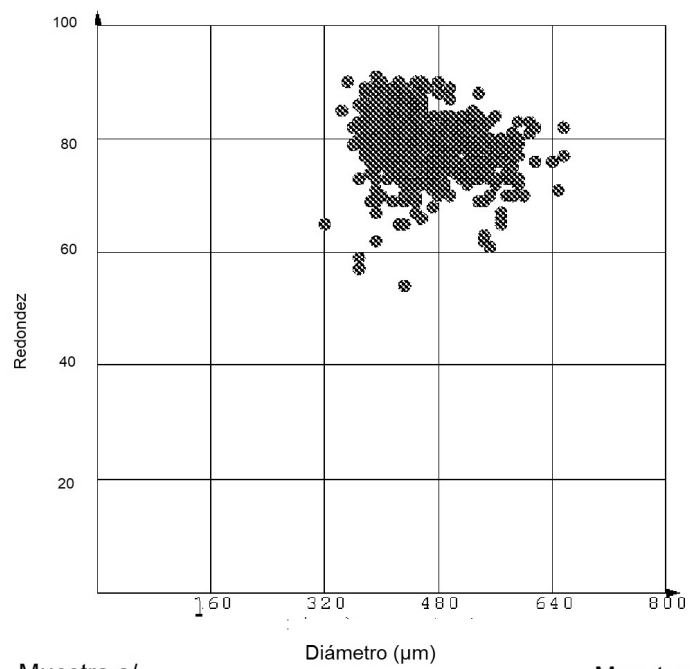
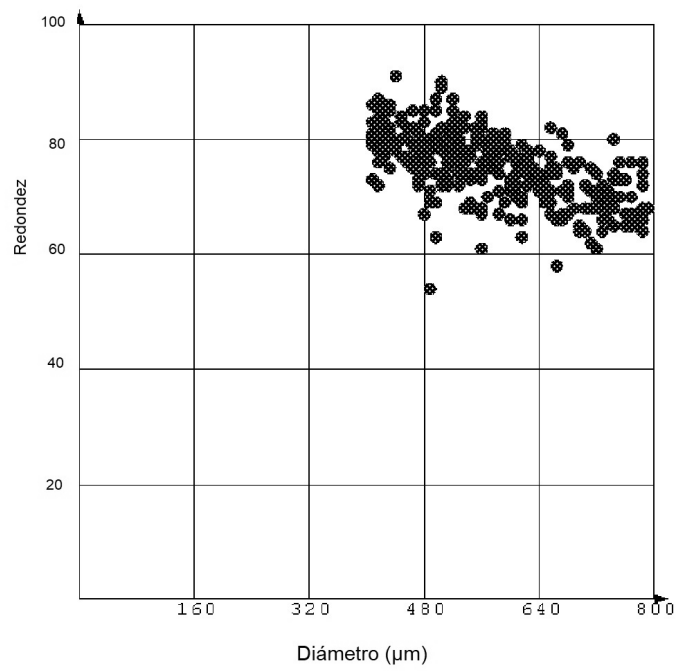


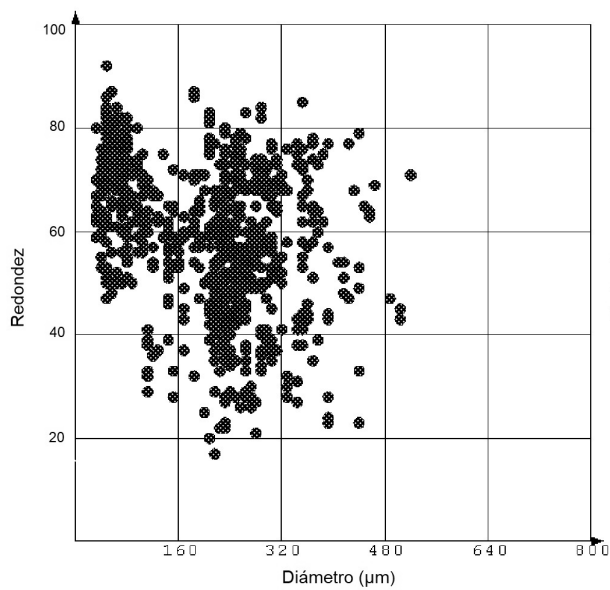
Figura 7



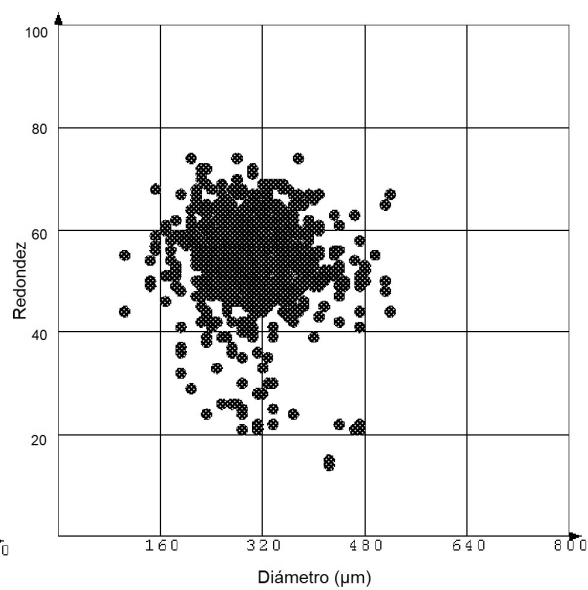
Muestra a/

Muestra b/

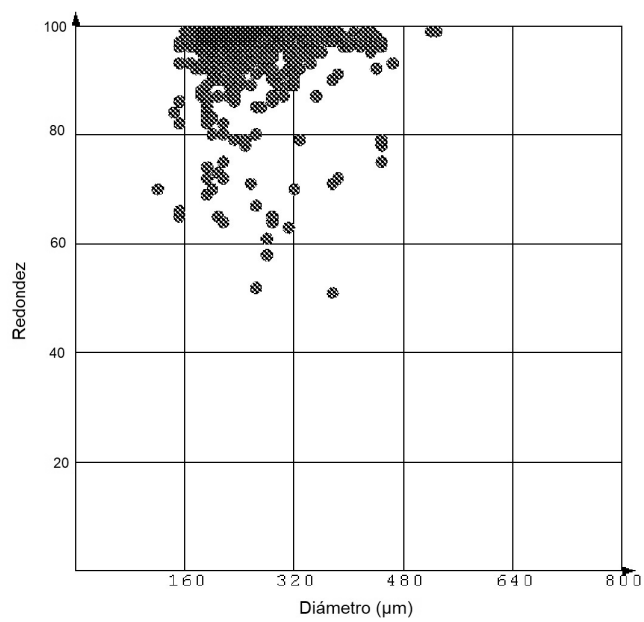
Figura 8a



Muestra c/



Muestra d/



Muestra e/

Figura 8b

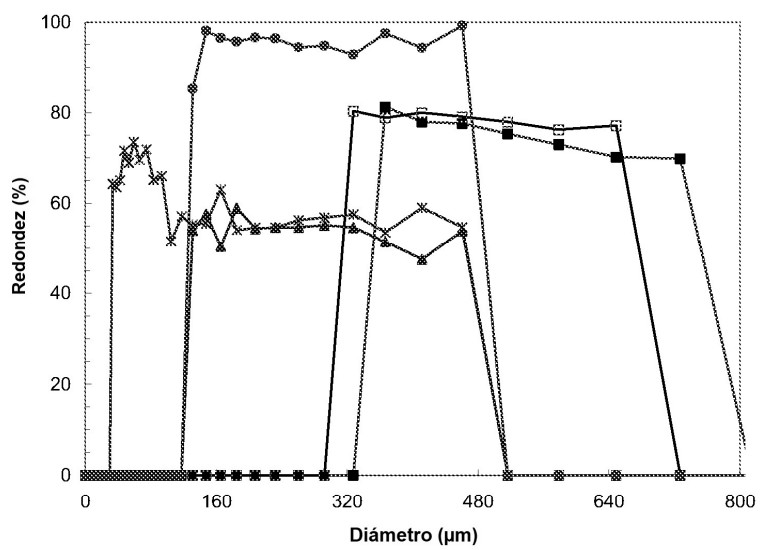


Figura 9

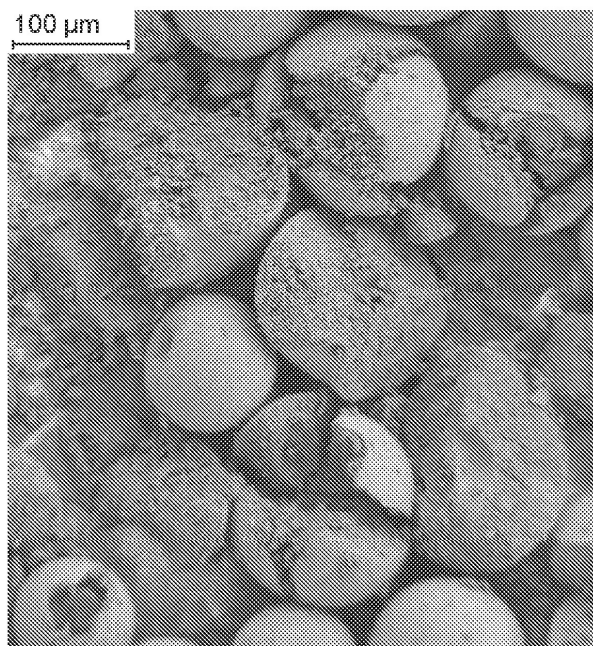


Figura 10

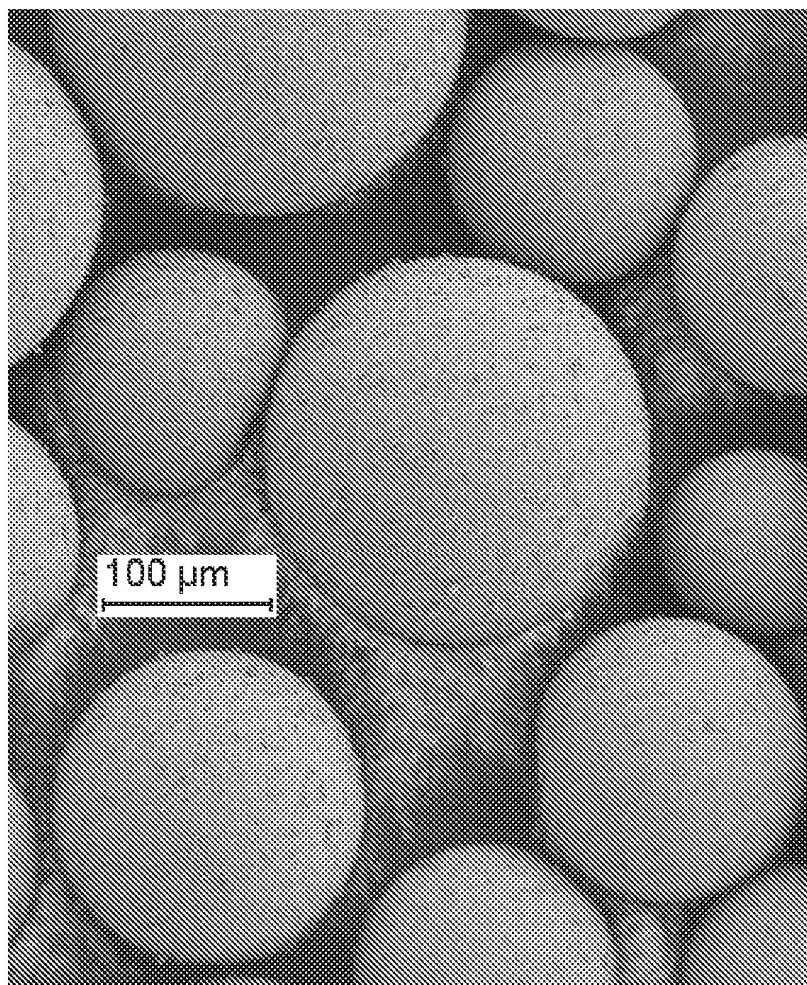


Figura 11