

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 893**

51 Int. Cl.:
C01B 39/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08735788 .5**
96 Fecha de presentación: **03.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2160355**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE SILICATOS QUE CONTIENEN UN HETEROÁTOMO.**

30 Prioridad:
04.04.2007 EP 07105621

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.01.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
RUBITEC GESELLSCHAFT FÜR INNOVATION
UND TECHNOLOGIE DER RUHR-UNIVERSITÄT
BOCHUM MBH

72 Inventor/es:
MÜLLER, Ulrich;
TRUKHAN, Natalia;
GIES, Hermann;
VARSZEGI, Csaba;
DE VOS, Dirk y
TIJSEBAERT, Bart

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

ES 2 372 893 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

Método para la producción de silicatos que contienen un heteroátomo

La presente invención se refiere a un método para la producción de silicatos que exhiben la estructura de zeolita RUB-39 o RRO (RUB-41) y contienen por lo menos Ga y/o Zn como heteroátomo en la red cristalina de silicato. El método acorde con la invención se distingue además por el empleo preferido de un silicato de la estructura Si-RUB-39 como sustancia auxiliar de cristalización en la síntesis hidrotérmica del silicato que contiene un heteroátomo. Además la presente invención se refiere a los silicatos, que pueden ser producidos mediante el método acorde con la invención, los silicatos en sí y empleos de estos silicatos.

En los métodos químicos de producción o purificación existe frecuentemente el objetivo de la separación de por lo menos una sustancia de una mezcla de sustancias o muy generalmente de la separación de mezclas de sustancias. Básicamente este objetivo puede ser logrado mediante métodos de destilación. Sin embargo estos métodos de destilación - en particular en el caso de mezclas que tienen puntos de ebullición cercanos - no pueden ser ejecutados de manera económicamente práctica o pueden serlo sólo mediante el empleo de sustancias auxiliares. Un ejemplo para la separación de mezclas de sustancias con puntos de ebullición cercanos es la separación de alcanos o alquenos, como por ejemplo la separación de isómeros de alcanos o alquenos. Además en métodos de producción química, independientemente de si es a escala de laboratorio, técnica o industrial, frecuentemente el objetivo es poner a disposición catalizadores adecuados para determinadas reacciones.

WO 2005/100242 A1 manifiesta silicatos estructurales microporosos y métodos para su producción. En ello, los reactivos a partir de los cuales se cristalizan los precursores del silicato estructural, se mezclan sin ninguna adición de una sustancia auxiliar de cristalización y a continuación se tratan hidrotérmicamente. De allí resultan tiempos de cristalización que en determinados campos de aplicación pueden ser considerados muy largos.

El silicato estructural descrito en la WO 2005/100242 A1 es descrito también en Y. X. Wang et al., Chem. Mater. 17, 2005, pp. 43-49, donde también el método de síntesis descrito en el contexto de este artículo científico es ejecutado sin el uso de una sustancia auxiliar de cristalización y se describen tiempos de cristalización de 15 a 45 días.

De ahí que uno de los objetivos en los que se basó la presente invención fue poner a disposición nuevos compuestos que pueden ser empleados como tamices moleculares, agentes de adsorción y/o como catalizadores.

Otro objetivo en el que se basó la presente invención fue poner a disposición un método para la producción de estos compuestos.

Otro objetivo en el que se basó la presente invención fue poner a disposición nuevos silicatos, en particular zeolitas, que por un lado pudiera ser empleados de modo ventajoso para los propósitos de aplicación arriba descritos, pero así mismo también para todos los otros propósitos imaginables o en otros ámbitos técnicos.

De modo correspondiente, la presente invención se refiere un método para la producción de un silicato que contiene por lo menos silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo elegido de entre el grupo compuesto por Ga y Zn, que incluye

(1) producción de una solución acuosa coloidal de por lo menos una fuente de dióxido de silicio, por lo menos un compuesto de tetraalquilamonio que incluye $R_1R_2R_3R_4N^+$, donde R_1 y R_2 son metilo y tanto R_3 como también R_4 son n-propilo, por lo menos una base, por lo menos un agente auxiliar de cristalización y por lo menos una fuente de heteroátomo, elegida de entre el grupo compuesto por una fuente de Ga y una fuente de Zn;

(2) cristalización hidrotérmica mediante calentamiento de la solución acuosa coloidal obtenida bajo (1) a una temperatura en el rango que va desde más de la temperatura de ebullición de la solución acuosa coloidal presente bajo la presión elegida, hasta 180 °C a presión normal, para obtener la suspensión que contiene por lo menos un silicato, que contiene silicio, oxígeno y por lo menos el heteroátomo elegido de entre el grupo consistente en Ga y Zn,

donde como agente auxiliar de cristalización en (1) se emplea un silicato con la estructura del silicato obtenido según (2).

Preferiblemente, la temperatura para la producción de la solución acuosa coloidal según (1) está en el rango de 10 a 40 °C, más preferiblemente en el rango de 15 a 35 °C y en particular preferiblemente en el rango de 20 a 30 °C, donde de modo particular se prefiere más la temperatura ambiente.

Compuesto de tetraalquilamonio/Base

De acuerdo con la invención, aparte del por lo menos un compuesto de tetraalquilamonio que incluye $R_1R_2R_3R_4N^+$, uno de estos compuestos puede emplear diferentes bases. Con esto, son de mencionar hidróxido de amonio NH_4OH , hidróxidos alcalinos o hidróxidos alcalinotérreos como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o mezclas de dos o más de estos compuestos. En este caso el por lo menos un compuesto de tetraalquilamonio que incluye $R_1R_2R_3R_4N^+$ contiene uno o varios aniones adecuados como por ejemplo iones halógeno como por ejemplo fluoruro o cloruro o bromuro o yoduro.

Según una forma preferida de operar, el por lo menos un compuesto de tetraalquilamonio que incluye $R_1R_2R_3R_4N^+$ contiene, como anión también la base empleada según (1). Respecto a esto, como aniones básicos son de mencionar entre otros el ión hidróxido o aluminato. Como anión básico se prefiere de modo particular el ión hidróxido.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba que se caracteriza porque el por lo menos un compuesto de tetraalquilamonio que incluye $R_1R_2R_3R_4N^+$ contiene un anión básico, preferiblemente un ion hidróxido.

De allí que así mismo, la presente invención se refiere a un método como se describió arriba, caracterizado porque la solución acuosa empleada según (1) contiene hidróxido de dimetildi-n-propilamonio (DMDPAH).

El DMDPAH puede ser producido también según todo método imaginable. Por ejemplo una posibilidad para la producción es una diálisis electroquímica por medio de una membrana. Según una forma de operar del método acorde con la invención, se obtiene DMDPAH mediante reacción de dipropilamina y yoduro de metilo y subsiguiente intercambio aniónico. Según otra forma de operar reaccionan mutuamente la dipropilamina y el yoduro de metilo en un solvente o mezcla de solventes adecuados, preferiblemente en etanol. La temperatura a la cual ocurre esta reacción está preferiblemente en el rango de 20 a 75 °C, más preferiblemente en el rango de 30 a 60 °C y en particular preferiblemente en el rango de 40 a 50 °C. Según otra forma de operar del método acorde con la invención, puede producirse DMDPAH proveniente de dimetilamina y bromuro de propilo en un solvente adecuado, por ejemplo preferiblemente etanol, a una temperatura adecuada, por ejemplo preferiblemente de 40 a 50 °C. El intercambio aniónico acorde con la invención ocurre preferiblemente después de la separación, por ejemplo tal vez mediante filtración, centrifugación u método de separación sólido-líquido, por ejemplo preferiblemente mediante filtración, y lavado de respectivo hidróxido de amonio, por ejemplo, preferiblemente con un alcohol adecuado, por ejemplo etanol, mediante una resina adecuada de intercambio iónico como por ejemplo una resina Amberlyst™ o una resina del tipo AG1-X8 (BioRad). También es posible el intercambio iónico empleando Ag_2O . Así mismo puede emplearse en el método acorde con la invención DMDPAH obtenible comercialmente como por ejemplo una solución acuosa de DMDPAH de la compañía Sachem. DMDPAH es empleado en (i) preferiblemente como solución, en particular preferiblemente como solución acuosa, donde la concentración de la solución acuosa respecto a DMDPAH está por ejemplo el rango de 10 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 15 a 20 % en peso.

Dióxido de silicio : compuesto de tetraalquilamonio: agua

Las relaciones molares de dióxido de silicio y/o del dióxido de silicio en el silicato entonces obtenido resultante del compuesto precursor mediante síntesis hidrotérmica según (2), compuesto de tetraalquilamonio, en particular compuesto de hidróxido de tetraalquilamonio y en particular DMDPAH, y agua pueden ser ajustados de modo esencialmente discrecional, en tanto se garantice que según (2) se obtiene por lo menos un silicato por cristalización.

Según la forma preferida de operar, se eligen las cantidades empleadas de dióxido de silicio y/o de dióxido de silicio resultante del precursor, compuesto hidróxido de tetraalquilamonio y agua, se ajustan de modo que la solución coloidal obtenida según (1), contiene dióxido de silicio, compuesto de hidróxido de tetraalquilamonio y agua en relaciones en peso en el rango de 1 : (0,4-10) : (4-12). Además son posibles respecto a los rangos arriba mencionados, contenidos de agua de hasta 15, donde como límite inferior es de mencionar por ejemplo 3. De acuerdo con eso, la solución coloidal obtenida según (1) puede contener dióxido de silicio, compuesto de hidróxido de tetraalquilamonio y agua en relaciones en peso en el rango de 1 : (0,4-10) : (3-15). Además, de acuerdo con la invención el contenido de agua puede estar en el rango de 4 a 15 o de 5 a 15 o de 6 a 15 o de 7 a 15 o de 8 a 15 o de 9 a 15 o de 10 a 15 o de 11 a 15 o de 12 a 15 o de 13 a 15 o de 14 a 15 o de 3 a 14 o de 3 a 13 o de 3 a 12 o de 3 a 11 o de 3 a 10 o de 3 a 9 o de 3 a 8 o de 3 a 7 o de 3 a 6 o de 3 a 5 o de 3 a 4. Son rangos más preferidos por ejemplo de 4 a 14,5 o de 5 a 14 o de 6 a 13,5 o de 7 a 13 o de 7,5 a 12,5. De acuerdo con la invención, el contenido de compuesto de hidróxido de tetraalquilamonio puede estar en el rango de 0,5 a 9 o de 0,6 a 8 o de 0,7 a 7 o de 0,8 a 6 o de 0,9 a 5 o de 1,0 a 4 o de 1,1 a 3 o de 1,2 a 2.

Según la forma particularmente preferida de operar de la presente invención, la solución coloidal obtenida según (1) contiene SiO_2 , DMDPAH y agua en las relaciones en peso SiO_2 : DMDPAH : agua, igual a 1 : (0,4-10) : (4-12), más

preferiblemente igual a 1 : (0,5-8) : (4-12), más preferiblemente igual a 1 : (0,6-6) : (4-12), más preferiblemente igual a 1 : (0,8-4) : (4-12), más preferiblemente igual a 1 : (1-2) : (4-12), más preferiblemente igual a 1 : (1,1-1,5) : (4-12), donde la fracción de agua respectivamente está más preferiblemente en el rango de (5-12), más preferiblemente en el rango de (6-12), más preferiblemente en el rango de (7-12), más preferiblemente en el rango de (8-12), más preferiblemente en el rango de (9-12) y más preferiblemente en el rango de (10-12).

De modo correspondiente, la solución coloidal que va a ser calentada en (2) obtenida según (1), contiene SiO_2 , DMDPAH y agua de modo particular preferiblemente en las relaciones en peso SiO_2 : DMDPAH : agua igual a 1 : (1-2) : (10-12).

Fuentes de dióxido de silicio

En el marco de la presente invención, pueden emplearse como fuentes de dióxido de silicio según (1) básicamente todo compuesto adecuado, en particular todo compuesto adecuado que bien sea contiene dióxido de silicio o puede ser formado a partir de dióxido de silicio (precursor de dióxido de silicio). En este contexto son de mencionar tanto dióxido de silicio coloidal como también resinas adecuadas de silicona como también el denominado dióxido de silicio "de proceso húmedo" como también el así denominado dióxido de silicio "de proceso seco". En este caso, de modo muy particular preferiblemente es un dióxido de silicio amorfo, donde el tamaño de las partículas de dióxido de silicio está por ejemplo en el rango de 5 a 100 nm y la superficie de las partículas de dióxido de silicio está en el rango de 50 a 500 m^2/g . El dióxido de silicio coloidal es obtenible comercialmente entre otros, Ludox®, Syton®, Naico® o Snowtex®. El dióxido de silicio "de proceso húmedo" es obtenible comercialmente entre otros como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. El dióxido de silicio "de proceso seco" es obtenible comercialmente entre otros como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Como compuesto precursor son de mencionar por ejemplo tetraalquilortosilicatos. En el marco de la presente invención, se emplea como fuente de dióxido de silicio preferiblemente el dióxido de silicio amorfo.

De modo correspondiente, la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba, donde como fuente de dióxido de silicio según (1) se emplea dióxido de silicio amorfo.

Con esto, puede emplearse básicamente todo dióxido de silicio amorfo adecuado. Se prefiere dióxido de silicio amorfo con la superficie específica (BET, Brunauer-Emmet-Teller; determinado según DIN 66131 por adsorción de nitrógeno a 77 K) en el rango de 10 a 400 m^2/g , preferiblemente en el rango de 10 a 100 m^2/g y de modo particular preferiblemente en el rango de 10 a 50 m^2/g . Otros rangos preferidos son 50 a 100 m^2/g o 100 a 300 m^2/g o 300 a 400 m^2/g .

Fuentes de heteroátomos

Si en el marco de una forma de operar según (1) se emplea como fuente de heteroátomos una fuente de galio y por consiguiente en la producción de silicato acorde con la invención, se incorpora galio como heteroátomo en la red cristalina de silicato, entonces pueden emplearse tales fuentes generales de galio, que por su naturaleza química en la solución coloidal según (1), por calentamiento en el marco de la cristalización hidrotérmica según (2) hacen posible la incorporación de Ga en la red cristalina de silicato. Según la presente invención pueden emplearse básicamente dos o más fuentes adecuadas de Galio según (1). En el marco de la presente invención, como fuente de galio en particular preferiblemente se emplea nitrato de galio.

Si en el marco de otra forma de operar según (1) se emplea como fuente de heteroátomo una fuente de zinc y por consiguiente en la producción de silicato acorde con la invención se incorpora zinc como heteroátomo en la red cristalina de silicato, entonces pueden emplearse aquellas fuentes generales de zinc que por su naturaleza química en la solución coloidal según (1) por calentamiento en el marco de la cristalización hidrotérmica según (2), hacen posible la incorporación de Zn en la red cristalina de silicato. Según la presente invención pueden emplearse básicamente dos o más fuentes adecuadas de zinc según (1). En el marco de la presente invención, como fuente de zinc en particular preferiblemente se emplea nitrato de zinc.

Básicamente la presente invención incluye también formas de operar en las cuales se produce un silicato, en el cual en la cristalina de silicato exhibe tanto galio como también zinc. En este caso, es posible que según (1) se empleen tanto por lo menos una fuente adecuada de galio como también por lo menos una fuente adecuada de zinc, donde se prefiere de modo particular el empleo de nitrato de galio- y de zinc.

De allí que la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba, donde se emplea como fuente de heteroátomo, nitrato de galio y/o nitrato de zinc.

Agentes auxiliares de cristalización

Como agentes auxiliares de cristalización pueden emplearse básicamente tanto el silicato en placas obtenido de (2) de acuerdo con la invención de la estructura preferida RUB-39, que en la red cristalina de silicato contiene Ga o Zn o Ga y Zn, o el, como se describe abajo, silicato estructural obtenido de acuerdo con la invención de la estructura preferida RRO, el cual la red cristalina de silicato contiene Ga o Zn o Ga y Zn o una mezcla de estos silicatos de placas y éstos silicatos estructurales.

Así mismo es posible emplear como agente auxiliar de cristalización según (1) un silicato en placas, el cual en su estructura corresponde al silicato en placas obtenido según (2), que sin embargo no contiene ningún heteroátomo o contiene otro heteroátomo diferente a Ga y/o Zn. También es posible emplear como agente auxiliar de cristalización según (1) un silicato estructural que, como se describe abajo, en su estructura corresponde al silicato estructural obtenido de acuerdo con la invención, aunque no contiene ningún heteroátomo o contiene otro heteroátomo diferente a Ga y/o Zn. Así mismo es posible emplear una mezcla adecuada de por lo menos uno de estos silicatos en placas y por lo menos uno de estos silicatos estructurales.

En el marco de la presente invención, preferiblemente se usa como agente auxiliar de cristalización según (1) un silicato en placas de la estructura RUB-39, el cual bien sea no contiene ningún heteroátomo o como heteroátomo contiene Ga y/o Zn o como heteroátomo contiene otro heteroátomo diferente a Ga y/o Zn como por ejemplo Al, B, Fe, Ti, Sn, Ge, Zr, V, o Nb o contiene como heteroátomo Ga y/o Zn y contiene adicionalmente por lo menos otro heteroátomo como por ejemplo Al, B, Fe, Ti, Sn, Ge, Zr, V, o Nb.

En el marco de la presente invención, se emplea de modo particular preferiblemente como agente auxiliar de cristalización según (1) un silicato en placas de la estructura RUB-39 el cual no contiene heteroátomo. Tal silicato en placas de la estructura RUB-39, que no contiene ningún heteroátomo, es definido en el marco de la presente invención como Si-RUB-39.

De allí que la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba, donde en (1) se emplea como agente auxiliar de cristalización un silicato de la estructura Si-RUB-39.

En particular, en comparación con un método en el cual no se había añadido ningún silicato de la estructura RUB-39 como agente auxiliar de cristalización y para el cual son típicos los tiempos de cristalización de aproximadamente 15 a 45 días- como se describe por ejemplo en la WO 2005/100242 A1 o en Wang et al. -, de modo sorprendente, mediante el método acorde con la invención para la producción de silicatos que contienen Ga y/o Zn, pudo alcanzarse un importante acortamiento de los tiempos de cristalización hidrotérmica, hasta claramente menos de 15 días, incluso menos de 10 días, como por ejemplo 7 a 9 días.

De modo correspondiente, la presente invención describe también el empleo de un silicato en placas de la estructura Si-RUB-39, como agente auxiliar de cristalización para el acortamiento del tiempo de cristalización de la síntesis hidrotérmica en la producción de un silicato de la estructura RUB-39 que contiene Ga y/o Zn, preferiblemente para el acortamiento del tiempo de cristalización en la síntesis hidrotérmica hasta menos de 10 días, en particular preferiblemente a un periodo de tiempo en el rango de 7 a 9 días.

En lo que concierne a la cantidad de agente auxiliar de cristalización, no existen entonces básicamente limitaciones en tanto se garantice la producción acorde con la invención del silicato y en particular la ventaja obtenida en ello de tiempos de cristalización más cortos de la síntesis hidrotérmica.

Por ejemplo se añade preferiblemente el silicato empleado en (1) como agente auxiliar de cristalización, en una cantidad referida al dióxido de silicio y/o al dióxido de silicio presente en el precursor de dióxido de silicio de hasta 5 % en peso, más preferiblemente de 0,001 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0,005 a 1 % en peso, más preferiblemente de 0,005 a 0,1 % en peso y en particular preferiblemente de 0,01 a 0,05 % en peso.

De allí que la presente invención se refiere también a un método como el descrito arriba, donde en (1) se añade el agente auxiliar de cristalización, referido al dióxido de silicio y/o al dióxido de silicio presente en el precursor de dióxido de silicio, en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,05 % en peso.

Producción de silicatos en placas de la estructura Si-RUB-39

Básicamente, respecto a la producción de silicato en placas de la estructura Si-RUB-39 no existen limitaciones. Por ejemplo puede producirse preferiblemente Si-RUB-39 como se describe en la ya citada arriba Wang et al., Chem. Mater. 17, 2005 S.43-49. En particular, en este contexto se remite a la p. 44 de este artículo científico, donde se describe en la columna derecha bajo el título "Experimental" en los dos primeros párrafos del punto secundario "Synthesis" la producción de "as-synthesized RUB-39", el cual corresponde al Si-RUB-39 de la presente invención.

En lo que se refiere a la caracterización del Si-RUB-39 producido según Wang et al., se remite en particular a las figuras 1 a 4 de este artículo y a los pasajes correspondientes.

Como posibilidad de producción así mismo preferida, se remite al método que es manifestado en la ya citada arriba WO 2005/100242 A1 en general y en particular allí en los ejemplos 1 y 2.

5 Solución acuosa coloidal obtenida según (1)

La solución obtenida según el escrito (1) del método acorde con la invención, que es calentada en (2) y sometida a una cristalización hidrotérmica, puede exhibir básicamente todas las composiciones, en tanto se garantice que se obtiene según (2) el silicato acorde con la invención que exhibe Ga y/o Zn en la red cristalina de silicato.

10 Las composiciones preferidas de acuerdo con la invención respecto a las relaciones en peso de dióxido de silicio : compuesto de tetraalquilamonio : agua fueron ya descritas ampliamente arriba.

En el caso de que, de acuerdo con la invención, se produzca según (2) un silicato que contiene galio como un heteroátomo, en particular un Ga-RUB-39, la solución obtenida según (1) exhibe antes del calentamiento según (2), silicio calculado como SiO_2 , galio calculado como Ga_2O_3 , DMDPAH como compuesto de tetraalquilamonio, agua y agente auxiliar de cristalización

15 SiO_2 : Ga_2O_3 : DMDPAH : agua: agente auxiliar de cristalización

preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,001 - 0,05) : (0,4 - 10) : (4 - 12) : (0,001 - 5),

más preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,002 - 0,04) : (0,6 - 5) : (6 - 12) : (0,002 - 1),

20 más preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,003 - 0,03) : (0,8 - 3) : (8 - 12) : (0,005 - 0,1),

y en particular preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,005 - 0,02) : (1 - 2) : (10 - 12) : (0,01 - 0,05).

25 En el caso de que, de acuerdo con la invención, se produzca según (2) un silicato que contiene zinc como un heteroátomo, en particular un Zn-RUB-39, la solución obtenida según (1) exhibe antes del calentamiento según (2), silicio calculado como SiO_2 , zinc calculado como ZnO , DMDPAH como compuesto de tetraalquilamonio, agua y agente auxiliar de cristalización

SiO_2 : ZnO : DMDPAH : agua: agente auxiliar de cristalización

preferiblemente en las relaciones en peso

30 1 : (0,001 - 0,05) : (0,4 - 10) : (4 - 12) : (0,001 - 5),

más preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,002 - 0,05) : (0,6 - 5) : (6 - 12) : (0,002 - 1),

más preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,005 - 0,05) : (0,8 - 3) : (8 - 12) : (0,005 - 0,1),

35 y en particular preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,01 - 0,05) : (1 - 2) : (10 - 12) : (0,01 - 0,05).

En caso de que esto fuera necesario, dado el caso puede concentrarse de modo adecuado antes de la etapa (2) la solución obtenida según (1) que contiene fuente de dióxido de silicio, fuente de heteroátomos, compuesto de tetraalquilamonio, base y agente auxiliar de cristalización, para exhibir las composiciones arriba mencionadas. En el marco de la presente invención, la concentración puede realizarse generalmente con todos los métodos adecuados, por ejemplo por aplicación de una sobrepresión adecuada o por sobrecalentamiento a una temperatura determinada adecuada o también por una combinación de estos métodos. De acuerdo con la invención, preferiblemente para concentrar la mezcla obtenida según (1) puede calentarse preferiblemente a presión atmosférica a una temperatura adecuada a la cual se elimine la fracción deseada de agua presente en la mezcla de modo que se alcancen las concentraciones indicadas arriba. Como por lo menos un dispositivo adecuado para la concentración se menciona, entre otros, evaporadores rotativos u hornos. Se prefiere de modo particular un horno. Respecto a esto, se prefieren entre otros, dispositivos que permiten una eliminación de agua a presión reducida y con ello temperaturas más bajas, como por ejemplo evaporadores rotativos operados al vacío. En ello, se puede calentar la mezcla obtenida según (1) a temperaturas en el rango de 50 a 90 °C, más preferiblemente de 55 a 85 °C, más preferiblemente de 60 a 80 °C y en particular preferiblemente de 65 a 75 °C y mantener a la temperatura correspondiente elegida por el tiempo necesario para eliminar la cantidad deseada de agua. Según una forma preferida de operar del método acorde con la invención, con esto ocurre el calentamiento de la mezcla desde preferiblemente temperatura ambiente hasta las temperaturas elegidas para la concentración con velocidades de calentamiento en el rango de 0,1 a 12 °C/h, más preferiblemente de 1 a 11 °C/h y de modo particular preferiblemente en el rango de 5 a 10 °C/h.

Según otras formas de operar de la presente invención, es posible que el silicato acorde con la invención que exhibe en la red cristalina Ga y/o Zn, exhiba por lo menos otro heteroátomo. Por ejemplo se mencionan aquí aluminio, boro, hierro, estaño, germanio, circonio, vanadio o niobio.

Si se incorpora por ejemplo aluminio, entonces la solución producida según (1) puede contener adicionalmente una fuente aluminio como por ejemplo aluminio metálico como por ejemplo polvo de aluminio o aluminatos adecuados, como por ejemplo aluminato alcalino y/o alcoholatos de aluminio como por ejemplo triisopropilato de aluminio. Entre otros para la incorporación de aluminio se emplea preferiblemente el aluminato de sodio como fuente aluminio.

Si se incorpora por ejemplo boro entonces la solución producida según (1) puede contener adicionalmente una fuente de boro, por ejemplo ácido bórico libre y/o boratos y/o ésteres de ácido bórico como por ejemplo trietiléster de ácido bórico o trimetiléster de ácido bórico. Para la incorporación de boro, como fuente de boro se emplea preferiblemente por ejemplo ácido bórico.

Si se incorpora por ejemplo estaño, entonces la solución producida según (1) puede contener adicionalmente una fuente de estaño como por ejemplo cloruro de estaño y/o compuestos organometálicos de estaño como alcoholatos de estaño o quelatos como acetilacetato de estaño.

Si se incorpora por ejemplo circonio entonces la solución producida según (1) puede contener adicionalmente una fuente de circonio como por ejemplo cloruro de circonio y/o alcoholato de circonio.

Si se incorpora por ejemplo vanadio o germanio o niobio, entonces la solución obtenida según (1) puede contener adicionalmente una fuente de vanadio, germanio o niobio como por ejemplo cloruro de vanadio o cloruro de germanio o cloruro de niobio.

En consecuencia la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba y a los silicatos que pueden ser obtenidos por este método, donde según (1) como otras fuentes de heteroátomo se emplea adicionalmente una fuente de heteroátomo elegida de entre el grupo consistente en una fuente de aluminio, una de boro, una de hierro, una de titanio, una de estaño, una de germanio, una de circonio, una de vanadio, una de niobio y una mezcla de dos o más de estas fuentes de heteroátomos.

Dependiendo del tipo de átomo que está incorporado en la red cristalina del silicato acorde con la invención, puede surgir una estructura cargada negativamente que hace posible por ejemplo cargar el silicato con cationes. Como ejemplos se mencionan entre otros los aniones de amonio $R_1R_2R_3R_4N^+$ de los compuestos patrón, cationes de platino, paladio, rodio o rutenio, cationes de oro, cationes de metales alcalinos como por ejemplo iones de sodio, potasio o cationes de metales alcalinotérreos como por ejemplo iones de magnesio o calcio. Asimismo son de enumerar en este contexto por ejemplo molibdeno, wolframio, renio o plata. De este modo pueden ser cargados por un lado los silicatos producidos de acuerdo con la invención de la estructura RUB-39 y/o por otro lado los silicatos descritos abajo de la estructura RRO (RUB-41).

Cristalización hidrotérmica en la etapa (2)

Después de la concentración, dado el caso, de acuerdo con la invención se somete la mezcla obtenida según (1) a una cristalización hidrotérmica en (2). En ello se obtiene un silicato, en particular un silicato en placas de la

estructura Ga-RUB-39 o Zn-RUB-39 o Ga/Zn-RUB-39, el cual en la red cristalina de silicato contiene como heteroátomo Ga y/o Zn y el cual es obtenido en forma de cristales primarios suspendidos en la solución madre.

Básicamente es posible calentar según (2) la solución obtenida según (1) bajo todas las presiones adecuadas a todas las temperaturas adecuadas en tanto se garantice que el silicato, en particular el silicato de la estructura RUB-39 cristaliza en la solución coloidal. Con esto se prefieren temperaturas que a la presión elegida están por encima del punto de ebullición de la mezcla obtenida según (1). Son más preferidas temperaturas de hasta 180 °C a presión normal. Según un modo particularmente preferido de operar del método acorde con la invención, la cristalización es ejecutada según (2) en un autoclave

Como se emplea en el marco de la presente invención, el concepto "presión normal" define una presión de modo ideal de 101.325 Pa, la cual sin embargo puede estar sometida a fluctuaciones dentro de los límites conocidos por los expertos. Por ejemplo, la presión puede estar en el rango de 95.000 a 106.000 o de 96.000 a 105.000 o 97.000 a 104.000 o de 98.000 a 103.000 o de 99.000 a 102.000 Pa.

Preferiblemente la temperatura empleada en el autoclave según (2) está en el rango de 100 a 180 °C, más preferiblemente en el rango de 110 a 175 °C, más preferiblemente en el rango de 120 a 170 °C, más preferiblemente en el rango de 130 a 165 °C y en particular preferiblemente en el rango de 140 a 160 °C.

Esta temperatura a la cual es calentada según (2) la solución coloidal obtenida según (1), puede ser mantenida básicamente hasta que ocurra la cristalización en la extensión deseada. Con esto se prefieren tiempos de hasta 360 h, más preferiblemente de hasta 300 h, más preferiblemente de hasta 240 h, más preferiblemente de 12 h a 240 h, más preferiblemente de 24 h a 240 h, más preferiblemente de 120 h a 240 h, más preferiblemente de 144 h a 240 h, y más preferiblemente de 168 h a 216 h.

En particular se prefiere por ejemplo una cristalización hidrotérmica en el rango de 168 h a 216 h a una temperatura en el rango de 140 a 160 °C.

Para la cristalización según (2), preferiblemente se agita de modo adecuado la solución. Así mismo es posible rotar de modo adecuado el recipiente de reacción en el cual se lleva a cabo la cristalización.

En comparación con un método en el cual no se añadió silicato de la estructura RUB-39 como agente auxiliar de cristalización y para el cual son típicos los tiempos de cristalización de aproximadamente 15 a 45 días, mediante el método acorde con la invención, en el cual se obtienen los nuevos silicatos que contienen Ga y/o Zn, pudo alcanzarse un significativo acortamiento de los tiempos de cristalización hasta claramente menos de 15 días, incluso menos de 10 días, como por ejemplo tiempos de cristalización de 7 a 9 días.

De modo correspondiente, la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba el cual se caracteriza porque la solución obtenida según (1) es cristalizada hidrotérmicamente según (2) por un periodo de tiempo en el rango de 7 a 9 días.

Elaboración

Según una forma de operar del método acorde con la invención, la cristalización puede ser interrumpida según (2) mediante adecuado enfriamiento rápido. Con esto, se prefiere de modo particular añadir a la suspensión agua que exhibe una temperatura que es adecuada para interrumpir la cristalización.

Según una forma de operar del método acorde con la invención, de la suspensión obtenida de (2) se separa, en por lo menos una etapa, de modo adecuado por lo menos un silicato. Esta separación puede ocurrir por ejemplo por métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación o métodos de secado por la atomización o granulación por atomización. Se prefiere la separación por secado por atomización o filtración. En ello, la separación por ejemplo por método de atomización puede partir de la suspensión obtenida según (2) como tal o de una suspensión que resulta de una concentración de la suspensión obtenida según (2). Esta concentración puede ocurrir por ejemplo mediante evaporación, como por ejemplo evaporación bajo presión reducida o por filtración de flujo cruzado. Así mismo es posible concentrar la suspensión obtenida según (2) dividiendo la suspensión obtenida según (2) y separar la materia seca presente en una de las dos partes mediante por ejemplo métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación y después de una posible etapa de lavado y/o secado suspender en la otra parte de la suspensión. El producto resultante de la atomización obtenido por método de separación y secado del secado por atomización y secado de granulación por atomización, como por ejemplo el secado de granulación por atomización en lecho fluido, puede en ello contener esferas completas y/o huecas o bien consistir esencialmente en tales esferas, que pueden exhibir por ejemplo un diámetro en el rango de 5 a 500 µm o también 5 a 300 µm. Como toberas de pulverización para la atomización pueden emplearse por ejemplo toberas unitarias o polinarias. También es imaginable el empleo de un pulverizador rotativo. Las temperaturas de entrada posibles del gas de

arrastre empleado están por ejemplo en el rango de 200 a 600 °C, preferiblemente en el rango de 225 a 550 °C y más preferiblemente en el rango de 300 a 500 °C. La temperatura de salida del gas de arrastre está por ejemplo en el rango de 50 a 200 °C. Son de mencionar como gas de arrastre por ejemplo aire pobre o mezclas de oxígeno-nitrógeno con una fracción de oxígeno de hasta 10 % en volumen, preferiblemente de hasta 5 % en volumen, más preferiblemente de menos de 5 % en volumen como por ejemplo en hasta 2 % en el volumen. El método de atomización puede ser ejecutado de contracorriente o en co-corriente.

Por consiguiente, la presente invención describe también un método como se describió arriba que incluye adicionalmente

(3) separación del por lo menos un silicato que contiene silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo, de la suspensión obtenida según (2).

El por lo menos un silicato separado como se describió arriba es lavado y/o secado según una forma preferida de operar del método acorde con la invención.

Por consiguiente la presente invención describe también el método como se describió arriba que incluye adicionalmente

(4) lavado

y/o

(5) secado

del silicato obtenido según (3).

En ello, a la separación puede seguir por lo menos una etapa de lavado y/o por lo menos una etapa de secado, donde en por lo menos dos etapas de lavado pueden emplearse agentes de lavado o mezclas de agentes de lavado iguales o diferentes y en por lo menos dos etapas de secado puede emplearse temperaturas de secado iguales o diferentes.

Para esto las temperaturas de secado están preferiblemente en el rango desde temperatura ambiente a 150 °C, más preferiblemente de 60 a 140 °C, más preferiblemente de 80 a 130 °C y más preferiblemente en las rango de 100 a 120 °C.

La duración del secado está preferiblemente en el rango de 6 a 48 h, más preferiblemente de 12 a 36 h.

Por consiguiente la presente invención describe también el método como se describió arriba, donde el silicato es lavado con agua según (4) y/o secado según (5) a una temperatura en el rango desde temperatura ambiente hasta 150 °C.

Como agentes de lavado pueden emplearse por ejemplo agua, alcoholes como por ejemplo metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de ellos. Como mezclas se mencionan por ejemplo mezclas de dos o más alcoholes como por ejemplo metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y por lo menos un alcohol como por ejemplo agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefieren agua o una mezcla de agua y por lo menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, donde de modo particular se prefiere totalmente agua como único agente de lavado.

Según una forma de operar del método acorde con la invención, la solución madre, la cual es obtenida de la separación del por lo menos un silicato según (3) y la cual dado el caso contiene reactivos que no se transformaron, puede ser recirculada en la etapa en (1) el método.

La separación por ejemplo mediante un método de secado por atomización o método de granulación por atomización descrita arriba tiene la ventaja de que la separación del silicato de la suspensión obtenida según (2) y el secado del silicato pueden ser ejecutadas en una sola etapa.

De allí que la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba, que incluye adicionalmente

(3) separación del por lo menos un silicato que contiene silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo de la suspensión obtenida según (2),

(4) dado el caso lavado del silicato separado según (3), preferiblemente lavado con agua,

5 (5) secado del silicato obtenido según (3) o (4), preferiblemente a una temperatura en el rango de temperatura ambiente hasta 150 °C.

Silicato en placas de la estructura RUB-39

Según el método acorde con la invención se obtiene silicato, en particular un silicato en placas de la estructura RUB-39.

10 El silicato de placas de la estructura RUB-39 obtenido en particular de acuerdo con la invención, que contiene Ga y/o Zn, se distingue porque en el correspondiente patrón de dispersión de rayos X, mediante radiación Cu K alfa 1 aparecen por lo menos los siguientes reflejos:

Intensidad (%)	Angulo de dispersión $2\theta/^\circ$ [Cu K(alfa 1)]
100	8,0 - 8,4
11-21	11,0-11,4
13 - 23	13,2 - 13,6
5-15	18,0 - 18,4
7 - 17	18,4 - 18,8
19 - 29	19,9 - 20,0

donde el dato 100 % se refiere a la intensidad del pico más alto del difractograma de rayos X.

15 Por consiguiente la presente invención se refiere también a un silicato en placas, en particular silicato en placas de la estructura RUB-39, y en particular silicato en placas de la estructura RUB-39 en el cual la red cristalina de silicato que contiene Ga y/o Zn, exhibe en el patrón de difracción de rayos X con radiación Cu K alfa 1 por lo menos los siguientes reflejos:

Intensidad (%)	Angulo de dispersión $2\theta/^\circ$ [Cu K(alfa 1)]
100	8,0 - 8,4
11-21	11,0-11,4
13 - 23	13,2 - 13,6
5-15	18,0-18,4
7 - 17	18,4-18,8
19 - 29	19,9 - 20,0

20 donde el dato 100 % se refiere a la intensidad del pico más alto en el difractograma de rayos X, donde el silicato en placas es obtenible mediante el método acorde con la invención como se describió arriba.

En particular la presente invención se refiere a un silicato en placas de la estructura RUB-39, que en la red cristalina de silicato contiene Ga y/o Zn, el cual en el patrón de difracción de rayos X mediante radiación Cu K alfa 1 exhibe por lo menos los siguientes reflejos:

Intensidad (%)	Angulo de dispersión $2\theta/^\circ$ [Cu K(alfa 1)]
100	8,0 - 8,4
11-21	11,0-11,4
13 - 23	13,2 - 13,6
5-15	18,0 - 18,4
7 - 17	18,4-18,8
19 - 29	19,8 - 20,2
20 - 30	22,0 - 22,35
6 - 16	22,36 - 22,7
23 - 33	23,3 - 23,59
22 - 32	23,60 - 23,8

donde el dato 100 % se refiere a la intensidad del pico más alto en el difractograma de rayos X.

Silicato estructural de la estructura RRO

- 5 Según otra forma de operar de la presente invención, el silicato en placas de la estructura RUB-39 obtenido según (6), que contiene Ga y/o Zn en la red cristalina de silicato, es calcinado en por lo menos una etapa adicional.

En ello, es posible básicamente llevar la suspensión que contiene el por lo menos un silicato directamente a la calcinación. Preferiblemente, antes de la calcinación se separa según (3) el silicato de la suspensión, como se describió arriba.

- 10 Antes de la calcinación, el silicato separado de la suspensión puede ser sometido a por lo menos una etapa de lavado (4) como se describió arriba y/o por lo menos una etapa de secado (5) como se describió arriba. Preferiblemente se seca el silicato separado de la suspensión y se lleva, sin etapa de lavado, a la calcinación.

La calcinación según (6) del silicato obtenido según (2) y/o (3) y/o (4) y/o (5) ocurre preferiblemente a una temperatura en el rango de hasta 600 °C para obtener un silicato estructural.

- 15 Según una forma preferida de operar del método acorde con la invención, ocurre con esto el calentamiento del silicato desde temperatura ambiente hasta una temperatura de hasta 600 °C, donde más preferiblemente la tasa de calentamiento está en el rango de 0,1 a 12 °C/h, más preferiblemente de 1 a 11 °C/h y de modo particular preferiblemente en el rango de 5 a 10 °C/h.

- 20 Por ejemplo, ésta temperatura está preferiblemente en el rango de 200 a 600 °C. Se prefieren de modo particular temperaturas de calcinación en el rango de 300 a 600 °C. Más preferiblemente las temperaturas de calcinación están en el rango de 400 a 575 °C, en particular preferiblemente en el rango de 450 a 550 °C.

- 25 Según una modificación posible del método acorde con la invención, se ejecuta la calcinación con escalonamiento de temperatura. El concepto "escalonamiento de temperatura", como se emplea en el marco de la presente invención, define una calcinación en la cual el silicato que va a ser calcinado es calentado una temperatura determinada, es mantenido a esta temperatura por un tiempo determinado y es calentado desde esta temperatura a por lo menos otra temperatura y es mantenido allí nuevamente por un determinado tiempo.

Preferiblemente el silicato que va a ser calcinado es mantenido en hasta 4 temperaturas, más preferiblemente en hasta 3 temperaturas y de modo particularmente preferido a 2 temperaturas.

Respecto a esto, la primera temperatura está preferiblemente en el rango de 500 a 540 °C, más preferiblemente en el rango de 505 a 535 °C, más preferiblemente en el rango de 510 a 530 °C y en particular preferiblemente en el rango de 515 a 525 °C. Esta temperatura es mantenida preferiblemente por un tiempo en el rango de 8 a 24 h, más preferiblemente de 9 a 18 h y en particular de 10 a 14 horas.

- 5 La segunda temperatura está preferiblemente en el rango de más de 540 a 600 °C, más preferiblemente en el rango de 550 a 580 °C y en particular preferiblemente en el rango de 555 a 570 °C. Esta temperatura es mantenida preferiblemente por un tiempo en el rango de 0,5 a 6 h, más preferiblemente de 1 a 4 h y en particular de 1 a 3 horas.

- 10 De modo correspondiente, la presente invención se refiere también a un método como se describió arriba, que se caracteriza porque la calcinación ocurre con escalonamiento de temperatura en el rango de hasta 600 °C, preferiblemente de 300 a 600 °C.

La calcinación puede ocurrir en cualquier atmósfera adecuada, como por ejemplo aire, aire pobre, nitrógeno, vapor de agua, aire sintético, dióxido de carbono. Preferiblemente la calcinación ocurre bajo aire.

- 15 Para ello, la calcinación puede ser ejecutada en todo dispositivo adecuado. Preferiblemente la calcinación ocurre en un tubo rotatorio, en un calcinador de banda, en un horno de mufla, in situ en un dispositivo en el cual el silicato es empleado en un momento de tiempo posterior del modo establecido, como por ejemplo tamiz molecular, catalizador o para otra aplicación descrita bajo. En particular se prefieren aquí tubo rotatorio y calcinador de banda.

- 20 Según otra forma de operar posible de la presente invención, en el cual el silicato obtenido según (2) es separado de la suspensión preferiblemente por métodos de secado por atomización o granulado por atomización, se eligen las condiciones bajo las cuales se ejecuta la separación de modo que durante ésta por lo menos una parte del silicato en placas es transformado en silicato estructural. En ello, preferiblemente se eligen temperaturas durante la separación que son de por lo menos 225 °C. Esta variante del método ofrece la ventaja de que las etapas de separación, secado y, por lo menos parcial, calcinación pueden ser reunidas en una única etapa.

- 25 Según el método acorde con la invención, después de la calcinación se obtiene un silicato, en particular un silicato estructural de la estructura RRO (RUB-41).

- 30 Por consiguiente, la presente invención se refiere también al método como se describió arriba que incluye adicionalmente la calcinación (6), preferiblemente a una temperatura en el rango de 300 a 600 °C, del silicato obtenido según (5) que contiene por lo menos silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo, para obtener un silicato estructural, preferiblemente un silicato estructural con una asignación por rayos X del tipo RRO. En consecuencia la presente invención se refiere también a un silicato, en particular un silicato estructural de la estructura RRO, que en la red cristalina de silicato contiene Ga y/o Zn, obtenible mediante el método arriba descrito, que incluye la calcinación según (6).

- 35 Así mismo, la presente invención se refiere a un silicato estructural de la estructura RRO, que en la red cristalina de silicato contiene Ga y/o Zn, el cual en particular en el patrón de difracción de rayos X por radiación Cu K alfa 1 exhibe por lo menos los siguientes reflejos:

Intensidad (%)	Angulo de dispersión $2\theta/^\circ$ [cm K(alfa 1)]
100	9,8 - 10,2
24-34	11,0-11,4
9-19	15,5-15,9
12 - 22	19,4 - 19,6
19 - 29	19,6 - 19,8

donde el dato 100 % se refiere a la intensidad del pico más alto en el difractograma de rayos X.

En particular la presente invención se refiere al silicato estructural de la estructura RRO, que en la red cristalina de silicato contiene Ga y/o Zn, el cual en particular en el patrón de difracción de rayos X por radiación Cu K alfa 1 exhibe por lo menos los siguientes reflejos:

Intensidad (%)	Angulo de dispersión $2\theta/^\circ$ [Cu K(alfa 1)]
100	9,8 - 10,2
24-34	11,0-11,4
9-19	15,5-15,9
12 - 22	19,4 - 19,6
19 - 29	19,6 - 19,8
8 - 18	26,2 - < 26,3
8 - 18	26,3 - < 26,4
13 - 23	26,4 - 26,6

5 donde el dato 100 % se refiere a la intensidad del pico más alto en el difractograma de rayos X.

Los silicatos estructurales acordes con la invención u obtenidos acordes con la invención están presentes preferiblemente en grupo espacial P 2/c. En el caso que como reactivos se emplee, como se describió arriba, hidróxido de tetraalquilamonio y dióxido de silicio y/o precursor del dióxido de silicio, los silicatos estructurales producidos de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente los siguientes parámetros de red cristalina, determinados por análisis de Rietveld:

- a = 7,34(1) Å

- b = 8,72(1) Å

- c = 17,17(1) Å

- beta = 114,2(1) °

15 Según espectroscopía RMN MAS 29-Si, en los silicatos estructurales acordes con la invención falta la señal de campo profundo encontrada en aproximadamente 104 ppm en los silicatos en placas acordes con la invención arriba descritos, que es característica para un grupo silanol típico de silicato en placas.

Los silicatos estructurales acordes con la invención exhiben preferiblemente canales 8 MR y 10 MR, donde los canales 8 MR corren en particular preferiblemente de modo paralelo a c de las células elementales, como se indicó arriba, y los canales 10 MR corren en particular preferiblemente de modo paralelo a a de las células elementales, como se indicó arriba. Respecto a la definición de los canales 8 MR y 10 MR se remite a Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 5ª edición, 2001, Elsevier, páginas 10 - 15.

En particular, los silicatos estructurales acordes con la invención se distinguen por una distribución esencialmente monomodal respecto a la estructura bidimensional de poros de los canales 8 MR y 10 MR. Respecto a esto, las aberturas de poros tanto de los canales 8 MR como también de los canales 10 MR exhiben respectivamente una superficie preferiblemente en el rango de (5,70 - 6,00) x (4,00 - 4,20) Å², de modo particular preferiblemente de (5,80 - 5,90) x (4,05 - 4,15) Å².

Los silicatos estructurales exhiben preferiblemente microporos con una superficie específica en el rango de más de 200 m²/g, más preferiblemente de más de 200 a 800 m²/g, más preferiblemente de 300 a 700 m²/g y de modo particularmente preferido de 400 a 600 m²/g, determinada en cada caso según DIN 66135 (Langmuir).

Los silicatos estructurales exhiben preferiblemente poros con un volumen de poros en el rango de 0,15 a 0,21 ml/g, más preferiblemente de 0,16 a 0,20 ml/g y de modo particularmente preferido de 0,17 a 0,19 ml/g, determinada en cada caso según DIN 66134.

5 En consecuencia, los silicatos estructurales acordes con la invención representan silicatos de un tipo de zeolita microporosa.

La estabilidad térmica de los silicatos estructurales acordes con la invención está preferiblemente en por lo menos 600 °C, más preferiblemente más de 600 °C.

10 El concepto "estabilidad térmica", como se emplea en este contexto en el marco de la presente invención, define aquella temperatura a la cual bajo presión normal la estructura específica de la red cristalina de silicatos estructural permanece preservada.

Cuerpos moldeados

15 En muchas aplicaciones técnicas frecuentemente es deseable por parte del usuario no emplear el material cristalino como por ejemplo el silicato en placas o el silicato estructural en sí mismo, sino el material cristalino que había sido procesado hasta cuerpos moldeados. Tales cuerpos moldeados son necesarios en muchos métodos a escala industrial, por ejemplo para poder operar razonablemente separaciones de sustancias de mezcla de las mismas por ejemplo en reactores de tubos.

Consecuente con ello, la presente invención se refiere también a un cuerpo moldeado que contiene el silicato estructural cristalino arriba mencionado. Son del alcance de la presente invención también los cuerpos moldeados que incluyen los silicatos de placas arriba mencionados.

20 En general, aparte de los silicatos estructurales acordes con la invención, los cuerpos moldeados pueden incluir otros compuestos completamente imaginables, en tanto se garantice que el cuerpo moldeado resultante sea adecuado para la aplicación deseada.

25 Según la forma de operar, el cuerpo moldeado acorde con la invención es producido sin empleo de un agente aglutinante mediante uno de los métodos de formado descritos abajo. El concepto "agente aglutinante", como es empleado en este contexto en el marco de la presente invención, define un agente aglutinante que después de la calcinación del cuerpo moldeado abajo descrita, permanece bien sea en su forma original o en forma modificada.

En el marco de la presente invención se prefiere que en la producción del cuerpo moldeado se emplee por lo menos un agente aglutinante adecuado. En el marco de esta forma preferida de operar, se produce más preferiblemente una mezcla de silicato estructural y el por lo menos un agente aglutinante.

30 De acuerdo con esto, la presente invención describe también un método para la producción de un cuerpo moldeado, que contiene un silicato estructural como se describió arriba que incluye la producción de un silicato estructural según uno de los métodos descritos arriba y la etapa

(I) producción de una mezcla que contiene el silicato estructural como se describió arriba o un silicato estructural obtenible según un método como se describió arriba y por lo menos un agente aglutinante.

35 Como agente aglutinante son en general completamente adecuados los compuestos que promueven una adhesión y/o cohesión sobresalientes entre las partículas de silicato estructural que van a ser unidas, sobre la fisisorción dado el caso presente sin agente aglutinante. Son ejemplos de tales agentes aglutinantes los óxidos metálicos como por ejemplo SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ o MgO o arcillas con mezclas de dos o más de estos compuestos.

40 Como agentes aglutinantes de Al₂O₃ se prefieren en particular minerales de arcilla y óxidos de aluminio que se encuentran naturalmente o producidos artificialmente, como por ejemplo alfa-, beta-, gama-, delta-, eta-, kappa-, chi- o tetra- óxido de aluminio así como sus compuestos precursores inorgánicos o metalorgánicos como por ejemplo gibbsita, bayerita, boehmita, pseudoboehmita o trialcóxialuminatos por ejemplo triisopropilato de aluminio. Otros agentes aglutinantes preferidos son compuestos anfífilicos con una fracción polar y una no polar así como grafito. Otros agentes aglutinantes son arcillas como montmorillonita, caolín, metacaolín, hectorita, bentonita, haloisita, dickita, nacrita o anaxita.

Estos agentes aglutinantes pueden ser usados como tales. Así mismo es posible en el marco de la presente invención también emplear compuestos de los cuales se forma el agente aglutinante en por lo menos otra etapa en la producción del cuerpo moldeado. Son ejemplos de tales precursores de agentes aglutinantes tetraalcóxisilanos, tetraalcóxititanatos, tetraalcóxircirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcóxisilanos diferentes o una mezcla de

dos o más tetraalcoxítitanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxícirconatos diferentes o una mezcla de por lo menos un tetraalcoxisilano y por lo menos un tetraalcoxítitanato o de por lo menos un tetraalcoxisilano y por lo menos un tetraalcoxícirconato o de por lo menos un tetraalcoxítitanato y por lo menos un tetraalcoxícirconato o una mezcla de por lo menos un tetraalcoxisilano y por lo menos un tetraalcoxítitanato y por lo menos un tetraalcoxícirconato.

Se prefieren de modo muy particular en el marco de la presente invención agentes aglutinantes, que consisten bien sea total o parcialmente en SiO_2 o representan un precursor de SiO_2 , a partir de los cuales en por lo menos otra etapa en la producción del cuerpo moldeado, se forma SiO_2 . En este contexto puede emplearse tanto dióxido de silicio coloidal como también el denominado dióxido de silicio "de proceso húmedo" como también el denominado dióxido de silicio "de proceso seco". En estos casos, de modo muy particularmente preferido, es dióxido de silicio amorfo, donde el tamaño de la partícula dióxido de silicio está por ejemplo en el rango de 5 a 100 nm y la superficie de la partícula de dióxido de silicio está en el rango de 50 a 500 m^2/g .

El dióxido de silicio coloidal, preferiblemente como solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como solución amoniacal, es obtenible comercialmente entre otros como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®.

El dióxido de silicio "de proceso húmedo" es obtenible comercialmente entre otros como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®.

El dióxido de silicio "de proceso seco" es obtenible comercialmente entre otros como Aerosil®, Reolosil®, Cab-OSil®, Fransil® o ArcSilica®.

En el marco de la presente invención, se prefiere entre otros una solución amoniacal de dióxido de silicio coloidal.

De acuerdo con esto, la presente invención describe también un cuerpo moldeado, como se describió arriba, que contiene adicionalmente SiO_2 como agente aglutinante.

Así mismo, se refiere la presente invención también a un método como se describió arriba, donde el agente aglutinante empleado según (I) es un agente aglutinante que contiene o que forma SiO_2 .

De acuerdo con esto, la presente invención describe también un método, como se describió arriba, donde el agente aglutinante es un dióxido de silicio coloidal.

Preferiblemente los agentes aglutinantes son empleados en una cantidad que conduce a cuerpos moldeados resultantes finalmente cuya fracción de agente aglutinante está en el rango de hasta 80 % en peso, más preferiblemente en el rango de 5 a 80 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 70 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 15 a 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 15 a 45 % en peso y de modo particular preferiblemente en el rango de 15 a 40 % en peso, referido en cada caso al peso total del cuerpo moldeado finalmente resultante.

Como se emplea en el marco de la presente invención, el concepto "cuerpo moldeado finalmente resultante", define un cuerpo moldeado, como es obtenido de las etapas abajo descritas de secado y calcinación (IV) y/o (V); preferiblemente (IV) y (V) y en particular preferiblemente (V).

La mezcla de agente aglutinante o precursor de un agente aglutinante y del material zeolítico puede ser mezclada para posterior elaboración y para la formación de una masa plástica, con por lo menos otro compuesto. Entre otros, se mencionan aquí preferiblemente los formadores de poros.

Como formadores de poros pueden emplearse en el método acorde con la invención todos los compuestos, que proveen al cuerpo moldeado listo de un determinado tamaño del poro y/o una determinada distribución de poro y/o determinado volumen de poro.

En el método acorde con la invención se emplean preferiblemente como formadores de poro, polímeros que son dispersables, pueden suspenderse o emulsificarse en agua o en mezcla de solventes acuosos. Con esto son polímeros preferidos los compuestos poliméricos de vinilo, como por ejemplo óxidos de polialquileño como óxido de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, hidratos de carbono como por ejemplo celulosa o derivados de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa o azúcares o fibras naturales. Son otros formadores de poro adecuados pulpa o grafito.

Si en la producción de la mezcla se emplean formadores de poro según (I), entonces el contenido de formador de poro, preferiblemente polímero, en la mezcla según (I) está preferiblemente en el rango de 5 a 90 % en peso,

preferiblemente en el rango de 15 a 75 % en peso y de modo particular preferiblemente en el rango de 25 a 55 % en peso, en cada caso referido a la cantidad de silicato estructural acorde con la invención en la mezcla según (I).

Si se deseara, para la distribución de tamaño de poro que va a ser alcanzada, puede emplearse también una mezcla de dos o más formadores de poro.

5 En una forma de operar particularmente preferida del método acorde con la invención, los formadores de poro son eliminados, como se describe abajo, en una etapa (V) por calcinación para obtener el cuerpo moldeado poroso. En ello, según una forma preferida de operar del método acorde con la invención, se obtienen cuerpos moldeados que exhiben poros, determinados según DIN 66134, en el rango de por lo menos 0,6 ml/g, preferiblemente en el rango de 0,6 a 0,8 ml/g y en particular preferiblemente en el rango de más de 0,6 ml/g a 0,8 ml/g.

10 La superficie específica del cuerpo moldeado acorde con la invención, determinado según DIN 66131, está en general en por lo menos 350 m²/g, preferiblemente en por lo menos 400 m²/g y en particular preferiblemente por lo menos 425 m²/g. Por ejemplo, la superficie específica puede estar en el rango de 350 a 500 m²/g o en el rango de 400 a 500 m²/g o 425 a 500 m²/g.

15 De acuerdo con esto, la presente invención describe también un cuerpo moldeado, como se describió arriba, con una superficie específica de por lo menos 350 m²/g, que contiene poros con un volumen de poro de por lo menos 0,6 ml/g.

En el marco de una forma de operar del método acorde con la invención así mismo preferida, en la producción de la mezcla según (I) se añade por lo menos un agente de empastado.

20 Como agentes de empastado pueden emplearse todos aquellos compuestos adecuados para ello. Preferiblemente, estos son polímeros orgánicos, en particular hidrofílicos como por ejemplo celulosa, derivados de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa, almidones como por ejemplo almidón de patata, masa para papel de colgadura, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, poloisobuteno o politetrahidrofurano.

De acuerdo con esto, en particular pueden emplearse como agentes de empastado compuestos que también actúan como formadores de poro.

25 En una forma particularmente preferida del modo de operar del método acorde con la invención, como se describe abajo, estos agentes de empastado son eliminados en una etapa (V) por calcinación para obtener el cuerpo moldeado poroso.

30 Según otra forma de operar de la presente invención, en la producción de la mezcla según (I) se añade por lo menos un aditivo ácido. Son muy particularmente preferidos compuestos ácidos orgánicos que, como se describe abajo, se eliminan preferiblemente en la etapa (V) por calcinación. De modo particular se prefieren los ácidos carboxílicos como por ejemplo ácido fórmico, ácido oxálico y/o ácido cítrico. Así mismo es posible emplear dos o más de estos compuestos ácidos.

35 El orden de adición de los componentes de la mezcla que contiene el silicato estructural según (I) no es crítico. Es posible añadir tanto primero el por lo menos un agente aglutinante, a continuación el por lo menos un formador de poro, el por lo menos un compuesto ácido y finalmente el por lo menos un agente de empastado, como también intercambiar el orden respecto al por lo menos un agente aglutinante, el por lo menos un formador de poro, el por lo menos un compuesto ácido y el por lo menos un agente de empastado.

40 Después de la adición del agente aglutinante a la materia sólida del silicato, al cual dado el caso ya se había añadido por lo menos uno de los compuestos arriba descritos, se homogeniza la mezcla según (I) por regla general 10 a 180 minutos. Para la homogeneización se emplean de modo particular preferiblemente entre otros, amasadores, trituradores de muelas o extrusores. Preferiblemente la mezcla es amasada. Para la homogeneización a escala industrial se prefiere el triturador de muelas.

45 De acuerdo con esto, la presente invención describe también un método para la producción de un cuerpo moldeado que contiene un silicato estructural como se describió arriba, que incluye la producción de un silicato estructural según el método descrito arriba y las etapas

(I) producción de una mezcla de contiene el silicato estructural como se describió arriba o un silicato estructural obtenible según un método como se describió arriba, y por lo menos un material aglutinante;

(II) amasado de la mezcla.

En la homogeneización se trabaja por regla general a temperaturas en el rango de aproximadamente 10 °C hasta el punto de ebullición del agente de empastado y presión normal o presión ligeramente por encima de la presión atmosférica. Después de eso puede dado el caso añadirse por lo menos uno de los compuestos arriba descritos. La mezcla así obtenida es homogenizada, preferiblemente amasada hasta que surge una masa plástica que puede ser extruida.

Según una forma más preferida de operar de la siguiente invención, la mezcla homogenizada es conformada.

En el marco de la presente invención se prefieren para el método en el marco del formado aquellos métodos en los cuales ocurre el formado mediante extrusión en extrusores comunes, por ejemplo hasta cuerdas con un diámetro de preferiblemente 1 a 10 mm y de modo particular preferiblemente 2 a 5 mm. Tales dispositivos de extrusión son descritos por ejemplo en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, vol. 2, p. 295 y siguientes, 1972. Aparte del empleo de un extrusor, para el formado se emplean prensas de extrusión.

Sin embargo, en principio para el formado pueden emplearse todos los dispositivos o bien métodos conocidos y/o adecuados de amasado y formado. Entre otros, son de mencionar aquí:

- (a) formación de briquetas, es decir compresión mecánica con o sin adición de agentes aglutinantes adicionales;
- (b) formación de pellas, es decir compactación mediante movimiento circular y/o rotacional;
- (c) sinterizado, es decir el material que va a ser formado es expuesto a un tratamiento térmico;
- (d) presión isostática al calor.

Por ejemplo el formado puede ser elegido de entre los siguientes grupos, donde se incluye de modo explícito la combinación de por lo menos dos de estos métodos: formación de briquetas mediante presión con sellos, presión por rodillos, presión por rodillos anulares, formación de briquetas sin agente aglutinante; formación de pellas, fundido, técnicas de giro, precipitación, formación de espuma, secado por atomización; quemado en hornos de cuba, hornos de convección, parrilla móvil, horno de tubos rotatorios, molinos de muelas.

La compactación puede tener lugar a presión ambiente o a presión elevada respecto a la presión ambiente, por ejemplo en un rango de presión de 1 bar hasta varios cientos de bares. Además la compactación puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperatura elevada respecto a temperatura ambiente, por ejemplo en un rango de temperatura de 20 a 300 °C. Si el secado y/o el quemado son componentes en la etapa de formado entonces son imaginables temperaturas de hasta 600 °C. Finalmente la compactación puede tener lugar en la atmósfera ambiente o en una atmósfera controlada. Las atmósferas controladas son por ejemplo atmósferas de gas protector, atmósferas reductoras y/o atmósferas oxidantes.

De acuerdo con esto, la presente invención describe también un método para la producción de un cuerpo moldeado que contiene uno de los silicatos estructurales arriba descritos, que incluye la producción de un silicato estructural según el método descrito arriba y las etapas

- (I) producción de una mezcla de contiene el silicato estructural como se describió arriba o un silicato estructural obtenible según un método como se describió arriba, y por lo menos un material aglutinante;
- (II) amasado de la mezcla;
- (III) formado de la mezcla amasada para obtener por lo menos un cuerpo moldeado.

La forma del cuerpo moldeado producido de acuerdo con la invención puede ser elegida discrecionalmente. En particular son posibles entre otros esferas, formas ovales, cilindros o tabletas. Así mismo son de mencionar estructuras huecas como por ejemplo cilindros huecos o estructuras en forma de panal de abejas o también geometrías estelares.

En el marco de la presente invención, el formado es ejecutado de modo particularmente preferido mediante extrusión de la mezcla obtenida según (II), donde como extruido se obtienen más preferiblemente cuerdas de forma esencialmente cilíndrica con un diámetro en el rango de 1 a 20 mm, preferiblemente en el rango de 1 a 10 mm, más preferiblemente en el rango de 2 a 10 mm y más preferiblemente en el rango de 2 a 5 mm.

En el marco de la presente invención, a continuación de la etapa (III) sigue preferiblemente por lo menos una etapa de secado. Esta por lo menos una etapa de secado ocurre en ello a temperaturas en el rango de en general 80 a

160 °C, preferiblemente de 90 a 145 °C y de modo particular preferiblemente de 100 a 130 °C, donde la duración del secado esta en general en 6 h o más, por ejemplo en el rango de 6 a 24 h. Sin embargo son posibles, dependiendo del contenido de humedad del material que va a ser secado, también tiempos de secado más cortos como por ejemplo aproximadamente 1, 2, 3, 4, o 5 h.

- 5 Antes y/o después de la etapa de secado puede por ejemplo desintegrarse el extruído preferiblemente obtenido. En ello se obtiene preferiblemente un granulado o molido grueso con un diámetro de partículas de 0,1 a 5 mm, en particular 0,5 a 2 mm.

10 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere también a un método para la producción de un cuerpo moldeado que contiene un silicato estructural como se describió arriba, que incluye la producción de un silicato estructural según el método descrito arriba y las etapas

(I) producción de una mezcla que contiene el silicato estructural como se describió arriba o un silicato estructural obtenible según un método como se describió arriba y por lo menos un material aglutinante;

(II) amasado de la mezcla;

(III) formado de la mezcla amasada para obtener por lo menos un cuerpo moldeado;

15 (IV) secado del por lo menos un cuerpo moldeado.

En el marco de la presente invención, a la etapa (IV) sigue preferiblemente por lo menos una etapa de calcinación. La calcinación es ejecutada a temperaturas en el rango de en general 350 a 750 °C y preferiblemente de 450 a 600 °C.

20 La calcinación puede ocurrir bajo toda atmósfera gaseosa adecuada, donde se prefieren aire y/o aire pobre. Además se ejecuta la calcinación preferiblemente en un horno mufla, un horno rotatorio de tubos y/o un horno de calcinación en banda, donde la duración de la calcinación está en general en 1 h o más, preferiblemente en el rango de 1 a 24 h o en el rango de 3 a 12 h. De acuerdo con esto, en el marco del método acorde con invención es posible calcinar el cuerpo moldeado una vez, dos veces o frecuentemente en cada caso por lo menos 1 h como por ejemplo respectivamente en el rango de 3 a 12 h, donde las temperaturas durante una etapa de calcinación pueden permanecer iguales o ser cambiadas de modo continuo o discontinuo. Si se calcina dos veces o más, las temperaturas de calcinación pueden diferenciarse en las etapas individuales o ser iguales.

25 De acuerdo con ello, la presente invención describe también un método para la producción de un cuerpo moldeado que contiene un silicato estructural como se describió arriba, que incluye la producción de un silicato estructural según el método descrito arriba y las etapas

30 (I) producción de una mezcla de contiene el silicato estructural como se describió arriba o un silicato estructural, obtenible según un método como se describió arriba y por lo menos un material aglutinante;

(II) amasado de la mezcla;

(III) formado de la mezcla amasada para obtener por lo menos un cuerpo moldeado;

(IV) secado del por lo menos un cuerpo moldeado;

35 (V) calcinación del por lo menos un cuerpo moldeado secado.

Después de la etapa de calcinación, el material calcinado puede ser por ejemplo disgregado. En ello se obtiene preferiblemente un granulado o molido grueso con un diámetro de partícula de 0,1 a 5 mm, en particular 0,5 a 2 mm.

40 Antes y/o después del secado y/o antes y/o después de la calcinación, dado el caso, el por lo menos un cuerpo moldeado puede ser tratado con un ácido Broenstedt concentrado o diluido una mezcla de dos o más ácidos Broenstedt. Son por ejemplo ácidos adecuados el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico o ácido carbónico, ácidos dicarboxílicos o ácidos oligo- o policarboxílicos como por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido sulfosalicílico o ácido etilendiaminotetraacético.

45 A este por lo menos un tratamiento con por lo menos un ácido Broenstedt, dado el caso sigue por lo menos una etapa de secado y/o por lo menos una etapa de calcinación, la cual es ejecutada en cada caso bajo las condiciones descritas arriba.

Según otra forma de operar del método acorde con la invención, para un mejor curado los cuerpos moldeados obtenidos de acuerdo con la invención pueden ser sometidos a un tratamiento con vapor de agua, después del cual preferiblemente son por lo menos una vez más secados y/o por lo menos una vez calcinados. Por ejemplo, después de por lo menos una etapa de secado y por lo menos una etapa subsiguiente de calcinación, los cuerpos moldeados calcinados son sometidos a un tratamiento con vapor de agua y a continuación son por lo menos una vez más secados y/o por lo menos una vez más calcinados.

Los cuerpos moldeados obtenidos de acuerdo con invención pueden exhibir durezas que están en el rango de 1 a 20 N como por ejemplo de 2 a 15 N, preferiblemente en el rango de 5 a 15 N y de modo particular preferiblemente en el rango de 10 a 15 N.

En el marco de la presente invención, se entiende la dureza descrita en las notas de arriba como determinada en un equipo de la compañía Zwick, tipo BZ2.5/TS1 S con una carga inicial de 0,5 N, una velocidad de empuje de fuerza inicial de 10 mm/min y subsiguiente velocidad de prueba de 1,6 mm/min. El equipo poseía un plato giratorio fijador y un pistilo de libre movimiento con una cuchilla incorporada de 0,3 mm de espesor. El pistilo móvil con la cuchilla estaba unido a una celda de carga para la transducción de la fuerza y se movía durante la medición hacia el plato giratorio fijador sobre el cual estaba el cuerpo moldeado de catalizador que estaba en prueba. El equipo de prueba era gobernado por un computador el cual registraba y valoraba los resultados de las mediciones. Los valores alcanzados representaban el valor promedio de las mediciones en cada 10 cuerpos moldeados de catalizador. Los cuerpos moldeados de catalizador exhibían una geometría cilíndrica, donde su longitud promedio correspondía a dos a tres veces el diámetro y en ello fueron cargados con fuerza creciente con las cuchillas de 0,3 mm de espesor, hasta que el cuerpo moldeado fue separado. En ello, las cuchillas fueron aplicadas sobre el cuerpo moldeado perpendicularmente al eje longitudinal del cuerpo moldeado. La fuerza requerida para ello es la dureza de corte (unidad N).

En el marco de la presente invención es imaginable también que pueda producirse un cuerpo moldeado acorde con la invención partiendo del silicato en placas obtenido de acuerdo con la invención. Éste puede ser empleado en la etapa (I) descrita arriba en relación con el empleo del silicato estructural, bien sea en lugar del silicato estructural o conjuntamente con el silicato estructural.

- En ello, es imaginable por un lado que el silicato en placas antes del empleo en (I), como se describió arriba, sea separado según (3) de la suspensión que resulta de la síntesis hidrotérmica, donde entonces antes del empleo en (I), puede ser lavado y/o secado según (4)/(5).

- Por otro lado es imaginable que antes del empleo en (I), el silicato en placas no sea separado sino que la suspensión obtenida según (2), que contiene el silicato en placas, sea empleada como tal o en forma concentrada. Esta operación del método suministra la ventaja de que por ejemplo para la producción de las masas que pueden ser formadas no tiene que emplearse ningún, o tiene que emplearse menos agente de empastado adicional, por ejemplo preferiblemente agua. Si en el marco de la presente invención debiera emplearse alguna suspensión concentrada, el contenido de materia sólida de esta suspensión debería estar por ejemplo en un rango de 10 a 50 % en peso. La concentración puede ocurrir por ejemplo mediante evaporación de la suspensión obtenida según (2), mediante filtración de flujo cruzado, por ejemplo bajo presión reducida o por fraccionamiento de la suspensión obtenida según (2), separación del silicato en placas de una parte con secado y/o lavado opcionales, y suspensión en la parte remanente de la suspensión del silicato en placas separado.

En esto es de ver una ventaja imaginable de ambas alternativas, que mediante el secado y calcinación del cuerpo moldeado producido empleando el silicato en placas, a temperaturas adecuadas puede surgir el silicato estructural en el cuerpo moldeado y con ello, en comparación con los métodos arriba descritos, se economiza una etapa de calcinación costosa en energía, esto es la etapa de calcinación para la producción del silicato estructural antes del empleo del silicato en (I).

Empleo

La presente invención se refiere además al empleo de silicatos, en particular de silicatos estructurales acordes con la invención y/o de los cuerpos moldeados acordes con la invención, como tamices moleculares, catalizadores, soporte de catalizadores o sus aglutinantes como agentes de adsorción, pigmentos, aditivos en detergentes, aditivos para materiales de construcción, como tixotrópicos en pastas colorantes y lacas, así como aplicaciones como agente deslizante y lubricantes, como protectores contra la llama, sustancias auxiliares y de relleno en producción de papel, en mezclas con efecto bactericida y/o fungicida y/o herbicida, para el intercambio iónico, para la producción de cerámica, en polímeros, en componentes eléctricos, ópticos o electroópticos y elementos de conexión o sensores.

Son por ejemplo reacciones que pueden ser catalizadas básicamente por los silicatos acordes con la invención, hidrogenaciones, deshidrogenaciones, oxideshidrogenaciones, oxidaciones, epoxidaciones, reacciones de

5 polimerización, adiciones de grupo amino, hidrataciones y deshidrataciones, reacciones de sustitución nucleofílica y electrofílica, reacciones de adición y eliminación, isomerizaciones de doble enlace y esqueleto, deshidrociclizaciones, hidroxilaciones de heteroaromáticos, colocaciones de epoxid-aldehído, reacciones de metátesis, producción de olefinas a partir de metanol, reacciones de Diels-Alder, uniones de enlace carbono-carbono como por ejemplo de la dimerización de olefinas o trimerización de olefinas así como reacciones de condensación del tipo de la condensación aldólica. Dependiendo de la molécula que va a reaccionar, pueden ejecutarse las reacciones catalíticas en la fase de gas o líquida o también en la fase supercrítica.

10 Básicamente los silicatos acordes con invención son también adecuados como tamices moleculares. Con esto puede explotarse ventajosamente la alta superficie interna del material acorde con la invención, para separar también unas de otras moléculas, debido a sus diferencias en el tamaño molecular. Dependiendo del objetivo de separación, la respectiva adsorción puede ocurrir en fase gaseosa o en fase líquida o en fase súpercrítica. Por ejemplo, es de mencionar la separación de isómeros de constitución, por ejemplo la separación de isómeros n- e iso de moléculas pequeñas. En el marco de la presente invención, se entiende bajo el concepto "molécula pequeña" moléculas con un diámetro cinético en el rango de 3,5 a 5,5 Å. Para la definición de diámetro cinético se remite a 15 D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974, J. Wiley, páginas 634 - 641. Para esto se mencionan como ejemplo la separación de n- e i-butano. Además es de mencionar la separación de isómeros de configuración, por ejemplo la separación de cis-buteno y trans-buteno. Finalmente, en este contexto, puede mencionarse también la separación de olefinas en la fase líquida. Tales separaciones pueden ser ejecutadas exitosamente entre otras en particular, cuando como solventes se emplean compuestos cuyo diámetro cinético es mayor o igual al diámetro del poro del 20 silicato. En este contexto es de mencionar t-butanol. Otros solventes son alcanos con mezclas de alcanos, en particular ciclohexano. Para las mencionadas reparaciones de olefinas en la fase líquida empleando ciclohexano como solvente, son de mencionar por ejemplo las separaciones de pentenos y la separación de butenos, donde en la fase líquida en ciclohexano como solvente, debería preferirse la separación de butenos frente a la separación de pentenos. En particular pueden mencionarse la separación de trans-2-buteno / 1-buteno así como la separación de 25 trans-2-buteno/isobuteno, así como la separación de trans-2-penteno de 1-penteno.

Como otro posible empleo de los silicatos producidos de acuerdo con la invención, en particular silicatos estructurales producidos de acuerdo con la invención es de mencionar su uso como aditivo para catalizadores, por ejemplo en zeolitas USY, que son empleadas en los procesos de craqueo, en particular en procesos de craqueo en fase líquida. Entre otros, en relación con los procesos de craqueo se enumera por ejemplo la producción mediante 30 ruptura catalítica de olefinas pequeñas como por ejemplo propeno.

Como otro empleo posible de los silicatos producidos de acuerdo con la invención, en particular silicatos estructurales producidos de acuerdo con la invención está el uso como recubrimiento sellador, el cual es aplicado sobre monolitos y entonces es usado como catalizador, dado el caso cargado nuevamente con por lo menos un metal noble, donde aquí son de mencionar en particular preferiblemente por ejemplo catalizadores para automóviles, 35 que son empleados para la reducción de óxidos de nitrógeno NOx, monóxido de carbono y/o hidrocarburos. Además son de mencionar los catalizadores de 3 vías o catalizadores que son empleados para la disminución de gases de escape de motores diesel.

Además se mencionan en el marco de la presente invención y de los silicatos acordes con la invención, el empleo para la separación de por lo menos un alcano y/o por lo menos un alqueno y/o por lo menos un alquino de una 40 mezcla de sustancias que contiene por lo menos dos alcanos o por lo menos dos alquenos o por lo menos dos alquinos o por lo menos un alcano y por lo menos un alqueno o por lo menos un alcano y por lo menos un alquino o por lo menos un alqueno y por lo menos un alquino o por lo menos un alcano y por lo menos un alqueno y por lo menos un alquino, en particular para la separación de isómeros de constitución y/o isómeros de configuración, donde el por lo menos un alcano y/o por lo menos un alqueno y/o por lo menos un alquino exhiben hasta 10 átomos 45 de C como por ejemplo 1 átomo de C en el caso de metano o 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C.

Así mismo pueden ser empleados los silicatos acordes con la invención o producidos de acuerdo con la invención, en particular el silicato estructural, o un cuerpo moldeado que contiene este silicato, básicamente por ejemplo

- para la separación de olefina o poliolefina y dióxido de carbono, por ejemplo para la purificación de polietileno o polipropileno,
- 50 - o como catalizador para la adición del grupo amino, como por ejemplo para la producción de metilamina y/o dimetilamina a partir de metanol y amoníaco o a partir de gas de síntesis y amoníaco, donde se genera preferiblemente una pequeña fracción de trimetilamina,
- o para polimerizaciones como por ejemplo para la producción de politetrahidrofurano a partir de tetrahidrofurano,
- 55 - o como catalizador de hidroxilación como por ejemplo para la producción de fenol a partir de benceno,

- o en general para reacciones de transformación con anillos aromáticos de 6 miembros,
 - o para la transformación de ciclohexanona en ciclohexanonoxima,
 - o para transposiciones de Beckmann como por ejemplo para la transformación de ciclohexanonoxima hasta caprolactama
- 5
- o para la activación de triples enlaces C-C
 - o para la formación de ciclos con deshidrogenación (aromatización).

De allí que la presente invención se refiere al empleo de un silicato estructural de la estructura Ga-RRO o un cuerpo moldeado que contiene Ga-RRO, para la formación de ciclos con deshidrogenación.

- 10
- Así mismo la presente invención se refiere a un silicato estructural de la estructura Zn-RRO o un cuerpo moldeado que contiene Zn-RRO, para la activación de triples enlaces C-C.

De modo sorprendente se encontró que el nuevo material, en particular el nuevo silicato estructural de la estructura RUB-41, tiene una elevada capacidad de absorción de anillos aromáticos de 6 miembros o bien de heteroaromáticos, en particular de benceno. De acuerdo con esto, se pretende emplear el nuevo material también para la separación de benceno de mezclas que contienen benceno.

- 15
- Si se emplea el silicato estructural acorde con la invención o el cuerpo moldeado que contiene este silicato estructural, como adsorbente por ejemplo para la separación de sustancias, entonces puede realizarse la desorción del compuesto adsorbido o de los compuestos adsorbidos bien sea por una adecuada reducción de la presión y/o cambio adecuado de temperatura, como de modo particular preferiblemente mediante un adecuado aumento de la temperatura y/o poniendo en contacto el silicato estructural o el cuerpo moldeado que contiene este silicato
- 20
- estructural con por lo menos un compuesto que es adsorbido más fuertemente que el compuesto que va a ser desorbido o de los compuestos que van a ser desorbidos.

Regeneración

- 25
- En otra forma de operar del método acorde con la invención, se regeneran el silicato estructural y/o el cuerpo moldeado después de su empleo en el respectivo campo técnico, mediante un método en el cual la regeneración ocurre mediante quemado focalizado de la cobertura responsable por el decreciente desempeño. En ello se trabaja preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, la cual contiene cantidades exactamente definidas de sustancias que suministran oxígeno. Un método tal de regeneración es escrito entre otros en las WO 98/55228 y DE 197 23 949 A1, en particular en la columna 2, filas 33 a 54 de la DE 197 23 949 A1, cuya correspondiente manifestación se incluye mediante referencia con esto en su completa extensión en el objetivo de la presente inscripción.

- 30
- El silicato estructural que va a ser regenerado y/o el cuerpo moldeado son calentados bien sea en el dispositivo por ejemplo el reactor de tubos o en un horno externo en una atmósfera que contiene 0,1 a aproximadamente 20 partes en volumen de sustancia que suministra oxígeno, de modo particular preferiblemente 0,1 a 20 partes en volumen de oxígeno, a una temperatura en el rango de 250 °C a 600 °C, preferiblemente de 400 °C a 550 °C y en particular de 450 °C a 500 °C. En ello, el calentamiento es ejecutado preferiblemente con una tasa de calentamiento de 0,1
- 35
- °C/min a 20 °C/min, preferiblemente de 0,3 °C/min a 15 °C/min y en particular de 0,5 °C/min a 10 °C/min.

- 40
- Durante ésta fase de calentamiento se calienta hasta una temperatura en la cual la mayoría de la cobertura orgánica comienza a descomponerse mientras que al mismo tiempo se regula la temperatura con el contenido de oxígeno y con ello no se incrementa de modo que aparezcan deterioros en la estructura del silicato estructural y/o cuerpo moldeado. La lenta elevación de la temperatura o bien la permanencia a temperaturas bajas mediante el ajuste del correspondiente contenido de oxígeno y la correspondiente potencia de calentamiento es un paso esencial en las altas cargas orgánicas para evitar un sobrecalentamiento local del silicato estructural y/o del cuerpo moldeado.

- 45
- Si, a pesar de la creciente cantidad de sustancias que suministran oxígeno en la corriente de gas, baja la temperatura de la corriente de gas de escape en la salida del reactor, entonces se termina el quemado de la cobertura orgánica. La duración del tratamiento asciende en general respectivamente a 1 a 30, preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 20 y en particular aproximadamente 3 a aproximadamente 10 horas.

El subsiguiente enfriamiento del silicato estructural así regenerado y/o del cuerpo moldeado es ejecutado preferiblemente de modo que el enfriamiento no ocurre demasiado rápido puesto que de otro modo puede influirse negativamente en la estabilidad mecánica por ejemplo del cuerpo moldeado.

Después de la regeneración ejecutada mediante calcinación, como se describió arriba, puede ser necesario seguir con un enjuague con agua y/o ácidos diluidos como por ejemplo ácido clorhídrico, para eliminar la carga inorgánica remanente, dado el caso, por las impurezas de los reactivos (trazas de álcalis, etc.). A continuación puede ejecutarse un nuevo secado y/o una nueva calcinación.

- 5 Según otra forma de operar del método acorde con la invención, el silicato estructural por lo menos parcialmente desactivado para el respectivo campo técnico de aplicación y/o el cuerpo moldeado, antes del calentamiento según el procedimiento de regeneración, pueden ser lavados con un solvente en el reactor de transformación o en un reactor externo, para eliminar el producto valioso aún adherido. En ello, se ejecuta el lavado de modo que concretamente los respectivos productos valiosos adheridos pueden ser eliminados, se eligen temperatura y presión no tan altos de modo que la mayoría de las coberturas orgánicas así mismo sean eliminadas. En ello, preferiblemente solamente se enjuaga con un solvente adecuado. Con ello son adecuados para el procedimiento de lavado todos los solventes en los cuales los respectivos productos valiosos disuelven bien. La cantidad usada de solvente así como la duración del procedimiento de lavado no son críticas. El procedimiento de lavado puede ser repetido varias veces y ejecutado a temperatura elevada. En el empleo de CO₂ como solvente se prefiere la presión supercrítica, en caso contrario el procedimiento de lavado puede ocurrir bajo presión normal o bien presión elevada o supercrítica. En general, después de terminado el procedimiento de lavado, se seca. Aunque el procedimiento de secado en general no es crítico, la temperatura de secado no debería superar notoriamente la temperatura de ebullición del solvente empleado para el lavado, para evitar una abrupta evaporación del solvente en los poros, en particular en los microporos, puesto que también esto puede conducir al deterioro en la estructura de la red cristalina.

Para la optimización del procedimiento pueden emplearse por lo menos dos dispositivos, que en cada caso contienen el silicato estructural acorde con la invención y/o el cuerpo moldeado, donde en el caso de la regeneración por lo menos un dispositivo es sacado de operación y por lo menos un dispositivo permanece en operación de modo que el proceso no tiene que ser interrumpido en ningún punto de tiempo.

- 25 En virtud de los subsiguientes ejemplos e figuras descritos, se ilustra en mayor detalle la presente invención.

Descripción de las figuras

- Figura 1 muestra el difractograma de rayos X del silicato estructural en polvo de la estructura Ga-RUB-41 obtenido según el ejemplo 2. El difractograma de rayos X en polvo fue tomado por medio de radiación monocromática Cu K alfa-1. Los datos de difracción fueron colectados con un detector sensible de posición en el rango de 5 a 65 ° (2 teta). En la figura se indica en el eje de valores de la derecha, el ángulo (2 teta) en ° (grados), en el eje de valores de altura se aplican las intensidades.
- Figura 2 muestra el RMN ⁷¹Ga del silicato estructural de la estructura Ga-RUB-41 obtenido según el ejemplo 2.
- Figura 3 muestra un cuadro FE-SEM del silicato estructural de la estructura Ga-RUB-41 obtenido según el ejemplo 2.
- Figura 4 muestra el difractograma de rayos X del silicato estructural en polvo de la estructura Zn-RUB-41 obtenido según el ejemplo 4. El difractograma de rayos X en polvo fue tomado por medio de radiación monocromática Cu K alfa-1. Los datos de difracción fueron colectados con un detector sensible de posición en el rango de 5 a 65 ° (2 teta). En la figura se indica en el eje de valores de derecha, el ángulo (2 teta) en ° (grados), en el eje de valores de altura se aplican las intensidades.
- Figura 5 muestra un cuadro FE-SEM del silicato estructural de la estructura Zn-RUB-41 obtenido según el ejemplo 6.

Ejemplos:

Ejemplo 1: producción de Ga-RUB-39

- 45 De 1,0 g de agua desionizada, en la cual se habían disuelto 0,042 g de nitrato de galio, 11,5 g de solución patrón acuosa (en solución al 16 % en peso de hidróxido de dimetildi-n-propilamonio (DMDPAH)), 1,48 g de ácido silícico ("sílice pirógena", Cab-O-Sil M7D) y 0,02 g de Si-RUB-39 como agente auxiliar de cristalización, se produjo mediante agitación una solución coloidal. La muestra fue llevada a una autoclave cubierto con teflón. Dentro de un período de 7 días se realizó la cristalización hidrotérmica en el autoclave mediante rotación a 150 °C. Se obtuvo un Ga-RUB-39, donde se separaron por filtración los cristales de Ga-RUB-39, se lavó con agua destilada y se secó por 24 h a 70 °C.

Ejemplo 2: producción de Ga-RUB-41

5 El Ga-RUB-39 obtenido según el ejemplo 1 fue calcinado por 12 h a 540 °C. El rendimiento fue de aproximadamente 60 %. La pureza de fases del Ga-RUB-41 obtenida fue verificada mediante análisis XRD del material obtenido (ver figura 1). A partir del análisis elemental por ICP respecto a Si y Ga resultó que la relación molar Si:Ga en el producto era de aproximadamente 95:1. Por medio de investigación ⁷¹RMN pudo mostrarse que el Ga estaba presente en el Ga-RUB-41 obtenido en la red cristalina de silicato en un ambiente cristalino tetrahédrico (ver figura 2). La morfología del material Ga-RUB-41 obtenido fue investigada por medio de FE-SEM (ver figura 3).

Ejemplo 3: producción de Zn-RUB-39

10 De 1,0 g de agua desionizada, en la cual se había disuelto 0,07 g de nitrato de zinc, 11,5 g de solución patrón acuosa (solución al 16 % en peso de hidróxido de dimetildi-n-propilamonio (DMDPAH)), 1,48 g de ácido silícico ("sílice pirógena ", CabO-Sil M7D) y 0,02 g Si-RUB-39 como agente auxiliar de cristalización se produjo mediante agitación una solución coloidal. La mezcla fue transferida a una autoclave cubierto con teflón. Dentro de un período de 8,5 días ocurrió la cristalización hidrotérmica mediante rotación del autoclave a 150 °C. Se obtuvo un Zn-RUB-39, donde se separaron por filtración en los cristales de Zn-RUB-39, se lavaron con agua destilada y se secaron por 24 h a 70 °C.

Ejemplo 4: producción de Zn-RUB-41

20 El Zn-RUB-39 obtenido según el ejemplo 3 fue calcinado por 12 h a 540 °C. El rendimiento fue de aproximadamente 75 %. La pureza de fase del Ga-RUB-41 obtenido fue verificada mediante análisis XRD del material obtenido (ver figura 4). A partir del análisis elemental por ICP respecto a Si y Zn resultó que la relación molar Si:Zn en el producto era de aproximadamente 176:1. La morfología del material de Ga-RUB-41 obtenido fue investigada por medio de FE-SEM (ver figura 5).

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un silicato que contiene por lo menos silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo elegido de entre el grupo compuesto por Ga y Zn, incluyendo

5 (1) producción de una solución acuosa coloidal de por lo menos una fuente de dióxido de silicio, por lo menos un compuesto de tetraalquilamonio que incluye $R_1R_2R_3R_4N^+$, donde R_1 y R_2 son metilo y tanto R_3 como también R_4 son n-propilo, por lo menos una base, por lo menos un agente auxiliar de cristalización y por lo menos una fuente de heteroátomo, elegida de entre el grupo compuesto por una fuente de Ga y una fuente de Zn;

10 (2) cristalización hidrotérmica mediante calentamiento de la solución acuosa coloidal obtenida bajo (1) a una temperatura en el rango que va desde más de la temperatura de ebullición presente bajo la presión elegida de la solución acuosa coloidal, hasta 180 °C a presión normal, para obtener una suspensión que contiene por lo menos un silicato, que contiene silicio, oxígeno y por lo menos el heteroátomo elegido de entre el grupo consistente en Ga y Zn,

15 donde como agente auxiliar de cristalización en (1) se emplea un silicato con la estructura del silicato obtenido según (2).

2. Método según la reivindicación 1, donde en (1) se añade el agente auxiliar de cristalización, en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,05 % en peso referida a dióxido de silicio y/o al dióxido de silicio presente en el precursor de dióxido de silicio.

20 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, donde en (1) como agente auxiliar de cristalización se emplea un silicato en placas de la estructura Si-RUB-39.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la solución acuosa empleada según (1) contiene como compuesto de tetraalquilamonio, hidróxido de dimetildi-n-propilamonio (DMDPAH).

25 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la solución coloidal obtenida según (1), dado el caso después de la concentración, es calentada según (2) en un autoclave a una temperatura de 100 a 180 °C por un periodo de tiempo en el rango de 12 h a 240 h.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** según (1) se emplea dióxido de silicio amorfo.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde como fuente de heteroátomo se emplea nitrato de galio y/o nitrato de zinc.

30 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la solución obtenida y dado el caso concentrada según (1), contiene antes del calentamiento según (2), silicio, calculado como SiO_2 , Galio calculado como Ga_2O_3 , DMDPAH como compuesto de tetraalquilamonio, agua y agente auxiliar de cristalización

$SiO_2 : Ga_2O_3 : DMDPAH : agua$: agente auxiliar de cristalización

en las relaciones en peso

35 1 : (0,001 - 0,05) : (0,4 - 10) : (4 - 12) : (0,001 - 5),

preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,005 - 0,02) : (1 - 2) : (10 - 12) : (0,01 - 0,05).

40 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la solución obtenida y dado el caso concentrada según (1) contiene, antes del calentamiento según (2), silicio calculado como SiO_2 , Zinc calculado como ZnO , DMDPAH como compuesto de tetraalquilamonio, agua y agente auxiliar de cristalización

$SiO_2 : ZnO : DMDPAH : agua$: agente oxidante cristalización

en las relaciones en peso

1 : (0,001 - 0,05) : (0,4 - 10) : (4 - 12) : (0,001 - 5),

preferiblemente en las relaciones en peso

1 : (0,01 - 0,05) : (1 - 2) : (10 - 12) : (0,01 - 0,05).

- 5 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde según (1) como otra fuente de heteroátomos se emplea adicionalmente una fuente de heteroátomo elegida de entre el grupo consistente en una fuente de aluminio, una fuente de boro, una fuente de hierro, una fuente de titanio, una fuente de estaño, una fuente de germanio, una fuente de circonio, una fuente de vanadio, una fuente de niobio y una mezcla de dos o más de estas fuentes de heteroátomo.

11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye adicionalmente

- 10 (3) separación del por lo menos un silicato que contiene silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo, de la suspensión obtenida según (2),

(4) dado el caso lavado del silicato separado según (3), preferiblemente lavado con agua,

(5) secado del silicato obtenido según (3) o (4), preferiblemente a una temperatura en el rango desde temperatura ambiente hasta 150 °C.

- 15 12. Método según la reivindicación 11, que incluye adicionalmente

(6) calcinación del silicato obtenido según (5), que contiene por lo menos silicio, oxígeno y por lo menos un heteroátomo, preferiblemente a una temperatura en el rango de 300 a 600 °C, para obtener un silicato estructural, preferiblemente un silicato estructural con la asignación de rayos X al tipo RRO.

13. Silicato en placas, obtenible mediante un método según una de las reivindicaciones 1 a 11.

- 20 14. Silicato estructural, obtenible mediante un método según la reivindicación 12.

15. Silicato en placas de la estructura RUB-39, que contiene Ga y/o Zn en la red cristalina de silicato.

16. Silicato estructural de la estructura RRO, que contiene Ga y/o Zn en la red cristalina de silicato.

17. Cuerpo moldeado que contiene por lo menos un silicato estructural según la reivindicación 16.

- 25 18. Método para la producción de un cuerpo moldeado que incluye la producción de un silicato estructural según un método según la reivindicación 12 o la puesta a disposición de un silicato estructural según la reivindicación 16, y

(I) producción de una mezcla que contiene el silicato estructural y por lo menos un material aglutinante;

(II) amasado la mezcla;

(III) formado de la mezcla amasada para obtener por lo menos un cuerpo moldeado;

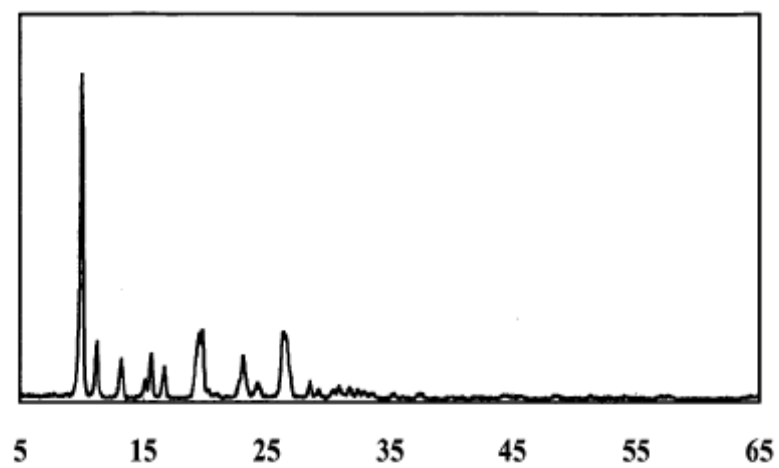
(IV) secado del por lo menos un cuerpo moldeado;

- 30 (V) calcinación del por lo menos un cuerpo moldeado secado.

19. Empleo de un silicato estructural de la estructura Ga-RRO según las reivindicaciones 14 o 16 o un cuerpo moldeado según la reivindicación 17, que contiene Ga-RRO, como catalizador para la formación de ciclos con deshidrogenación.

- 35 20. Empleo de un silicato estructural de la estructura Zn-RRO según las reivindicaciones 14 o 16 o un cuerpo moldeado según la reivindicación 17, que contiene Zn-RRO como catalizador para la activación de triples enlaces C-C.

Figura 1



5

10

Figura 2

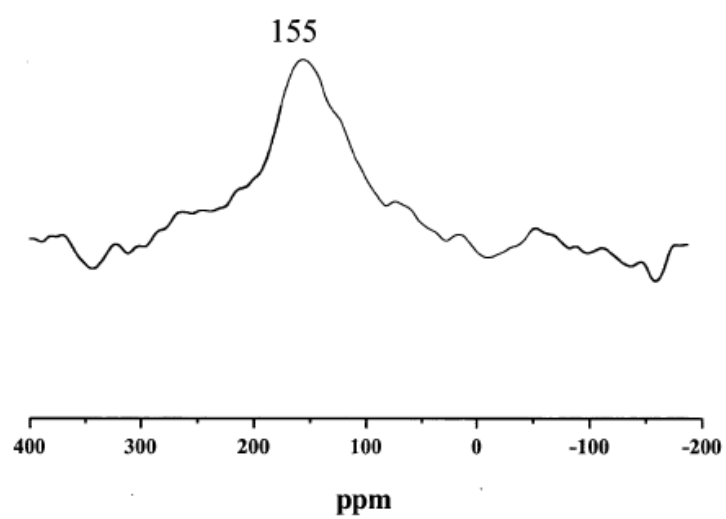


Figura 3

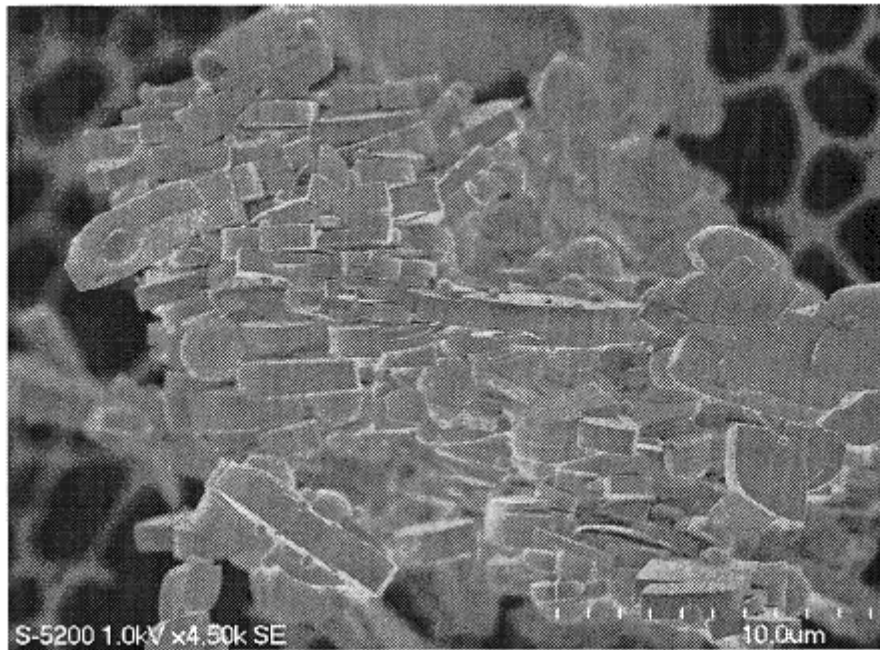


Figura 4

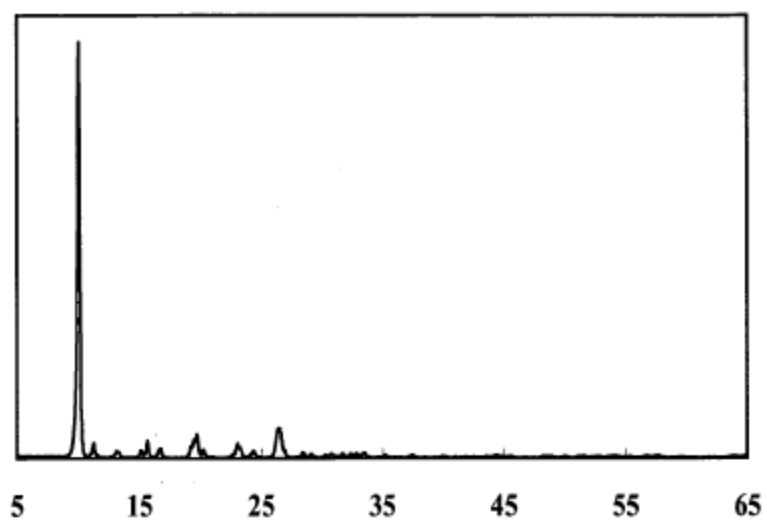


Figura 5

