



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 320**

51 Int. Cl.:
C01B 37/00 (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00962299 .4**
96 Fecha de presentación : **08.08.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1230156**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de una sustancia sólida zeolítica cristalina.**

30 Prioridad: **20.08.1999 DE 199 39 416**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.09.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
Am Stecken 14 A
67435 Neustadt, DE

72 Inventor/es: **Müller, Ulrich;**
Hill, Friedrich y
Rieber, Norbert

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 320 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

Procedimiento para la obtención de una sustancia sólida zeolítica cristalina

La presente invención comprende un procedimiento mejorado para la obtención de una sustancia sólida cristalina, que comprende, al menos, un material zeolítico, en el cual el producto de reacción de la cristalización es conducido directamente y sin ningún tipo de separación de componentes a un secado continuo.

Las zeolitas son, como es sabido, silicatos de aluminio cristalinos con estructuras de canales y jaulas ordenadas cuya abertura de poros se halla en el rango de microporos menores que 0,9 nm. Las redes de dichas zeolitas están conformadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , enlazados por puentes de oxígeno comunes. En M. W. Meier, D. H. Olson, Ch Baerlocher "Atlas of Zeolite Structure Types" (Atlas de tipos de estructuras de zeolitas), 4ª edición, Elsevier, London 1996, pág. 9 a 229 se puede encontrar una descripción general de las estructuras conocidas.

Para compensar la electrovalencia negativa provocada por la incorporación del Al(III) en la estructura de silicato Si(IV) encontramos cationes intercambiables en las zeolitas; según el procedimiento de elaboración, puede tratarse, especialmente, de cationes de sodio, potasio, litio o cesio. Si estos cationes son reemplazados por protones, por ejemplo, a través de un intercambio iónico, se obtienen los correspondientes cuerpos sólidos ácidos con estructura zeolítica, la denominada forma H.

También se conocen zeolitas que no contienen aluminio y en las que en la estructura de silicato en lugar del Si(IV) se encuentra, parcialmente, titanio en forma de Ti(IV). Dicha zeolita de titanio, especialmente, aquella con una estructura cristalina del tipo MFI, así como la posibilidad de su obtención, están descritas, por ejemplo, en las memorias EP-A 0 311 983 o EP-A 405 978. Además de silicio y titanio dichos materiales pueden contener materiales adicionales, por ejemplo, aluminio, circonio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, boro o cantidades reducidas de flúor. En los catalizadores de zeolita utilizados en el procedimiento acorde a la invención el titanio puede estar sustituido total o parcialmente por vanadio, circonio, cromo o niobo o una mezclas de dos o más de ellos. La relación molar de titanio y/o vanadio, circonio, cromo o niobo y la suma de silicio y titanio y/o vanadio y/o circonio, y/o cromo y/o niobo en general se halla en el rango de 0,01 : 1 a 0,1 : 1.

Las zeolitas de titanio son conocidas porque pueden ser identificadas a través de un modelo determinado, en ciertas imágenes de difracción de rayos X, así como, adicionalmente, a través de una banda de oscilación de la estructura en el rango de los infrarrojos, a, aproximadamente, 960 cm^{-1} y, de esa manera, se diferencian de los titanatos alcalinos o de las fases cristalinas o amorfas de TiO_2 .

Se sabe que las zeolitas de titanio con una estructura MFI son adecuadas como catalizadores de reacciones de oxidación. En las memorias EP-A 0 100 118 y EP-A 0 100 119, por ejemplo, se conoce un procedimiento según el cual se puede epoxidar propeno, en una fase acuosa con peróxido de hidrógeno, a zeolitas de titanio, para obtener óxido de propileno. La obtención de oxima de ciclohexanona a partir de ciclohexanona a través de la conversión con amoníaco y peróxido de hidrógeno se describe en la memoria EP-A 0 208 311. Otras reacciones utilizando dichos catalizadores, como la hidroxilación de sustancias aromáticas y la oxidación de hidrocarburos C_2 a C_{18} saturados con H_2O_2 se conocen por la memoria GB-A 2 116 974 o la EP-A 0 376 453.

Habitualmente, las zeolitas de titanio mencionadas se obtienen convirtiendo una mezcla acuosa proveniente de una fuente de SiO_2 , un óxido de titanio y una base orgánica que contiene nitrógeno, por ejemplo, hidróxido de tetrapropilamonio, eventualmente, además, en presencia de una lejía alcalina en un recipiente a presión a temperatura elevada, durante varias horas o pocos días, en donde se obtiene un producto cristalino. Éste, en general, se extrae por filtrado, se lava, se seca y se calcina a temperatura elevada para eliminar la base orgánica que contiene nitrógeno. En el polvo obtenido el titanio se encuentra, al menos parcialmente, dentro de la estructura de zeolita en proporciones cambiantes con una coordinación cuádruple, quintuple o séxtuple (Behrens et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, pág. 678 - 680). Para mejorar el comportamiento catalítico se puede conectar posteriormente un tratamiento de lavado en varias etapas, con una solución de peróxido de hidrógeno de ácido sulfúrico, tras lo cual se debe secar y quemar nuevamente el polvo de zeolita de titanio, como se describe, por ejemplo, en la memoria EP-A 0 276 362. La zeolita de titanio en polvo obtenida debe ser procesada posteriormente agregando una sustancia aglutinante adecuada, para convertirlo en un catalizador de forma manipulable. Un método para ello se describe en la memoria EP-A 200 260.

La cristalización descrita de las zeolitas de titanio a partir de materias primas adecuadas a través de una conversión hidrotérmica, en general, se lleva a cabo a temperaturas de 50 a 250 °C durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo, y se obtiene así una presión autógena determinada por la temperatura.

Tras la cristalización se presenta el problema de la separación de la sustancia sólida cristalina con un tamaño de partículas en general inferior a 1 μm , de la lejía madre muy alcalina que aún contiene matrices orgánicas. La memoria EP-A 0 893 158 describe en los ejemplos de realización o bien la separación a través de una centrifugación

- convencional y un posterior lavado de la sustancia sólida o la adición de coadyuvantes de la floculación y una posterior centrifugación. El posterior secado se lleva a cabo acorde a dicha memoria, por desecado por pulverización o desecado por pulverización de granulación en lecho fluidizado. Tanto la separación de la zeolita de la suspensión obtenida en la cristalización como así también la adición de coadyuvantes de la floculación representan un paso adicional en el procedimiento que requiere de más tiempo y es costoso.
- 5 La memoria EP-A 0 893 158 describe granulados que contienen titanio silicalita 1, así como un procedimiento para la obtención de dichos granulados. El documento describe, entre otros, un procedimiento de elaboración en el cual, tras el paso de cristalización en sí el producto cristalizado es procesado, eventualmente, por filtración o centrifugación, y luego es sometido al paso de secado.
- 10 La memoria US 5 558 851 A publica un procedimiento para la obtención de zeolita cristalina. En el marco de dicho procedimiento, al final del paso de cristalización no se obtiene una masa líquida sino pastosa, que puede ser extrusionada antes del paso de secado. En dicho caso es posible agregar al producto una sustancia aglutinante y extrudar o desecar por pulverización de manera convencional.
- 15 La presente invención tiene como objeto presentar un procedimiento para la obtención de una sustancia sólida cristalina que comprende, al menos, un material zeolítico y que no presente las desventajas mencionadas anteriormente y, especialmente, se pueda realizar sin pasos intermedios adicionales entre la cristalización y el secado.
- 20 La memoria EP-A 893 158 comprende granulados que contienen titanio silicalita 1 así como un procedimiento para la obtención de los granulados. El documento describe, entre otros, un procedimiento de elaboración en el cual, tras el paso de cristalización en sí el producto cristalizado es procesado, eventualmente, por filtración o centrifugación, y luego es sometido al paso de secado.
- 25 La memoria US 5 558 851 A publica un procedimiento para la obtención de zeolita cristalina. En el marco de dicho procedimiento, al final del paso de cristalización no se obtiene una masa líquida sino pastosa, que puede ser extrusionada antes del paso de secado. En dicho caso es posible agregar al producto una sustancia aglutinante y extrudar o desecar por pulverización de manera convencional, en donde el secado se realiza en una atmósfera que comprende oxígeno y, al menos, un gas inerte, en donde el porcentaje de oxígeno de la atmósfera es inferior a 10 % en volumen. El secado se realiza en una atmósfera que comprende oxígeno y, al menos, un gas inerte. Preferentemente, dicha atmósfera circula en un circuito como flujo de gas portador. Como gas inerte se pueden utilizar todos los gases inertes usuales, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, helio así
- 30 como argón o mezclas de dos o más de ellos. El porcentaje de oxígeno es inferior a 10 % en volumen, preferentemente, inferior a 5 % en volumen. Asimismo, se puede utilizar una mezcla de gas de humo con una proporción de CO_x que asegure que no existirán problemas de explosión, en donde dicha mezcla de gas de humo se puede obtener a través de la combustión de gas natural para obtener gas de humo y, al mismo tiempo, se obtiene energía para los pasos del procedimiento que requieran de mucha energía.
- 35 A su vez, en el marco del secado acorde a la invención es esencial que la atmósfera, especialmente, en cuanto al porcentaje de oxígeno, se regule de modo que se trabaje fuera de los límites de explosión.
- 40 Si la cristalización descrita al comienzo se realiza en presencia de un compuesto de matriz, en un paso posconectado, dicho compuesto de matriz, eventualmente, aún adherido a la sustancia sólida cristalina como sustancia sólida, puede ser eliminado mediante una solución preferentemente acuosa de lavado y reconducido al paso de cristalización. La parte principal de la matriz, sin embargo, se elimina durante el secado del producto de reacción, en donde se eliminan por condensación los compuestos de matriz condensables que se hallan en el flujo de gas portador.
- 45 La presente invención comprende un procedimiento integrado para la obtención de una sustancia sólida cristalina, que comprende al menos un material zeolítico en el cual
- 50 (i) la sustancia sólida de, al menos, un compuesto precursor es cristalizado de manera continua en presencia de, al menos, un compuesto de matriz. En el caso de que la cristalización descrita al comienzo se realice en presencia de un compuesto de matriz, en un paso posconectado, dicho compuesto de matriz, eventualmente, aún adherido a la sustancia sólida cristalina como sustancia sólida, puede ser eliminado mediante una solución preferentemente acuosa de lavado y reconducido al paso de cristalización. La parte principal de la matriz, sin embargo, se elimina durante el secado del producto de reacción, en donde se eliminan por condensación los compuestos de matriz condensables que se hallan en el flujo de gas portador.
- Es decir, que la presente invención comprende un procedimiento integrado para la obtención de una sustancia sólida cristalina, que comprende al menos un material zeolítico en el cual

(i) la sustancia sólida de, al menos, un compuesto precursor es cristalizado de manera continua en presencia de, al menos, un compuesto de matriz,

(ii) el producto de reacción de la cristalización es desecado en forma continua por pulverización, asimismo, durante el secado no se separa ningún componente del producto de reacción de la cristalización,

5 (iii) el secado se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, (menos del 10 % en volumen de oxígeno), y, al menos, un gas inerte, en donde dicha atmósfera se conduce a modo de circuito como flujo de gas portador,

(iv) tras el contacto del flujo con el producto de reacción a secar, se condensan y eliminan los compuestos de matriz del flujo de gas portador y son reconducidos a (i),

10 (v) la sustancia sólida cristalina desecada por pulverización, de (ii), es sometida a un proceso de lavado continuo en el cual los compuestos de matriz comprendidos por la sustancia sólida cristalina son separados y reconducidos a (i), y

(vi) la sustancia sólida cristalina obtenida en (v) es calcinada, en donde la energía liberada por la combustión de la cantidad de compuestos de matriz restantes es reconducida a (i).

15 Naturalmente, al producto de reacción se pueden agregar, además, aditivos que sirven para el enlace, es decir, la estabilidad mecánica del material de rociado o para la dotación del material de rociado con componentes catalíticos activos, asimismo, no debemos dejar de mencionar la aplicación de metales para la utilización de la sustancia sólida resultante como catalizador de oxidación acorde a la memoria DE-A 44 25 672.

20 En lo referente a la sustancia sólida cristalina secada u obtenida acorde al procedimiento acorde a la invención y que comprende, al menos, un material zeolítico, no existe ningún tipo de restricciones. Cabe mencionar individualmente las siguientes zeolitas.

Preferentemente se utilizan zeolitas Ti, Ge, Te, Ta, V, Cr, Nb o Zr y, especialmente, zeolitas Ti.

25 A su vez, se prefieren individualmente las zeolitas Ti, Ge, Te, Ta, V, Cr, Nb o Zr del tipo estructural ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON y ITQ-4 o una estructura mixta de dos o más de estas estructuras o una mezcla de dos o más de estas zeolitas, y se prefieren especialmente aquellas con estructura MFI, BEA, MEL ITQ-4 o MFI/MEL. Las zeolitas de este tipo se describen, por ejemplo, en la referencia bibliográfica citada de W. M. Meier et al.

35 Los catalizadores especialmente preferidos son, individualmente, los catalizadores de zeolita que contienen Ti, en general, como "TS-1", "TS-2", "TS-3", "ZSM-48" y "ZSM-12", respectivamente, con Ti, TTM-1, Ti-RUT, Ti-MCM- 35, zeolitas que contienen titanio, del tipo "UTD-1", "CIT 5", "CIT- 1" y "SSZ-24" así como zeolitas Ti con una estructura isomorfa a la zeolita beta.

Por ejemplo, se utilizan zeolitas de titanio como las conocidas por la memoria US 3 329 481. En tales zeolitas de titanio una parte del Si(IV) original presente en la estructura de silicatos se reemplaza por titanio en forma de Ti(IV).

40 Otras zeolitas de titanio, especialmente aquellas con una estructura cristalina del tipo MFI, así como la posibilidad de su fabricación se describen, entre otros, en las memorias US 4 410 501, EP-A 0 311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 o en BE 1 001 038, cuyos contenido se incorporan completamente en el contexto de la presente invención. Otras zeolitas con titanio que se pueden utilizar adecuadamente en el marco de la presente invención, que presentan una estructura diferente de MFI, están descritas, por ejemplo, en la memoria EP-A 0 405 978. Además de silicio y titanio, dichas zeolitas también pueden presentar elementos adicionales, como aluminio (descrito, entre otros, en la memoria DE-A 31 41 283), galio (EP-A 0 266 825), boro (US 4 666 692) o cantidades reducidas de flúor (EP-A 0 292 363). En lo que respecta a las zeolitas descritas en ellas, también se incorpora completamente el contenido de las memorias descritas en el contexto de la presente invención.

45 Otros catalizadores de zeolita utilizados en el marco de la presente invención están descritos, entre otros, en las memorias US-A 5 430 000 y WO 94/29408, cuyo contenido se incorpora en la presente declaración mediante esta referencia.

Como otra zeolita que contiene titanio debemos mencionar aquellas con la estructura de ferrierita o β -zeolita y de la mordenita.

Asimismo, en el procedimiento acorde a la invención se pueden utilizar los siguientes catalizadores de zeolita:

5 Catalizadores con estructura de zeolita, como los descritos en la memoria DE-A 196 23 611.8 cuyo contenido se incluye de manera expresa y en su totalidad en la presente declaración en lo que respecta a los catalizadores descritos.

10 Se trata, en este caso, de catalizadores de oxidación a base de silicatos de titanio o de vanadio con estructura de zeolita, en donde en lo que respecta a la estructura de zeolita se remite a las estructuras indicadas como preferidas. Dichos catalizadores se caracterizan porque, como se describe en la declaración anterior de manera detallada, se forman por procesos de conformación consolidantes.

15 Asimismo, se pueden utilizar catalizadores de oxidación a base de silicatos de titanio o vanadio con estructura de zeolita de 0,01 a 30 % en peso en uno o múltiples metales nobles del conjunto de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, renio, oro y plata, que también están caracterizados porque han sido formados en procesos de conformación consolidantes. Este tipo de catalizadores están descritos en la memoria De-A 196 23 609.6, cuyo contenido se incluye de manera expresa y en su totalidad en la presente declaración en lo que respecta a los catalizadores descritos.

En lo referente a los procesos de conformación consolidantes, las sustancias aglutinantes así como los coadyuvantes y la estructura de los catalizadores de oxidación, se remite a la memoria DE-A 196 23 611.8.

20 El catalizador de oxidación descrito en la memoria DE-A 196 23 609.6 presenta una proporción de 0,01 a 30 % en peso, especialmente, de 0,05 a 15 % en peso, sobre todo, de 0,1 a 8 % en peso, respectivamente, en relación a la cantidad de zeolitas de titanio o vanadio, de los metales nobles mencionados. En este caso se prefiere especialmente el paladio. Los metales nobles pueden ser aplicados en el catalizador en forma de componentes adecuados de metales nobles, por ejemplo, en forma de sales solubles en agua, antes, durante o después del paso de conformación consolidante.

25 Además, acorde a la invención se pueden utilizar los siguientes catalizadores:

Un cuerpo moldeado que contiene, al menos, un material oxidico poroso, obtenido por un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

(I) unión de una mezcla que contiene un material oxidico poroso o una mezcla de dos o más de ellos con una mezcla que contiene, al menos, un alcohol y agua, y

30 (II) amasado, moldeado, secado y calcinado de la mezcla obtenida en el paso (I).

Los detalles en lo referente a dicho catalizador se pueden tomar de la memoria DE-A 197 23 751.7, cuyo contenido se incluye de manera expresa y en su totalidad en la presente declaración.

Además pueden utilizarse acorde a la invención sustancias sólidas que contienen dióxido de silicio, obtenidas a través de un procedimiento que comprende el siguiente paso (I):

35 (I) puesta en contacto de, al menos, un precursor del dióxido de silicio con, al menos, un estructurante en un medio líquido, caracterizada porque el estructurante es una polietilenimina o una mezclas de dos o más de ellos.

Los detalles en lo referente a dicha sustancia sólida se pueden tomar de la memoria DE-A 197 32 865.2, cuyo contenido se incluye de manera expresa y en su totalidad en la presente declaración.

40 Otros catalizadores que se pueden utilizar son cuerpos moldeados que comprenden un portador inerte y sobre él, al menos un silicato, preferentemente, un silicato cristalino, obtenido por aplicación de una mezcla que contiene, al menos, un silicato y, al menos, un éster de ácido metálico o uno de sus productos hidrolizados o una combinación de ésteres de ácido metálico y un producto hidrolizado sobre el portador inerte, como los descritos en la memoria DE-A 197 54 924.1, asimismo, su contenido también es incorporado de manea expresa a la presente declaración.

45 Además, pueden utilizarse acorde a la invención cuerpos moldeados que comprenden, al menos, un silicato y, al menos, un óxido de metal, obtenidos a través de un procedimiento que comprende el siguiente paso (I):

(i) mezclado de, al menos, un silicato con, al menos, un sol de óxido de metal con una proporción reducida de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, como los descritos en la memoria DE-A 198 15 879 3.

El correspondiente contenido de dicha declaración también se incluye de manera expresa y en su totalidad en la presente declaración.

5 Además pueden utilizarse acorde a la invención silicatos de titanio de estructura RUT, obtenidos a través de un procedimiento que comprende los pasos (i) e (ii):

(i) elaboración de una mezcla de, al menos, una fuente de SiO₂ y, al menos, una fuente de titanio;

10 (ii) cristalización de la mezcla de (i) en un recipiente a presión, agregando, al menos, un compuesto de matriz, en donde se obtiene una suspensión caracterizada porque como compuesto de matriz se utilizan aminas o sales de amonio adecuadas para la estabilización de jaulas de la estructura de silicatos [4⁴5⁴6²] y [4⁴5⁶6⁵8¹].

Los detalles en lo referente a dichos catalizadores se desprenden de la memoria DE-A 198 39 792.5.

Además se pueden utilizar, acorde a la invención, los dióxidos de silicio descritos en la memoria DE-A 198 47 630.2 con meso y microporos, que presentan, preferentemente, una o múltiples de las siguientes características (i) a (iii):

(i) una suma de la superficie específica de los meso y microporos de, al menos, 200 m²/g;

15 (i) una suma del volumen de los meso y microporos de, al menos, 200 ml/g;

(iii) un máximo de la distribución de los mesoporos de, al menos, 3 nm.

Los detalles en lo referente a dichos catalizadores se pueden tomar de la memoria mencionada, cuyo contenido correspondiente se incluye de manera expresa y en su totalidad en la presente declaración.

20 Como se ha mencionado la comienzo, las sustancias sólidas cristalinas que contienen zeolita, obtenidas según el procedimiento acorde a la invención, pueden ser utilizadas de manera usual como catalizadores, material portante para catalizadores, elementos de sorción, como pigmentos o como material de relleno para plásticos, en donde debemos mencionar especialmente la utilización de óxidos de alquileo provenientes de alquenos, utilizando un hidroperóxido, especialmente, para la obtención de óxido de propileno a través de la conversión de propeno con H₂O₂.

25 La presente invención se detalla a continuación a partir de un ejemplo.

Ejemplo

30 En un recipiente a presión de acero se mezclaron 11,98 kg de tetraetoxisilano, 240 g de tetraetilortotitanato y una mezcla de 7,06 kg de hidróxido de tetrapropilamonio (40 % en peso en agua) en 10,54 kg de agua desionizada y se homogeneizó durante una hora a temperatura ambiente. El alcohol obtenido se destiló, el producto restante se completó con 18,1 kg de agua y en el transcurso de 24 horas se cristalizó a 175 °C bajo agitación.

35 El producto de cristalización se condujo a través de un conducto de tuberías a un desecador por pulverización (Niro), sin otro paso de separación o purificación adicional, y se pulverizó en un flujo de masas de l/h a través de una tobera. La temperatura de entrada fue de 230 °C con una temperatura de salida de 110 y 120 °C. Como gas portador se utilizó nitrógeno con 2 % en volumen de oxígeno. La cantidad de gas de secado fue de 70 Nm³/h, asimismo, dicho gas fue calentado previamente a 110 °C con el gas de salida.

En relación con el SiO₂ utilizado, el rendimiento de SiO₂ en la zeolita de titanio a través de los pasos integrados de cristalización y desecado por pulverización fue del 94 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de una sustancia sólida cristalina, que comprende, al menos, un material zeolítico, en el cual la sustancia sólida es cristalizada a partir de, al menos, un compuesto precursor y el producto de reacción de la cristalización es conducido directamente al secado, en donde el secado se realiza en una atmósfera que comprende oxígeno y, al menos, un gas inerte, en donde el porcentaje de oxígeno de la atmósfera es inferior a 10 % en volumen.
2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el secado es un desecado por pulverización.
3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la cristalización se realiza en presencia de, al menos, un compuesto de matriz.
- 10 4. Procedimiento acorde a la reivindicación 3, **caracterizado porque** tras el contacto de la atmósfera en forma de un flujo de gas portador con el producto de reacción a secar se condensan los compuestos de matriz condensables que se hallan en el flujo.
5. Procedimiento acorde a la reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** los compuestos de matriz comprendidos por la sustancia sólida cristalina seca, se separan de la sustancia sólida mediante un proceso de lavado.
- 15 6. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** el secado se lleva a cabo manteniendo una temperatura de entre 100 y 350 °C, preferentemente, entre 100 y 250 °C, obteniendo un polvo fluido.
7. Procedimiento acorde a la reivindicación 6, en donde el secado se realiza conservando las condiciones de seguridad requeridas por la técnica de procedimientos.
- 20 8. Procedimiento acorde a la reivindicación 6 o 7, en donde el secado se realiza mediante un desecado por pulverización o un desecado por pulverización de granulación en lecho fluidizado.
9. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 8, en donde el porcentaje de oxígeno de la atmósfera es inferior a 5 % en volumen.
- 25 10. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 9, en donde el porcentaje de oxígeno de la atmósfera se regula de modo que se trabaje fuera de los límites de explosión.
- 30 11. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde al menos un material zeolítico es una zeolita Ti, Ge, Te, Ta, V, Cr, Nb o Zr del tipo estructural ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON y ITQ-4 o una estructura mixta de dos o más de estas estructuras o una mezcla de dos o más de estas zeolitas.
- 35 12. Procedimiento acorde a la reivindicación 11, en donde el material zeolítico comprende, al menos, un elemento seleccionado entre el conjunto conformado por aluminio, titanio, boro, hierro, galio, vanadio, circonio, zinc, estaño, telurio, germanio, metales de tierras raras y una mezclas de dos o más de ellos, y/o al menos un elemento seleccionado entre el conjunto conformado por sodio, potasio, magnesio, calcio, metales de los conjuntos Ib, IIb, VIIIa, y una mezclas de dos o más de ellos.
- 40 13. Procedimiento acorde a la reivindicación 11 o 12, en donde el material zeolítico es una zeolita, preferentemente, una zeolita de titanio con estructura MFI, BEA, MEL, ITQ-4 o una estructura mixta de MFI/MEL.
14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el material zeolítico es una zeolita Ti del tipo estructural MFI.
- 45 15. procedimiento integrado para la obtención de una sustancia sólida cristalina, que comprende al menos un material zeolítico en el cual
- (i) la sustancia sólida de, al menos, un compuesto precursor es cristalizado de manera continua en presencia de, al menos, un compuesto de matriz,

(ii) el producto de reacción de la cristalización es desecado en forma continua por pulverización, asimismo, durante el secado no se separa ningún componente del producto de reacción de la cristalización,

(iii) el secado se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, (menos del 10 % en volumen de oxígeno), y, al menos, un gas inerte, en donde dicha atmósfera se conduce a modo de circuito como flujo de gas portador,

5 (iv) tras el contacto del flujo con el producto de reacción a secar, se condensan y eliminan los compuestos de matriz del flujo de gas portador y son reconducidos a (i),

(v) la sustancia sólida cristalina desecada por pulverización, de (ii), es sometida a un proceso de lavado continuo en el cual los compuestos de matriz comprendidos por la sustancia sólida cristalina son separados y reconducidos a (i), y

10 (vi) la sustancia sólida cristalina obtenida en (v) es calcinada, en donde la energía liberada por la combustión de la cantidad de compuestos de matriz restantes es reconducida a (i).

16. Procedimiento acorde a la reivindicación 15, en donde el porcentaje de oxígeno de la atmósfera es inferior a 5 % en volumen.

15 **17.** Procedimiento acorde a la reivindicación 15 o 16, en donde el material zeolítico es una zeolita Ti del tipo estructural MFI.