

1.2.
2/



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

05-90130

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Adsorbentes Aglomerados, procedimiento
para su preparación y su empleo en el secado de
compuestos orgánicos.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C01B.

71. SOLICITANTE Ceca S.A.

DOMICILIO Parcoux, Francia

74. APODERADO Dña María Rodríguez D' Aleman.

22. BOGOTÁ, D. C., Septiembre 7, 2005

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: CECA S.A. Dirección: 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux, Francia Nacionalidad o domicilio: Puteaux, Francia Lugar de constitución: Francia		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 8 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. PLEE, Dominique Dirección: 3, allée du Martin Pêcheur, F-64149 Lons, Francia Nacionalidad o Domicilio: Francés		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/FR2004/000298 Fecha: Febrero 10, 2004 Publicación Internacional No. WO 2004/071945 A2 Fecha: Agosto 26, 2004			
6) Título (54) ADSORBENTES AGLOMERADOS, PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN Y SU EMPLEO EN EL SECADO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS			
7) Clasificación Internacional: C01B 301 D 53/28			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐ Francia	Febrero 11, 2003	03/01596
9) Comprobante de pago N°. 05-67,984 Fecha: Septiembre 6 de 2005			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página			

10)

ANEX S

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 1. Reporte internacional de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página

p-676
3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05000130 000000000
Fecha (AMD) : 2005-09-07 16:19:00
Trámite : 011 PCI-PATENT 370 PAGE MACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2005 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 67,984
FECHA : SEPTIEMBRE 6 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	43456461	06/09/2005	6,565,000.

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/071945 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000298

(22) Date de dépôt international :
10 février 2004 (10.02.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/01596 11 février 2003 (11.02.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CECA
S.A. [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur, et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : PLEE, Do-
minique [FR/FR]; 3, allée du Martin Pêcheur, F-64140
Lons (FR).

(74) Mandataire : TREUIL, Claude; Atofina, Département
Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet- La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GH, GI, GM, GR, GU, HK, HN, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NR,
SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 2004/071945 A2

(54) Title: SINTERED ADSORBENTS, PREPARATION METHOD THEREOF AND USE OF SAME FOR THE DRYING OF
ORGANIC COMPOUNDS

(54) Titre : ADSORBANTS AGGLOMÉRÉS, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LE SÈ-
CHAGE DE COMPOSÉS ORGANIQUES

(57) Abstract: The invention relates to sintered molecular sieves based on molecular sieves with pore openings equal to approx-
imately 3 Å, to the preparation method thereof and to the use of same for the drying of organic compounds, particularly alcohols
and/or esters, in gaseous or liquid phase, whereby compounds to be dehydrated are passed through an adsorbent bed based on the
aforementioned sintered sieves.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des tamis moléculaires agglomérés à base de tamis moléculaire d'ouverture de pores
égale à environ 3 Å, leur procédé de préparation et leur utilisation pour le séchage de composés organiques, particulièrement alcools
et/ou esters, en phase gazeuse ou liquide, par passage des composés à déshydrater à travers un lit d'adsorbant à base de dits tamis
agglomérés.

Adsorbants agglomérés, leur procédé de préparation et leur utilisation pour le séchage de composés organiques

La présente invention concerne un procédé de déshydratation de composés organiques, particulièrement des alcools ou des esters, au moyen d'adsorbants agglomérés à base de tamis moléculaire d'ouverture de pores égale à environ 3 Å.

Art antérieur

De nombreuses molécules organiques sont produites dans un milieu contenant de l'eau ou synthétisées par hydrolyse. Par exemple, les alcools produits par hydratation d'une oléfine, que ce soit l'éthanol à partir d'éthylène, ou bien d'isopropanol à partir de propylène, contiennent, de l'eau une fois la réaction terminée.

Les alcools obtenus par fermentation de matières agricoles telles que la betterave, le maïs ou la canne à sucre présentent également une importante teneur en eau.

Les esters synthétisés à partir d'alcool et d'acide carboxylique peuvent également être contaminés par des traces d'eau une fois leur synthèse terminée.

Or, de nombreuses utilisations des composés organiques nécessitent qu'ils soient exempts ou au pire ne contiennent que d'infimes traces d'eau, telles que des applications dans le domaine pharmaceutique ; il est nécessaire de trouver des méthodes efficaces pour éliminer le maximum d'eau.

Il existe des méthodes de déshydratation par passage du composé organique à déshydrater au travers d'un lit d'adsorbant (dessicant)

Pour le séchage de molécules organiques selon ces méthodes, il est connu d'utiliser comme adsorbants des zéolites dont l'ouverture de pores est de l'ordre de 3 Å où l'eau peut théoriquement pénétrer à la différence des molécules organiques de taille supérieure. Parmi les zéolites dont l'ouverture des pores est de l'ordre de 3 Å, on peut par exemple citer les zéolites de type A dont 28 à 60 % (rapportés en équivalents) des sites cationiques échangeables sont occupés par des ions potassium, le reste des sites étant essentiellement occupé par Na⁺, appelées aussi zéolites 3A.

Les zéolites se présentant sous forme de cristaux de très petite taille, typiquement inférieure à 10 µm, leur utilisation nécessite le plus souvent une mise en sous forme d'objets, tels que billes, filés ou extrudés, de granulométrie plus

importante, typiquement comprise entre 0,5 mm et 5 mm et ce, afin notamment d'éviter les pertes de charge dues lors des manipulations de ces tamis, notamment au cours des opérations de chargement et de déchargement des colonnes d'adsorption. La mise en forme de ces objets, appelés dans tout ce qui suit agglomérés, est généralement effectuée au moyen de liants, notamment argileux
5 parmi lesquels on peut citer la sépiolite, l'attapulgite, la montmorillonite ou les argiles de la famille des kaolins.

FR 2.495.007 ou GB 2.088.739 décrivent un procédé de déshydratation de solvants organiques par passage lent (vitesse superficielle du solvant dans la
10 colonne inférieure à 15 cm/min) au travers d'une colonne contenant un tamis moléculaire déshydraté à base de zéolite 3 A où le rapport entre la longueur de la colonne et la zone de transfert de masse est supérieur ou égal à 4.

US 4.407.662 décrit un procédé d'adsorption de l'eau de type VPSA (mis pour Vacuum Swing Adsorption ce que l'on traduit en français par adsorption modulée
15 sous vide) comprenant une étape d'adsorption en phase gaz en sortie de distillation sur une colonne de tamis moléculaire 3 A, suivie d'une étape de régénération à pression inférieure à la pression d'adsorption avec purge d'une partie de l'éthanol anhydre. L'intérêt de ce procédé d'adsorption est qu'il permet d'effectuer des cycles beaucoup plus rapides puisque l'ensemble du procédé est normalement isotherme,
20 exception faite des chaleurs d'adsorption et désorption qui génèrent une variation de température que la demanderesse évalue à moins de 14°C mais la capacité d'adsorption utilisée est très inférieure à la capacité à saturation.

Un des Inconvénients constatés lors de l'utilisation de tamis moléculaires 3 A commerciaux classiques agglomérés pour la déshydratation de composés
25 organiques, que ce soit en phase gaz ou en phase liquide, concerne la formation de molécules indésirables catalysées par le tamis moléculaire. Dans le cas de la déshydratation de l'éthanol, on observe la formation d'acétaldéhyde, d'éthylène, de diéthyléther voire même de molécules plus complexes comme le paralaldéhyde formé par condensation cyclique d'acétaldéhyde, les acétals et hémiacétals, formés par
30 réaction de l'éthanol sur l'acétaldéhyde.

Ces réactions parasites dépendent également de la température et donc de la pression d'adsorption qui, dans les procédé PSA ou VPSA, est imposée (il faut éviter la condensation liquide)

+

7

Outre la quantité d'eau qui doit être très faible, certaines applications des composés organiques, notamment dans le domaine pharmaceutique, exigent des composés organiques de très haute pureté où l'ensemble des espèces indésirables organiques ne dépasse pas 10 ppm.

- 5 WO 00/34217 décrit un procédé de séchage de liquides organiques où l'on traite ce liquide à déshydrater au moyen d'un tamis moléculaire 3 A ayant préalablement subi un traitement destiné à réduire sa concentration en sites acides à moins de 18 mmoles/g, mesurée par TPD (mis pour Temperature Programmed Desorption ou en français, Désorption en Température Programmée) de NH_3 . Le
- 10 prétraitement consiste à la mise en contact du tamis moléculaire avec une solution de sel de métal alcalin, de préférence de nitrate de potassium, suivie de plusieurs lavages. Grâce à ce prétraitement effectué sur deux tamis 3 A commerciaux classiques agglomérés, WO 00/34217 montre que l'on parvient à diminuer d'une part la formation de propylène lors du séchage de l'isopropanol et d'autre part la
- 15 formation de diéthyléther lors du séchage de l'éthanol. Outre le fait que ce procédé fait appel à plusieurs étapes de contact entre un solide et un liquide, ce qui le complique et augmente son coût, il est limité dans sa capacité à diminuer fortement la teneur en sites acides du tamis moléculaire, responsables des réactions acides, telles que la déshydratation intramoléculaire ou intermoléculaire ou encore la
- 20 formation d'acétal. A l'appui de cette remarque on se reportera plus particulièrement aux exemples figurant dans WO 00/34127 où l'abaissement de la teneur en sites acides de deux zéolites commerciales est inférieur à 50%.

Description de l'invention

- La présente invention concerne de nouveaux tamis moléculaires à base de
- 25 zéolite 3 A agglomérés qui, lorsqu'ils sont utilisés dans un procédé de séchage de composés organiques liquides ou gazeux par passage du ou des composés à déshydrater sur un lit à base desdits tamis agglomérés présentent l'avantage de limiter la formation d'espèces indésirables obtenues par conversion partielle du ou des composés organiques à sécher.
- 30 Les tamis agglomérés selon l'invention, de granulométrie moyenne comprise en général entre 1,6 mm et 5 mm, sont caractérisés par

* une teneur en fer, exprimée en Fe_2O_3 par rapport à la masse anhydre totale de l'aggloméré, inférieure ou égale à 0,5 %, et de préférence inférieure ou égale à 0,3 %,

* une teneur en titane, exprimée en TiO_2 par rapport à la masse anhydre totale de l'aggloméré, inférieure ou égale à 0,2 %, de préférence inférieure ou égale à 0,1 %.

Ils peuvent être préparés par agglomération, selon les techniques connues, de poudre de zéolite, obtenue par exemple par synthèse hydrothermale, avec un liant d'agglomération choisi parmi les argiles telles que les kaolins, la silice et/ou l'alumine. En général, les tamis agglomérés contiennent moins de 25 % de liant inerte (au sens de l'adsorption) et de préférence jusqu'à 20 % en poids, avantageusement jusqu'à 10 % en poids et encore plus avantageusement voisin de 5 %.

Les liants qui conviennent pour la présente invention seront choisis parmi les liants d'agglomération usuels ; l'homme du métier sélectionnera aisément ceux dont les teneurs en fer et en titane permettront d'obtenir les tamis agglomérés selon l'invention.

L'agglomération peut, par exemple, être menée par mélange d'une poudre cristalline de zéolite (ici 3 A ou 4A) avec de l'eau, le liant (généralement également sous forme de poudre) et éventuellement des additifs d'aide à l'agglomération puis extrusion ou pressage du mélange ainsi obtenu sous forme de filés ou bien pulvérisation de ce mélange sur des agglomérats de zéolites jouant le rôle de germe d'agglomération. Pendant la pulvérisation, les agglomérats de zéolite sont soumis à une rotation continue sur eux-mêmes. Ceci peut être réalisé en disposant les agglomérats dans un réacteur en rotation sur lui-même autour d'un axe de rotation, ledit axe de rotation étant préférablement incliné par rapport à la direction verticale. Par ce procédé, couramment désigné dans la technique par procédé « boule de neige » on obtient des agglomérats sous forme de billes.

Les tamis agglomérés ainsi mis en forme sont ensuite soumis à une cuisson à une température comprise entre environ 400 et 700 °C.

Une variante destinée à l'obtention de tamis agglomérés à faible taux de liant inerte consiste à agglomérer la poudre de zéolite avec un liant zéolitisable comme

indiqué ci-dessus, puis à zéolitiser le liant puis à laver et sécher le produit obtenu et l'activer à une température comprise entre 400 et 700 °C.

Le liant zéolitisable peut être choisi parmi les argiles zéolitisables telles que le kaolin, le métakaolin, l'hailloysite, seules ou en mélange.

- 5 L'étape de zéolitisation consiste à convertir tout ou partie du liant zéolitisable avec lequel on a préalablement aggloméré la poudre zéolite par macération alcaline.

Les tamis selon l'invention sont de manière préférentielle soumis à un traitement qui consiste à introduire une espèce basique :

- 10 > soit par imprégnation en phase aqueuse des tamis 3 A agglomérés et cuits au moyen d'hydroxyde(s) de métal(aux) alcalin(s) à température ambiante (15-30 °C) ou de tamis 4 A, agglomérés et cuits, puis traités en phase aqueuse au moyen d'hydroxyde(s) de métal(aux) alcalin(s) à une température comprise entre 70 °C et l'ébullition, suivie de lavages pour éliminer les espèces ioniques en excès puis
15 d'un échange au potassium et d'un séchage,

- > soit par incorporation de ce(s) d'hydroxyde(s) et/ou carbonate(s) et/ou de sel(s) de métal(aux) alcalin(s) et d'acide(s) organique(s) comme acétate, lactate, oxalate, citrate,..., lors de l'étape d'agglomération et de mise en forme. Cette
20 seconde variante, particulièrement préférée par la demanderesse, ne nécessite pas d'opérations de remouillage et de lavage du tamis après mise en forme.

- Les tamis selon l'invention qui ont été soumis à ce dernier traitement ont de préférence une teneur en métal alcalin (de préférence sodium et/ou potassium), exprimée en M_2O , en excédent de la capacité d'échange de la zéolite (M= de préférence Na et/ou K) par rapport à la masse anhydre totale de l'aggloméré,
25 supérieure à égale à 0,5 % et inférieure ou égale à 1,4 %, et de préférence supérieure à égale à 0,7 % et inférieure ou égale à 1,1 %.

Exemples – description du montage expérimental

- On teste la capacité à favoriser la formation d'acétaldéhyde lors d'une
30 opération de séchage d'éthanol sur des tamis agglomérés à base de zéolite 3A (zéolite de type A dont 46 % de la CEC (capacité d'échange cationique) est occupée par des ions potassium, le reste étant occupé par des ions sodium et agglomérés avec 20 % en poids (par rapport à la masse totale de l'aggloméré) de différents liants

se présentant sous forme d'extrudés de granulométrie moyenne d'environ 1,6 mm à l'aide du montage constitué des éléments suivants :

- une réserve d'éthanol à 96 % en poids (les 4 % restants étant de l'eau) reliée à une pompe péristaltique,
- 5 - un réacteur cylindrique vertical (volume = 200 ml) placé dans un four alimenté par la pompe ; ce réacteur est chargé jusqu'au tiers de sa hauteur par des billes de verre inertes vis-à-vis des réactions considérées et contient au dessus le tamis moléculaire à tester, soit une quantité de l'ordre de 70 ml,
- 10 - une arrivée d'azote permettant de purger le réacteur de l'air qui y est initialement contenu,
- un condenseur en sortie de réacteur.

Le réacteur est chargé de tamis puis balayé à l'azote pendant 1 heure ; on programme la montée en température du four de façon à atteindre 140 °C. On pompe alors l'éthanol sous forme liquide qui se vaporise dans le réacteur et se
15 recondense en sortie (température = 14 ° C)

On effectue ensuite des analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) des fractions obtenues pour doser les quantités formées.

EXEMPLE 1

20 On teste plusieurs tamis agglomérés pour leur capacité à convertir l'éthanol en acétaldéhyde et l'on reporte au tableau 1 les teneurs pondérales en éléments mineurs de ces tamis ainsi que leur taux de conversion d'éthanol en acétaldéhyde.

Le tamis 1 contient 20 parties en poids de liant qui contient calcium, fer, magnésium et titane dans les proportions suivantes : CaO = 0,09 % ; Fe₂O₃ =
25 0,77 % ; MgO = 1,15 % ; TiO₂ = 0,1 % ; le tamis 2 contient 20 parties en poids de liant qui contient calcium, fer, magnésium et titane dans les proportions suivantes : CaO = 0,6 % ; Fe₂O₃ = 4,7 % ; MgO = 12, 5 % ; TiO₂ = 0,5 %. et le tamis 3 contient 20 parties en poids de liant qui contient calcium, fer, magnésium et titane dans les proportions suivantes : CaO = 0 % ; Fe₂O₃ = 1,3 % ; MgO = 0,2 % ; TiO₂ = 2 %.

Le tamis 4 est obtenu à partir du tamis 1 en imprégnant 50 g de tamis 1 par 40 ml d'une solution aqueuse contenant 12,64 g de nitrate de fer nonahydrate ; cette quantité correspond à 2,5 g de Fe_2O_3 retenus sur le solide.

5 Tableau 1

Tamis aggloméré	CaO (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	Conversion (ppm)
1 selon l'invention	0,018	0,23	0,15	0,018	0
2 comparatif	0,12	2,5	0,94	0,1	50
3 comparatif	0	0,04	0,28	0,4	7
4 comparatif	0,017	0,21	5	0,017	50

EXEMPLE 2

10 On teste plusieurs tamis pour leur capacité à former de l'éthylène et du diéthyléther lors de la déshydratation de l'éthanol et l'on reporte au tableau 2 les teneurs pondérales en éléments mineurs de ces tamis agglomérés ainsi que les résultats des tests catalytiques.

15 Le tamis 5 contient 20 parties en poids de liant qui contient calcium, fer, magnésium et titane dans les proportions suivantes : $\text{CaO} = 1 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,95 \%$; $\text{MgO} = 5,65 \%$; $\text{TiO}_2 = 0,05 \%$.

20 Le tamis 6 est obtenu par imprégnation de 40 g de tamis 5 par 40 ml d'une solution aqueuse de potasse contenant 0,8 g de KOH sans lavage à l'eau. La quantité résiduelle de potassium sur le tamis 6, exprimée en quantité de K_2O , est de 0,8 %.

Le tamis 7 est obtenu par incorporation au moment de l'étape d'agglomération de 0,9 g de K_2CO_3 pour 41 g de poudre de zéolite et 9 g de liant. La quantité résiduelle de potassium sur le tamis 7, exprimée en quantité de K_2O , est de 1,16 %.

25 On mesure également la quantité d'acétaldéhyde formée sur les tamis 5 à 7 ; pour ces trois échantillons, elle est de l'ordre de 3 ppm.

Tableau 2

Tamis	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O résiduel (%)	Conversion Ether (ppm)	Conversion Ethylène (ppm)
5 selon l'invention	0,2	1,13	0,19	0,01	0	15	15
6 selon l'invention	0,2	1,13	0,19	0,01	0,8	2	2
7 selon l'invention	0,2	1,13	0,19	0,01	1,13	3	<1

5 EXEMPLE 3

On met sous forme d'extrudés de 1,8 mm de diamètre un tamis en agglomérant 80% de poudre 4 A avec 20 % de liant zéolithisable contenant du calcium du fer, du magnésium et du titane dans les proportions suivantes : CaO = 0,09 % ; Fe₂O₃ = 0,77 % ; MgO = 1,15 % ; TiO₂ = 0,1 %

10 Après calcination à 550 °C pendant 2 h, on immerge la moitié du tamis dans une solution de soude à 100 °C pendant 2 h (L/S = 4 ; NaOH = 80 g/l), puis on lave le tamis à l'eau jusqu'à pH = 11 , et on opère un échange au potassium de façon à obtenir un taux d'échange équivalent à l'exemple 1 (tamis 8).

15 Une mesure de la capacité d'adsorption de H₂O sur ce tamis sous pression partielle de 0,5 à une température de 25 °C montre une amélioration d'environ 20 % par rapport au tamis n'ayant pas subi le traitement en milieu basique à 100 °C (le liant inerte représente 4 % de la masse totale de l'aggloméré final)

20 On effectue le test catalytique décrit dans les exemples précédents sur les deux tamis, ayant ou non subi le traitement dans la solution de soude/potasse et on trouve les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3

Conversion (ppm)	sans traitement basique tamis 1	avec traitement basique tamis 8
Acétaldéhyde (%)	0	0
Ether (%)	7	3
Ethylène (%)	20	8

5

Une variante de ce procédé consiste à agglomérer 80 % d'une poudre 3A avec 20 % de liant zéolitisable, à cuire, puis à immerger le solide dans une solution de NaOH (80 g/l) + KOH (30 g/l), pendant 2 h à 100 °C, à laver pour débarrasser le
10 solide de ses sels excédentaires et à le sécher à 80 °C. La capacité d'adsorption d'eau, déterminée dans les mêmes conditions que précédemment est augmentée de 13 % par rapport au tamis n'ayant pas subi de traitement en milieu basique à 100 °C (le liant Inerte représente 8 % de la masse totale de l'aggloméré final)

Revendications

1. Tamis moléculaires agglomérés à base de zéolite 3 A et d'un ou plusieurs liants d'agglomération, caractérisés en ce que leur teneur en fer exprimée en Fe_2O_3 par rapport à la masse anhydre de tamis est inférieure ou égale à 0,5 %, et
5 de préférence inférieure ou égale à 0,3 %, en poids et leur teneur en titane, exprimée en TiO_2 par rapport à la masse anhydre totale de tamis est inférieure ou égale à 0,2 %, de préférence inférieure ou égale à 0,1 %.
2. Tamis selon la revendication 1, caractérisés en ce que leur granulométrie moyenne est comprise entre 1,6 mm et 5 mm.
- 10 3. Tamis selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que leur teneur en métal(aux) alcalin(s), exprimée en M_2O , en excédent de la capacité d'échange de la zéolite (M étant de préférence le sodium et/ou le potassium) par rapport à la masse anhydre totale de tamis est supérieure ou égale à 0,5 % et inférieure ou égale à 1,4 %, et de préférence supérieure ou égale à 0,7 % et inférieure ou égale à 1,1 %.
- 15 4. Tamis selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que le liant inerte représente au plus 25 % de la masse totale de l'aggloméré, de préférence au plus 20 %, avantageusement au plus 10 % et encore plus avantageusement environ 5 %.
5. Procédé de préparation de tamis tels que définis dans l'une quelconque
20 des revendications 1 à 3 par agglomération de poudre de zéolite 3 A ou 4A avec un liant d'agglomération puis cuisson.
6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce qu'il comprend un traitement consistant à introduire au moins une espèce basique :
 - soit par imprégnation en phase aqueuse des tamis 3A agglomérés et
25 cuits, au moyen d'hydroxyde(s) de métal(aux) alcalin(s) à température ambiante
 - soit par imprégnation en phase aqueuse des tamis 4A agglomérés et cuits, au moyen d'hydroxyde(s) de métal(aux) alcalin(s) à une température comprise entre 70 °C et l'ébullition, suivie de lavages, d'échange éventuel au potassium puis de séchage,
 - 30 ➤ soit, de préférence, par incorporation d'hydroxyde(s) et/ou de carbonate(s) et/ou sel(s) de métal(aux) alcalin(s) et d'acide(s) organique(s), lors de l'étape d'agglomération de 3A et de mise en forme.

7. Procédé de séchage de composés organiques en phase gaz ou en phase liquide par passage au travers d'un lit d'adsorbant à base de tamis agglomérés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

8. Procédé de séchage d'alcools et notamment d'éthanol en phase gaz ou
5 en phase liquide par passage au travers d'un lit d'adsorbant à base de tamis agglomérés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

9. Procédé de séchage d'esters en phase gaz ou en phase liquide par passage au travers d'un lit d'adsorbant à base de tamis agglomérés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/071945 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 20/18,
B01D 53/28, 15/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000298

(22) Date de dépôt international :
10 février 2004 (10.02.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/01596 11 février 2003 (11.02.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CECA
S.A. [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Putaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : FLEE, Dom-
inique [FR/FR]; 3, allée du Martin Pêcheur, F-64140
Lons (FR).

(74) Mandataire : TREUIL, Claude; Atofina, Département
Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet- La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AU, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,

CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasion
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NI, PT, RO, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TO).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 9 décembre 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SINTERED ADSORBENTS, PREPARATION METHOD THEREOF AND USE OF SAME FOR THE DRYING OF
ORGANIC COMPOUNDS

(54) Titre : ADSORBANTS AGGLOMERES, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LE SE-
CHAGE DE COMPOSES ORGANIQUES

(57) Abstract: The invention relates to sintered molecular sieves based on molecular sieves with pore openings equal to approx-
imately 3 Å, to the preparation method thereof and to the use of same for the drying of organic compounds, particularly alcohols
and/or esters, in gaseous or liquid phase, whereby compounds to be dehydrated are passed through an adsorbent bed based on the
aforementioned sintered sieves.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des tamis moléculaires agglomérés à base de tamis moléculaire d'ouverture de pores
égale à environ 3 Å, leur procédé de préparation et leur utilisation pour le séchage de composés organiques, particulièrement alcools
et/ou esters, en phase gazeuse ou liquide, par passage des composés à déshydrater à travers un lit d'adsorbant à base desdits tamis
agglomérés.

WO 2004/071945 A3

INTERNATIONAL SEARCH REP RT

International Application No.
PCT/FR2004/000298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/18 B01D53/28 B01D15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 634 331 A (NEDDENRIEP RICHARD J) 11 January 1972 (1972-01-11) column 4; table B column 5; example 5 column 5, line 64 column 5, line 74	1-7
A	WO 00/34217 A (BP CHEMICLAS LIMITED) 15 June 2000 (2000-06-15) cited in the application claims 1-11, 16-19	1-9
A	US 5 045 295 A (TANNOUS MEDHAT K ET AL) 3 September 1991 (1991-09-03) the whole document	1-6
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categorization of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubt on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underline the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

26 October 2004

Date of mailing of the International search report

02/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentplan 2
NL - 3800 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR2004/00029818
2

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/03199 A (CECA S.A.) 8 February 1996 (1996-02-08) claim 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 134 (C-1176), 4 March 1994 (1994-03-04) & JP 05 317700 A (TOSOH CORP), 3 December 1993 (1993-12-03) abstract	1,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0182, no. 76 (C-1204), 26 May 1994 (1994-05-26) & JP 06 048728 A (TOSOH CORP), 22 February 1994 (1994-02-22) abstract	1,5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 144 (C-027), 11 October 1980 (1980-10-11) & JP 55 092120 A (SHINTOHOKU KAGAKU KOGYO KK), 12 July 1980 (1980-07-12) abstract	

INTERNATI NAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000298

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3634331	A	11-01-1972	AT 289724 B 10-05-1971
		BE 727967 A 05-08-1969	
		DE 1905019 A1 28-08-1969	
		FR 2001360 A5 26-09-1969	
		GB 1194164 A 10-06-1970	
		NL 6901835 A 07-08-1969	
WO 0034217	A	15-06-2000	AT 250567 T 15-10-2003
		AU 756131 B2 02-01-2003	
		AU 1282400 A 26-06-2000	
		BR 9916057 A 26-12-2001	
		CA 2353919 A1 15-06-2000	
		CZ 20012008 A3 14-11-2001	
		DE 69911644 D1 30-10-2003	
		DE 69911644 T2 05-08-2004	
		EP 1137619 A1 04-10-2001	
		WO 0034217 A1 15-06-2000	
		HU 0104714 A2 28-03-2002	
		JP 2002531538 T 24-09-2002	
		NO 20012854 A 07-08-2001	
		NZ 512268 A 29-08-2003	
		PL 348254 A1 20-05-2002	
		SK 7812001 A3 07-01-2002	
		TW 495383 B 21-07-2002	
		US 2002014457 A1 07-02-2002	
		ZA 200104564 A 04-09-2002	
US 5045295	A	03-09-1991	US 5026531 A 25-06-1991
WO 9603199	A	08-02-1996	WO 9603199 A1 08-02-1996
		AT 205742 T 15-10-2001	
		AU 7347294 A 22-02-1996	
		CA 2195683 A1 08-02-1996	
		DE 69428375 D1 25-10-2001	
		EP 0783362 A1 16-07-1997	
		JP 10505536 T 02-06-1998	
		RU 2127631 C1 20-03-1999	
		SG 28472 A1 01-04-1996	
		US 5609842 A 11-03-1997	
JP 05317700	A	03-12-1993	NONE
JP 06048728	A	22-02-1994	NONE
JP 55092120	A	12-07-1980	US 4425143 A 10-01-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000298

208

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J20/18 B01D53/28 B01D15/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 634 331 A (NEDDENRIEP RICHARD J) 11 janvier 1972 (1972-01-11) colonne 4; tableau B colonne 5; exemple 5 colonne 5, ligne 64 colonne 5, ligne 74	1-7
A	WO 00/34217 A (BP CHEMICLAS LIMITED) 15 juin 2000 (2000-06-15) cité dans la demande revendications 1-11,16-19	1-9
A	US 5 045 295 A (TANNOUS MEDHAT K ET AL) 3 septembre 1991 (1991-09-03) le document en entier	1-6
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et s'appuyant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'inven. non revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inven. non revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 26 octobre 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/11/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 8818 Palatinen 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Fonctionnaire autorisé Hilgenga, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

21
P

Demande internationale No
PCT/FR2004/000298

C.(au/la) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96/03199 A (CECA S.A.) 8 février 1996 (1996-02-08) revendication 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 134 (C-1176), 4 mars 1994 (1994-03-04) & JP 05 317700 A (TOSOH CORP), 3 décembre 1993 (1993-12-03) abrégé	1,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0182, no. 76 (C-1204), 26 mai 1994 (1994-05-26) & JP 06 048728 A (TOSOH CORP), 22 février 1994 (1994-02-22) abrégé	1,5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 144 (C-027), 11 octobre 1980 (1980-10-11) & JP 55 092120 A (SHINTOHOKU KAGAKU KOGYO KK), 12 juillet 1980 (1980-07-12) abrégé	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000298

22 75

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3634331	A	11-01-1972	AT 289724 B BE 727967 A DE 1905019 A1 FR 2001360 A5 GB 1194164 A NL 6901835 A	10-05-1971 05-08-1969 28-08-1969 26-09-1969 10-06-1970 07-08-1969
WO 0034217	A	15-06-2000	AT 250567 T AU 756131 B2 AU 1282400 A BR 9916057 A CA 2353919 A1 CZ 20012008 A3 DE 69911644 D1 DE 69911644 T2 EP 1137619 A1 WO 0034217 A1 HU 0104714 A2 JP 2002531538 T NO 20012854 A NZ 512268 A PL 348254 A1 SK 7812001 A3 TW 495383 B US 2002014457 A1 ZA 200104564 A	15-10-2003 02-01-2003 26-06-2000 26-12-2001 15-06-2000 14-11-2001 30-10-2003 05-08-2004 04-10-2001 15-06-2000 28-03-2002 24-09-2002 07-08-2001 29-08-2003 20-05-2002 07-01-2002 21-07-2002 07-02-2002 04-09-2002
US 5045295	A	03-09-1991	US 5026531 A	25-06-1991
WO 9603199	A	08-02-1996	WO 9603199 A1 AT 205742 T AU 7347294 A CA 2195683 A1 DE 69428375 D1 EP 0783362 A1 JP 10505536 T RU 2127631 C1 SG 28472 A1 US 5609842 A	08-02-1996 15-10-2001 22-02-1996 08-02-1996 25-10-2001 16-07-1997 02-06-1998 20-03-1999 01-04-1996 11-03-1997
JP 05317700	A	03-12-1993	AUCUN	
JP 06048728	A	22-02-1994	AUCUN	
JP 55092120	A	12-07-1980	US 4425143 A	10-01-1984

**ADSORBENTES AGLOMERADOS. PROCEDIMIENTO PARA SU
PREPARACIÓN Y SU EMPLEO EN EL SECADO DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS**

La presente invención se refiere a un procedimiento
5 para la deshidratación de compuestos orgánicos,
particularmente alcoholes y ésteres, que usa adsorbentes
aglomerados basados en tamices moleculares, con una abertura
de poros igual a aproximadamente 3Å.

10 **Técnica Anterior**

Numerosas moléculas orgánicas se producen en un
medio que comprende agua o son sintetizados por hidrólisis.
Por ejemplo, los alcoholes producidos por hidratación de una
olefina, tal como el etanol, a partir del etileno o el
15 isopropanol, a partir del propileno, comprenden agua una vez
que se completa la reacción.

Los alcoholes obtenidos por fermentación de
materiales de origen vegetal, tal como el betabel, maíz o
caña de azúcar, exhiben un alto contenido de agua.

20 Los ésteres sintetizados de alcoholes y ácidos
carboxílicos, pueden también estar contaminados con trazas de
agua, una vez que su síntesis es completa.

De hecho, numerosos usos de compuestos orgánicos requieren que ellos se encuentren desprovistos de, o a la sumo, comprendan sólo trazas diminutas de agua, tal como las aplicaciones en el campo farmacéutico, y es necesario
5 encontrar métodos efectivos para remover tanta agua como sea posible.

Existen métodos para la deshidratación pasando el compuesto orgánico, que se va a deshidratar, a través de un lecho de un adsorbente (desecante).

10 Para el secado de moléculas orgánicas, de acuerdo con estos métodos, se conoce usar, como adsorbentes, las zeolitas con una abertura de poros del orden de $3\text{\AA}$, donde el agua, a diferencia de las moléculas orgánicas mayores, puede penetrar teóricamente. Se puede hacer mención, por ejemplo,
15 entre zeolitas con una abertura de poros del orden de $3\text{\AA}$ de zeolitas del tipo A, del 28 al 60% (reportado en equivalentes) de los sitios catiónicos intercambiables son ocupados por iones de potasio, el resto de los sitios siendo ocupado esencialmente por iones de Na^+ , también referidas
20 como zeolitas 3A.

Como las zeolitas existen en la forma de cristales muy pequeños, típicamente menores de $10\text{ }\mu\text{m}$, su empleo requiere generalmente que ellas sean configuradas en objetos,

tal como perlitas o extrudados, con un tamaño de partículas mayor, típicamente entre 0.5 mm y 5 mm, esto se hace con el fin, en particular, de evitar caídas de presión, cuando estos tamices se manejan, en particular durante operaciones para
5 cargar y descargar las columnas de adsorción. Estos objetos, que se denominan a continuación como aglomerados, son configurados generalmente usando aglutinantes, en particular aglutinantes de arcilla, entre los cuales se pueden mencionar la epiolita, atapulguita, montmorilonita o arcillas de la
10 familia del caolín.

Las patentes FR 2 495 007 o GB 2 088 739 describen un proceso para la deshidratación de solventes orgánicos por el pasaje lento (velocidad superficial del solvente en la columna menor de 15 cm/min) a través de una columna que
15 comprende un tamiz molecular deshidratado, basado en la zeolita 3A, donde la relación de la longitud de la columna a la región de transferencia de masa es mayor o igual a 3 a 4.

La patente US 4 407 662 describe un proceso para la adsorción del agua de tipo Adsorción Oscilante al Vacío
20 ("VPSA"), que comprende una etapa de adsorción en la fase de gas, en la salida de destilación en una columna de un tamiz molecular 3A, seguido por una etapa de regeneración de una presión menor que la presión de adsorción, con sangrado de

una porción del etanol anhidro. La ventaja de este proceso de adsorción es que hace posible llevar a cabo ciclos mucho más rápidos, puesto que todo el proceso es normalmente isotérmico, excepto por las etapas de adsorción y desorción, que generan una variación de la temperatura la cal la Compañía Solicitante evalúa menor de 14°C,, pero la capacidad de adsorción usada es mucho menor que la capacidad de la saturación 3A.

Una de las desventajas observadas durante el uso de los tamices moleculares 3A comerciales convencionales, aglomerados, en la deshidratación de compuestos orgánicos, o en la fase de gas o la fase líquida, se relaciona a la formación de moléculas indeseables, catalizadas por el tamiz molecular. En el caso de la deshidratación del etanol, la formación se observó de acetaldehído de etileno, de éter dietílico y en realidad de moléculas aún más complejas, tal como el paraldehído, formado por la condensación cíclica del acetaldehído, o acetales y semiacetales, formados por la reacción del etanol con el acetaldehído 3A.

Estas reacciones secundarias también dependen de la temperatura y así de la presión de adsorción, la cual, en los procesos de PSA o VPSA, es controlada (la condensación del líquido tiene que ser evitada).

Además de la cantidad de agua, la cual tiene que ser muy baja, ciertas aplicaciones de los compuestos orgánicos, en particular en el campo farmacéutico, requieren compuestos orgánicos de muy alta pureza, donde estos
5 compuestos orgánicos indeseables no deben exceder de 10 ppm.

La patente WO 00/34217 describe un proceso para secar líquidos orgánicos, donde el líquido que se va a deshidratar se trata usando un tamiz molecular 3A, el cual se ha sometido de antemano a un tratamiento intentado para
10 reducir la concentración de los sitios ácidos a menos de 18.3 mmol/g, medido por la Desorción Programada de Temperatura ("TPD") del NH_3 . El pretratamiento consiste en llevar el tamiz molecular en contacto con una solución de una sal de metal alcalino, preferiblemente de nitrato de potasio,
15 seguido por varias operaciones de lavado. En virtud de este pretratamiento, llevado a cabo en dos tamices 3A comerciales convencionales, aglomerados,, la WO 3A00/34217 muestra que el éxito es logrado en la reducción, por una parte, de la formación del propileno durante el secado del isopropanol, y,
20 por otra, la formación del éter dietílico, durante el secado del etanol. Aparte del hecho que este proceso implica varias etapas de contacto entre un sólido y un líquido, que lo complican y aumentan en su costo, es limitado a su habilidad

de reducir grandemente el contenido de los sitios ácidos en el tamiz molecular, los cuales son responsables de las reacciones catalizadas con ácido, tal como la deshidratación intramolecular o intermolecular, o aún la formación del acetal. En apoyo a este comentario, se hace referencia más particularmente a los ejemplos que aparecen en WO 00/34127, donde la reducción en el contenido de los sitios ácidos en dos zeolitas comerciales es menor del 50%.

10 **Descripción de la Invención**

La presente invención se refiere a novedosos tamices moleculares aglomerados, basados en la zeolita 3A, los cuales, cuando se usan en un proceso para secar los compuestos orgánicos, líquidos o gaseosos, pasando el compuesto o compuestos, que se van a deshidratar, sobre un lecho basado en dichos tamices aglomerados, exhiben la ventaja de limitar la formación de entidades indeseables, obtenidas por la conversión parcial del compuesto o compuestos orgánicos, que se van a secar 3A.

20 Los tamices aglomerados, de acuerdo con la invención, con un tamaño medio de partículas, generalmente entre 1.6 y 5 mm, se caracterizan por:

- un contenido de hierro, expresado como Fe_2O_3 , con respecto al peso anhidro total del aglomerado, menor o igual al 0.5% y preferiblemente menor o igual al 0.3%.
- 5 ▪ un contenido de titanio, expresado como TiO_2 , con respecto al peso anhidro total del aglomerado, menor o igual al 0.2%, preferiblemente menor o igual al 0.1%.

Ellos se pueden preparar por aglomeración, de acuerdo con técnicas conocidas del polvo de zeolita, por ejemplo, obtenido por la síntesis hidrotérmica con un aglutinante de aglomeración escogido de las arcillas, tal como caolines, sílice y/o alúmina. En general, los tamices aglomerados comprenden menos del 25% del aglutinante inerte
10 (inerte en el sentido de la adsorción) y preferiblemente hasta el 20% en peso, ventajosamente hasta el 10% en peso y más ventajosamente aún en la región del 3 al 5%.

Los aglutinantes que son adecuados en la presente invención, serán escogidos de los aglutinantes convencionales
20 de aglomeración. Una persona experta en la técnica seleccionará fácilmente aquellos con contenidos de hierro y titanio, que hacen posible obtener los tamices aglomerados de acuerdo con la invención.

La aglomeración puede, por ejemplo, ser llevada a cabo mezclando un polvo de zeolita cristalino (en este caso, 3A ó 4A) con agua el aglutinante (generalmente también en la forma de polvo) y aditivos opcionales para ayudar con la aglomeración, y luego la extrusión o prensado de la mezcla, así obtenida, en la forma de extrudados o también el rociado de esta mezcla sobre los aglomerados de zeolita, que actúan como siembra de la aglomeración. Durante el rociado, los aglomerados de zeolita se someten a una rotación continua sobre sí mismos. Esto puede ser llevado a cabo colocando los aglomerados en un reactor en rotación alrededor de sí mismos en un eje de rotación, dicho eje de rotación estando preferiblemente inclinado con respecto a la dirección vertical. Por este proceso, denotado comúnmente en la técnica como proceso de "bola de nieve", se obtienen los aglomerados en la forma de perlitas 3A.

Los tamices aglomerados así configurados son sometidos subsiguientemente a calcinación a una temperatura entre aproximadamente 400 y 700°C.

Una forma alternativa, intentada para la producción de tamices aglomerados con bajo nivel de aglutinantes inertes, consiste en la aglomeración del polvo de zeolita con un aglutinante, el cual puede ser convertido a zeolita, como

se indicó antes, y luego convertir el aglutinante a la zeolita y en seguida lavar y secar el producto objetado y su activación a una temperatura entre 400 y 700°C.

El aglutinante puede ser convertido en zeolita se
5 puede escoger de arcillas que se pueden convertir a zeolitas, tal como el caolín, metacaolín, o halosita, solas o como una mezcla.

La etapa de la conversión a la zeolita consiste en convertir, todo o parte del aglutinante, que se puede
10 convertir a la zeolita, con el cual el polvo de zeolita se ha aglomerado de antemano, remojando en una solución alcalina.

Los tamices, de acuerdo con la invención, se someten preferiblemente a un tratamiento, el cual consiste en introducir una entidad básica.

15 ➤ o por impregnación en la fase acuosa del aglomerado y los tamices 3A horneados, usando uno o más hidróxidos de metales alcalinos, a la temperatura ambiente (15-30°C) o del aglomerado y los tamices 4A horneado luego se tratan en la fase acuosa, usando uno o más hidróxidos de
20 metales alcalinos, a una temperatura entre 70°C y el punto de ebullición, seguido por operaciones de lavado, para remover el exceso de entidades iónicas, luego por intercambio con potasio y por secado;

5 > o por la incorporación de uno o más hidróxidos de carbonato(s) y/o de sal(es) de metal(es) alcalino(s) y ácido(s) orgánico(s), tal como el acetato, lactato, oxalato, citrato, y similares, durante la etapa de aglomeración y de configuración. La segunda forma alternativa, que es particularmente preferida por la Compañía Solicitante, no requiere operaciones de rehúmedación y de lavado del tamiz, después de la configuración.

10 Los tamices, de acuerdo con la invención, que se han sometido al último tratamiento, tienen, preferiblemente, un contenido de metal alcalino (preferiblemente sodio y/o potasio), expresado como M_2O , superan la capacidad de intercambio de la zeolita (M = preferiblemente Na y/o K), con
15 respecto al peso anhidro total del aglomerado de más o igual al 0.5% y menor de o igual a 1.4% y preferiblemente mayor o igual al 0.7% y menor o igual al 1.1%.

Ejemplos - Descripción del arreglo experimental

20 La capacidad de promover la formación del acetaldehído, durante una operación en la cual el etanol se seca sobre los tamices aglomerados, basado en la zeolita 3A (zeolita del tipo A, 46% de capacidad de intercambio de

cationes ("CEC") de los cuales están ocupados por iones de potasio, el resto estando ocupado por iones de sodio, y aglomerados con el 20% en peso (con respecto al peso total del aglomerado) de varios aglutinantes, los tamices siendo
5 provistos en la forma de extrudados con un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 1.6 mm, se probaron usando el arreglo compuesto de los siguientes elementos:

- una carga del 96% en peso de etanol (el restante 4% es de agua) conectado a una bomba peristáltica;
- 10 - un reactor cilíndrico vertical (volumen = 200 ml), colocado en un horno alimentado por medio de una bomba, este reactor se carga hasta un tercio de su altura con perlitas de vidrio, que son inertes con respecto a las reacciones bajo condensación y comprenden, arriba del
15 tamiz molecular que se va a probar, es decir, una cantidad del orden de 70 ml.
- una entrada de nitrógeno, que hace posible purgar el reactor del aire, el cual está inicialmente presente ahí;
- 20 - un condensador en la salida del reactor.

El reactor se carga con el tamiz y luego se inunda con nitrógeno durante 1 hora, la elevación de la temperatura del horno se programada para así llegar a 140°C. El etanol es

luego bombeado en la forma líquida, que evapora en el reactor y recondensada en la salida (temperatura = 14°C).

El análisis de la fracciones obtenidas se lleva a cabo subsiguientemente por la cromatografía de gas ("GC"),
5 con el fin de determinar cuantitativamente las cantidades formadas.

EJEMPLO 1

10 Se probaron varios tamices aglomerados en su habilidad de convertir el etanol en acetaldehído y los contenidos en peso de los elementos menores de estos tamices y su grado de conversión del etanol al acetaldehído se listan en la Tabla 1.

15 El tamiz 1 comprende 20 partes en peso del aglutinante, el cual incluye calcio, hierro, magnesio y titanio, en las siguientes proporciones: $\text{CaO} = 0.09\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.77\%$, $\text{MgO} = 1.15\%$, $\text{TiO}_2 = 0.1\%$; el tamiz 2 comprende 20 partes en peso del aglutinante, el cual incluye calcio,
20 hierro, magnesio y titanio en las siguientes proporciones: $\text{CaO} = 0.6\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4.7\%$, $\text{MgO} = 12.5\%$, $\text{TiO}_2 = 0.5\%$, y el tamiz 3 comprende 20 partes en peso del aglutinante, el cual

incluye calcio, hierro, magnesio y titanio en las siguientes proporciones; CaO = 0%, Fe₂O₃ = 1.3%, MgO = 0.2%, TiO₂ = 2%.

El tamiz 4 se obtuvo del tamiz 1 por impregnación de 50 g del tamiz 1 con 40 ml de una solución acuosa que comprende 12.64 g de nonahidrato de nitrato de hierro, esta cantidad corresponde a 2.5 g de Fe₂O₃, retenido sobre el sólido.

10

Tabla 1

Tamiz Aglomerado	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Conversión (ppm)
1. Según la invención	0.018	0.23	0.15	0.018	0
2. Comparativo	0.12	2.5	0.94	0.1	50
3. Comparativo	0	0.04	0.26	0.4	7
4. Comparativo	0.017	0.21	5	0.017	50

EJEMPLO 2

15

Se probaron varios tamices en su capacidad de formar el etileno y el éter dietílico, durante la deshidratación del etanol y los contenidos en peso de

elementos menores de estos tamices aglomerados y los resultados de las pruebas catalíticas se listan en la Tabla 2.

El tamiz 5 comprende 20 partes en peso de aglutinante, el cual incluye calcio, hierro, magnesio y titanio en las siguientes proporciones: $\text{CaO} = 1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.95\%$, $\text{MgO} = 5.65\%$, $\text{TiO}_2 = 0.05\%$.

El tamiz 6 se obtuvo por impregnación de 40 g del tamiz 5 con 40 ml de una solución acuosa de hidróxido de potasio, que comprende 0.8 g de KOH, sin lavar con agua. La cantidad residual de potasio en el tamiz 6 se expresa como la cantidad de K_2O y es del 0.8%.

El tamiz 7 se obtuvo por la incorporación, durante la etapa de aglomeración, de 0.9 g de K_2CO_3 por 41 g de polvo de zeolita y 9 g de aglutinante. La cantidad residual de potasio en el tamiz 7 se expresó como la cantidad de K_2O , y es del 1.16%.

La cantidad del acetaldehído formado en los tamices 5 a 7 también se midió para estas tres muestras, y es del orden de 3 ppm.

Tabla 2

Tamiz	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O residual (%)	Conversión de éter (ppm)	Conversión de etileno (ppm)
5. según la invención	0.2	1.13	0.19	0.01	0	15	15
6. según la invención	0.2	1.13	0.18	0.01	0.8	2	2
7. Según la invención	0.2	1.13	0.19	0.01	1.13	3	<1

EJEMPLO 3

Un tamiz se configuró en extrudados con un diámetro de 1.6 mm, aglomerando el 80% del polvo 4A con 20% del
5 aglutinante, el cual puede ser convertido en zeolita, que comprende calcio, hierro, magnesio y titanio, en las siguientes proporciones: CaO = 0.09%, Fe₂O₃ = 0.77%, MgO = 1.15%, TiO₂ = 0.1%

Después de calcinar a 550°C durante 2 horas, la
10 mitad del tamiz se sumergió en una solución de hidróxido de sodio a 100°C durante 2 horas (L/S = 4, NaOH = 80 g/l), el tamiz luego se lavó con agua a un pH de 11, y el intercambio con potasio se llevó a cabo para así obtener un grado de intercambio equivalente al Ejemplo 1 (tamiz B).

Una medición de la capacidad de absorción de H_2O en este tamiz bajo una presión parcial de 0.5 a una temperatura de $25^{\circ}C$ mostró una mejora de aproximadamente el 20% con respecto al tamiz, el cual no se ha sometido al tratamiento en un medio básico a $100^{\circ}C$ (el aglutinante inerte representa el 4% del peso total del aglomerado final).

La prueba catalítica, descrita en los ejemplos precedentes, se llevó a cabo en ambos tamices, que se han sometido o no al tratamiento en la solución de hidróxido de sodio / hidróxido de potasio, y se encontraron los valores que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3

Conversión (ppm)	Sin tratamiento básico	Con tratamiento básico
	Tamiz 1	tamiz 8
Acetaldehído (%)	0	0
Éter (%)	7	3
Etileno (%)	20	8

Una forma alternativa de este proceso consiste en la aglomeración del 80% de un polvo 3A con 20% del aglutinante, el cual se puede convertir en zeolita, en la cocción, y luego sumergir el sólido en una solución de NaOH (80 g/l) + KOH (30 g/l) durante 2 horas a 100°C, en el lavado, con el fin de liberar el sólido de sus sales en exceso, y en secarlo a 80°C. La capacidad de adsorción de agua, determinada bajo las mismas condiciones como antes, se aumentó por 13% con respecto al tamiz, el cual no se ha sometido al tratamiento en el medio básico, a 100°C (el aglutinante inerte representa el 8% del peso total del aglomerado final).

REIVINDICACIONES

1. Tamices moleculares aglomerados, basados en la zeolita 3A, y en uno o más aglutinantes de aglomeración, caracterizados porque su contenido de hierro, expresado como 3A Fe_2O_3 , con respecto al peso anhidro de los tamices, es menor o igual al 0.5% y preferiblemente menor o igual al 0.3% en peso, y su contenido en titanio, expresado como TiO_2 , con respecto al peso anhidro total de los tamices, es menor o igual al 0.2%, preferiblemente menor o igual al 0.1%.
2. Tamices, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque su tamaño promedio de partículas está entre 1.6 mm y 5 mm.
3. Tamices, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque su contenido de metal(es) alcalino(s), expresado como M_2O , es mayor que la capacidad de intercambio de la zeolita (M preferiblemente es sodio y/o potasio), con respecto al peso anhidro total de los tamices, es mayor o igual al 0.5% y menor o igual al 1.4% y preferiblemente mayor o igual al 0.7% y menor o igual al 1.1%.
4. Tamices, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el aglutinante inerte es a lo sumo el

25% del peso total del aglomerado, preferiblemente a lo sumo el 20%, ventajosamente a lo sumo el 10% y más ventajosamente todavía aproximadamente el 5%.

5. Proceso para la preparación de tamices, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, por la aglomeración del polvo de la zeolita 3A o 4A con un aglutinante de aglomeración y luego el recocido a 3A,

6. Proceso, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque comprende un tratamiento que consiste en la introducción de al menos una entidad básica:

- o por impregnación en la fase acuosa de los tamices 3A aglomerados y calcinados, usando hidróxidos de metales alcalinos, a la temperatura ambiente;
- o por impregnación en la fase acuosa de los tamices 4A aglomerados y calcinados, usando hidróxidos de metales alcalinos, a una temperatura entre 70°C y el punto de ebullición, seguido por las operaciones de lavado, por el intercambio, opcional, con el potasio y luego por secado;
- o, preferiblemente, por la incorporación de hidróxidos y/o carbonatos y/o sales de metales alcalinos y de

ácidos orgánicos, durante la etapa de aglomeración de los tamices 3A y la configuración.

7. Proceso para secar compuestos orgánicos en la fase de gas o en la fase líquida, pasando a través de un
5 lecho de adsorbente, basado en tamices aglomerados, según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

8. Proceso para secar alcoholes y en particular el etanol, en la fase de gas o la fase de líquido, pasando estos a través de un lecho de adsorbente, basado en los tamices
10 aglomerados, según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

9. Proceso para secar ésteres en la fase de gas o en la fase de líquido, por pasar estos a través de un lecho de adsorbente, basado en los tamices aglomerados, según se
15 definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a tamices moleculares aglomerados, basados en un tamiz molecular con una abertura de poros igual a aproximadamente 3Å, a un proceso para su preparación y a su empleo en secar compuestos orgánicos, particularmente alcoholes y/o ésteres, en la fase de gas o de líquido, pasando estos compuestos, que se van a deshidratar, a través de un lecho de adsorbente, basado en los tamices aglomerados.

44 #

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ☒	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ☒	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:



Fecha:



45 45

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D'ALEMAN DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No.	5 90130
	Solicitud internacional	FR2004/000298
	Fecha inicio fase nacional	12/09/2005
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	10390

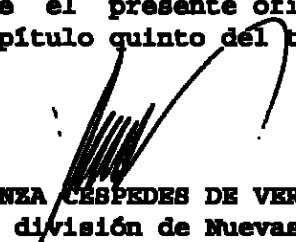
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 04 NOV. 2005
adpall