

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 691**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02	(2006.01)	C01B 39/54	(2006.01)
C01B 39/20	(2006.01)	C01B 37/08	(2006.01)
C01B 39/22	(2006.01)		
C01B 39/26	(2006.01)		
C01B 39/14	(2006.01)		
C01B 39/46	(2006.01)		
C01B 39/48	(2006.01)		
C01B 39/24	(2006.01)		
C01B 39/32	(2006.01)		
C01B 39/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2004 E 04254264 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 1616839**

54 Título: **Procedimiento para sintetizar tamices moleculares**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.01.2014

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
25 EAST ALGONQUIN ROAD
DES PLAINES, IL 60017, US**

72 Inventor/es:

**LESCH, DAVID y
COUGHLIN, PETER K.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 439 691 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para sintetizar tamices moleculares

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para sintetizar tamices moleculares. Más específicamente, el procedimiento implica añadir nutrientes (fuentes) de los elementos de armazón, p. ej. aluminio y silicio, a una suspensión de cristales iniciadores del tamiz molecular. La tasa de adición de los nutrientes se controla de modo que sea esencialmente la misma que la tasa de crecimiento del cristal.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Tamices moleculares del tipo de zeolita de aluminosilicato cristalina son bien conocidos en la técnica, y ahora comprenden más de 150 especies de zeolitas, tanto las que se producen de forma natural como las sintéticas. En general, las zeolitas cristalinas se forman a partir de tetraedros de AlO_2 y SiO_2 que comparten esquinas y se caracterizan por tener orificios de poros de dimensiones uniformes, que tienen una importante capacidad de intercambio de iones y que son capaces de desorber de manera reversible una fase adsorbida que está dispersada a largo de los huecos internos del cristal, sin desplazar de manera significativa a cualesquiera átomos que constituyan la estructura permanente del cristal.

Se conocen otras composiciones microporosas cristalinas que no son zeolíticas pero que exhiben las características de intercambio de iones y/o de adsorción de las zeolitas. Éstas incluyen: 1) un polimorfo de sílice puro, silicalita, que tiene un armazón neutro que no contiene cationes ni sitios para cationes según se describe en el documento US-A-4.061.724; 2) composiciones de aluminofosfato cristalinas descritas en el documento US-A-4.310.440; 3) aluminofosfatos sustituidos con silicio según se describe en el documento US-A-4.440.871 y 4) aluminofosfatos sustituidos con titanio según se describe el documento US-A-4.500.651.

Los tamices moleculares se sintetizan habitualmente de modo hidrotérmico a partir de una mezcla de reacción en un reactor discontinuo. En este tipo de proceso todos los ingredientes se añaden a un reactor, formando con ello un gel. Seguidamente, el gel se agita y se calienta durante un tiempo suficiente para cristalizar la zeolita. Los inconvenientes de un proceso convencional incluyen limitaciones sobre el control del tamaño y la morfología de los cristales, limitaciones sobre el contenido en sólidos, la generación de productos residuales que no pueden ser reciclados y grandes inversiones de capital. Por consiguiente, la industria está continuamente realizando investigaciones para mejorar la fabricación de tamices moleculares.

Por ejemplo, el documento US-A-4314979 describe un procedimiento continuo para preparar zeolita A. El procedimiento implica mezclar disoluciones que contienen aluminio y silicio y hacer fluir la mezcla a un reactor de cristalización para cristalizar zeolita A. El documento US-A-5389358 describe un procedimiento para sintetizar zeolitas nucleando primeramente cristales y luego añadiendo disoluciones que contienen los reaccionantes, seguido del envejecimiento con el fin de cristalizar la zeolita. Finalmente, el documento US-A-3425800 describe un procedimiento continuo para sintetizar zeolita A o X, en el que disoluciones acuosas de los reaccionantes se mezclan para formar un gel, el gel se calienta y luego se suministra a una zona de cristalización estratificada en donde se forman los cristales.

C.S. Cundy et al., en *Zeolites*, Vol. 15, 353-372 (1995), describe un procedimiento para sintetizar la zeolita ZSM-5. El procedimiento implica cargar un reactor con una suspensión de cristales iniciadores en un líquido adecuado. A esta mezcla se añaden continuamente fuentes de aluminio y silicio con una separación intermitente de producto, de modo que el reactor se carga a un nivel constante. En un segundo artículo por los mismos autores (*Zeolites*, Vol. 15, 400-407 (1995)) se describe que cuando se añaden aluminio y silicio a una velocidad mayor que el crecimiento del cristal, se observa una elevada tasa de nucleación.

El documento US-B-5370859 describe un procedimiento en el que cristales de zeolita X de tipo sodio, de un tamaño de partículas de 50 μm o más, se hacen crecer a partir de cristales iniciadores a una tasa de aproximadamente 5 μm al día en aguas madre que tienen una composición aproximada de 0,94 de Na_2O , 0,011 de Al_2O_3 y 0,200 de SiO_2 mol/kg, añadiendo de vez en cuando un polvo de sílice fina, un polvo de alúmina algo más tosco e hidróxido de sodio.

La solicitante ha desarrollado un procedimiento en el que cristales iniciadores se hacen crecer hasta un tamaño deseado. El procedimiento implica añadir a una suspensión acuosa espesa de nutrientes de cristales iniciadores, que son fuentes de los elementos del armazón, p. ej. Al, Si, del tamiz molecular. Los nutrientes se añaden a una

velocidad que esencialmente iguala a la tasa de crecimiento del cristal de modo que no se forma gel y no existe esencialmente nucleación alguna de nuevos cristales. Los nutrientes pueden proporcionar elementos del armazón distintos de los elementos del armazón de los cristales iniciadores, pero que producen la misma estructura de armazón que los cristales iniciadores. La mezcladura de la suspensión acuosa espesa se controla de modo que se obtengan cristales o aglomerados individuales. La adición de nutrientes se lleva a cabo hasta que se obtenga el tamaño de cristal o tamaño de partícula deseado, momento en el cual el tamiz molecular se separa del líquido por medios convencionales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un primer aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para sintetizar un tamiz molecular según se define en las reivindicaciones 1 y 2. El procedimiento de la presente invención se refiere a hacer crecer cristales de tamiz molecular a partir de cristales iniciadores, esencialmente sin nucleación alguna de nuevos cristales. En una realización de la invención, alrededor de los cristales iniciadores crecerá el mismo tamiz molecular que los iniciadores, es decir, los mismos elementos de armazón y estructura, pero no necesariamente la misma relación de esos elementos. En otra realización, el tamiz molecular desarrollado alrededor de los cristales iniciadores tendrá la misma estructura de armazón pero no los mismos elementos de armazón, es decir, al menos un elemento será diferente.

Por consiguiente, un elemento esencial de la presente invención es un cristal iniciador de tamiz molecular. Los tamices moleculares son composiciones microporosas con un armazón tridimensional que tienen poros cristalográficamente uniformes. Estos tamices se clasifican como tamices moleculares zeolíticos o no zeolíticos. Las zeolitas son composiciones de aluminosilicato en las que la estructura del armazón está constituida por óxidos tetraédricos de SiO₂ y AlO₂. Tamices moleculares no zeolíticos son aquellos que contienen elementos distintos a aluminio y silicio. Ejemplos incluyen tamices moleculares de fosfatos de sílice y aluminio y de aluminofosfato. Los tamices moleculares zeolíticos y no zeolíticos que se pueden preparar utilizando el procedimiento de la presente invención tienen una estructura de armazón tridimensional y una composición de armazón representada por la fórmula empírica general:



en que EI es un elemento capaz de formar una unidad de óxido del armazón tridimensional según se describe más adelante, y P, Al y Si son también elementos del armazón presentes como unidades de óxido tetraédricas. La fracción molar de EI se representa por "w" y tiene un valor de cero a 0,5, "x" es la fracción molar de Al y tiene un valor de 0 a 0,5, "y" es la fracción molar de P y tiene un valor de 0 a 0,5 y "z" es la fracción molar de Si y tiene un valor de 0 a 1, $w + x + y + z = 1$ e "y" y "z" no son simultáneamente cero. Cuando "EI" comprende dos o más elementos, "w" representa la fracción molar de dichos elementos (EI₁, EI₂, EI₃, EI₄, etc.) y "w" es igual a la suma de "w₁", "w₂", "w₃", "w₄", etc. que representa, respectivamente, las fracciones molares de EI₁, EI₂, EI₃, EI₄, etc. A estos tamices moleculares se les ha dado el acrónimo EIAPSO y se describen en detalle en el documento US-A-4.793.984. Los criterios para seleccionar el elemento EI se presentan en la patente 4.793.984. El EI se caracteriza por al menos uno de los siguientes criterios:

1) "EI" se caracteriza por una configuración orbital de electrones seleccionada del grupo que consiste en d⁰, d¹, d², d⁵, d⁶, d⁷ o d¹⁰, en que la energía de estabilización del campo cristalino pequeño del ligando de metal "-O-EI" favorece la coordinación tetraédrica del elemento EI con O²⁻, tal como se comenta en "Inorganic Chemistry" J.E. Hubeey, Harper Row, pág. 348 (1978);

2) "EI" se caracteriza por ser capaz de formar especies oxo o hidroxilo estables en disoluciones acuosas según se evidencia por una primera constante de hidrólisis, K₁₁, mayor que 10⁻¹⁴, tal como se comenta en "The Hydrolysis of Cations", C.F. Baes y R.E. Mesmer, John Wiley & Sons (1976);

3) "EI" se selecciona del grupo de elementos que se sabe se producen en tipos de estructuras cristalinas geoméricamente relacionadas con las diferentes modificaciones de sílice, cuarzo, cristobalita o tridimita, según se comenta en E. Parthe, "Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures", Gordon y Breach, Nueva York, Londres, págs. 66-68 (1964); y

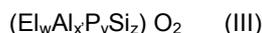
4) "EI" es un elemento que en su forma catiónica es clasificado por Pearson. (J.E. Hubeey, "Inorganic Chemistry", Harper & Row, pág. 276 (1978) como ácidos "duros" o "en el límite" que interactúan con la base O²⁻ "dura" para formar enlaces más estables que los cationes clasificados como ácidos "blandos". Elementos específicos incluyen, pero no se limitan a arsénico, berilio, boro, cromo, cobalto, níquel, galio, germanio, hierro, litio, magnesio,

manganeso, titanio, vanadio, estaño y zinc.

A partir de la fórmula general arriba descrita, se pueden describir y preparar varias clases de tamices moleculares. Por ejemplo, cuando "w" e "y" son ambas cero, los tamices moleculares son zeolitas o tamices moleculares zeolíticos. En este caso, la fórmula (I) se convierte en



en que x tiene un valor de 0 a 0,5. Ejemplos específicos de las zeolitas que se pueden preparar mediante la presente invención incluyen, pero no se limitan a zeolita A, zeolita X, mordenita, silicalita, zeolita beta, zeolita Y, zeolita L, ZSM-12, UZM-4 y UZM-5. UZM-4 y UZM-5 se describen en los documentos WO 02/36491 y WO 02/36489, respectivamente. Cuando x es cero, la zeolita es silicalita. En el caso en que "x" en la fórmula (I) sea mayor que cero, se obtiene la fórmula (III)



en que "w", "y" y "z" se definen como en la fórmula (I) y x' tiene un valor mayor que 0 a 0,5. Además, cuando "w" y "z" son cero en la fórmula (III) o cuando "w" y "z" son cero e "x" es mayor que 0 en la fórmula (I), se obtiene la familia ALPO de tamices moleculares no zeolíticos que se describen en detalle en los documentos US-A-4.310.440 y 4.500.651. Además, cuando "w" es cero y "z" es mayor que cero en la fórmula (I) o (III) (y "x" es mayor que cero en la fórmula (I)), entonces se obtiene la familia SAPO de tamices moleculares no zeolíticos, ejemplos no limitantes de los cuales son SAPO-34 y SAPO-11, los cuales se describen en el documento US-A-4.440.871. Cuando "z" es cero y todos los otros subíndices en la fórmula (I) o (III) son mayores que cero, se tiene la familia EIAPSO de tamices moleculares no zeolíticos. Finalmente, cuando todos los subíndices en la fórmula (I) o (III) son mayores que cero, se tiene la familia EIAPSO de tamices moleculares no zeolíticos descritos anteriormente, un ejemplo de los cuales es MAPSO-31.

Además de los elementos de armazón, los tamices moleculares en el estado según son sintetizados y anhidros, contendrán en sus poros algo del agente de aplantillado que se utilizó para preparar el tamiz molecular. Estos agentes de aplantillado son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a metales alcalinos, metales alcalinotérreos y compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos son cualquiera de los bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a aminas tales como piperidina, tripropilamina, dipropilamina, dietanolamina, trietanolamina, ciclohexilamina y compuestos de amonio cuaternario tales como el compuesto haluro o hidróxido de iones tetrametilamonio, tetrabutilamonio, tetraetilamonio y tetrapropilamonio.

Los cristales iniciadores de cualquiera de los tamices moleculares arriba descritos se pueden preparar por métodos convencionales descritos en las patentes arriba citadas, que implican mezclar fuentes de los reaccionantes, p. ej. fuente de aluminio fuente de silicio y agente director de la estructura de aplantillado en un recipiente y calentarlas hasta una temperatura (con o sin presión) hasta que se obtenga un producto cristalino. Las fuentes de aluminio incluyen alcóxido de aluminio, pseudoboehmita, gibsite, alúmina coloidal, alúmina sol, aluminato sódico, tricloruro de aluminio e hidrocloreuro de aluminio. De los anteriores, fuentes de aluminio preferidas son pseudoboehmita, aluminato de sodio y alcóxidos de aluminio tales como isopropóxido de aluminio. Fuentes de silicio incluyen sílice sol, sílice coloidal, sílice de humo, gel de sílice, alcóxidos de silicio, ácido silícico y silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio. Fuentes de fósforo incluyen ácido fosfórico y fosfatos orgánicos tales como trietilfosfato.

El o los elementos "EI" se pueden introducir en el sistema de reacción en cualquier forma que permita la formación *in situ* de una forma reactiva del elemento, es decir, reactiva para formar una unidad de óxido del armazón de elemento "EI". Compuestos de elemento o elementos "EI" que pueden emplearse incluyen óxidos, hidróxidos, alcóxidos, nitratos, sulfatos, haluros, carboxilatos y mezclas de los mismos. Compuestos representativos que pueden emplearse incluyen, sin limitación: carboxilatos de arsénico y berilio; cloruro de cobalto hexahidrato, yoduro cobaltoso alfa, sulfato cobaltoso, acetato de cobalto; bromuro cobaltoso, cloruro cobaltoso; alcóxidos de boro; acetato de cromo; alcóxidos de galio; acetato de zinc; bromuro de zinc; formiato de zinc; yoduro de zinc; sulfato de zinc heptahidrato; dióxido de germanio; acetato de hierro (II); acetato de litio; acetato de magnesio; bromuro de magnesio; cloruro de magnesio; yoduro de magnesio; nitrato de magnesio; sulfato de magnesio; acetato de manganeso; bromuro de manganeso; sulfato de manganeso; tetracloruro de titanio; carboxilatos de titanio; acetato de titanio, acetato de zinc; cloruro de estaño; y similares. Tal como se ha establecido antes, también se añaden agentes de aplantillado/agentes directores de la estructura, p. ej. hidróxido de sodio, cloruro de tetrametilamonio, así como el agua suficiente para obtener una mezcla elaborable.

Los cristales iniciadores del tamiz molecular deseado se recogen y suspenden en agua (al pH apropiado). Sin

embargo, se prefiere que los cristales iniciadores se dispersen en una mezcla (acuosa) que contiene todos los reaccionantes necesarios para preparar el tamiz molecular deseado, pero que se encuentran a una concentración menor que la concentración de sobresaturación crítica. Lo más preferido es que la mezcla contenga los reaccionantes o nutrientes en su nivel de saturación en equilibrio. Una mezcla especialmente preferida es la fase acuosa que se obtiene al final del presente proceso después de haber filtrado el tamiz molecular deseado. Está previsto que esta fase acuosa se pueda reciclar un cierto número de veces y volver a utilizar para preparar tamices moleculares. A estas fuentes de suspensión acuosa espesa de los elementos de armazón deseados, a los que se alude aquí en lo que sigue como nutrientes, se añaden para hacer crecer un tamiz molecular sobre los cristales iniciadores. Así, el nutriente o combinación de nutrientes que se añaden son cualquiera de los que pueden formar un tamiz molecular. Estas combinaciones son: 1) fuente de silicio; 2) fuentes de aluminio y silicio; 3) fuentes de aluminio, fósforo y silicio; 4) fuentes de aluminio y fósforo; 5) fuentes de Al, aluminio y fósforo; y 6) fuentes de Al, aluminio, silicio y fósforo. También debe señalarse que puede ser necesario añadir agente de aplantillado/agente director de la estructura adicional. Esto se puede realizar añadiendo la fuente deseada del agente con uno de los nutrientes o como una corriente separada. Adicionalmente, la suspensión acuosa espesa iniciadora inicial puede contener un exceso del agente deseado.

Los nutrientes que se añaden pueden ser aquellos que proporcionarán el mismo tamiz molecular que el cristal iniciador o un tamiz molecular diferente. Incluso si se forma el mismo tamiz molecular, la relación de nutrientes y, así, la relación de elementos del armazón puede variar entre los cristales iniciadores y el tamiz molecular subsiguientemente desarrollado sobre los cristales iniciadores. Por ejemplo, tal como se recoge en los ejemplos, a cristales iniciadores de zeolita X a una relación de Si/Al de 2,5, se pueden añadir nutrientes de silicio y aluminio a concentraciones para que se desarrolle zeolita X sobre los cristales iniciadores, pero a una relación de Si/Al de 2,0.

En el caso en el que los cristales iniciadores y el tamiz molecular desarrollado sobre los cristales iniciadores tengan elementos del armazón diferentes, es necesario que el cristal iniciador o el tamiz molecular del núcleo y el tamiz molecular exterior tengan la misma estructura de armazón. Sólo es necesario que el tamiz molecular del núcleo y exterior difieran en al menos un elemento del armazón. Por ejemplo, el tamiz molecular del núcleo puede ser ALPO-34, y el tamiz molecular exterior puede ser SAPO-34, chabazita, CoAPO-44, LZ-218, GaAPO-34, zeolita Phi, etc. Los tamices moleculares que tienen la misma estructura se pueden determinar consultando W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Bauloher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, quinta edición revisada, Elsevier, Amsterdam, 2001, o Ch. Bauloher y L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.

Se puede observar a partir de lo que antecede que se puede preparar un tamiz molecular que tenga numerosas capas de composición diferente. En este caso, el tamiz molecular del núcleo estaría constituido por varias capas, siendo la capa final el tamiz molecular externo. Al utilizar el presente procedimiento, también se puede producir un tamiz molecular que tenga los mismos elementos del armazón por todo el cristal, pero que tenga capas de diferentes relaciones de elementos del armazón, p. ej. relación Si/Al. Así, se puede comenzar con un núcleo de ZSM-5, aumentar la relación de Si/Al en etapas en las siguientes capas y, finalmente, tener una capa de silicalita como capa externa.

Independientemente de la elección de los nutrientes, pueden añadirse cualesquiera medios convenientes. Estos medios incluyen preparar disoluciones de los nutrientes, preparar suspensiones o suspensiones acuosas espesas, añadir sólidos directamente y añadir nutrientes puros. Naturalmente, un nutriente puede añadirse por un método, mientras que otro u otros nutrientes pueden añadirse por otro método. Adicionalmente, dependiendo del nutriente particular, se puede necesitar añadir ácido o base adicional para alcanzar el pH deseado. Por ejemplo, cuando se utiliza silicato de sodio como nutriente o fuente de silicio, se puede necesitar añadir ácido para neutralizar el hidróxido sódico que se puede generar.

Cuando se añade más de un nutriente, p. ej. Si y Al, éstos se pueden añadir simultánea o secuencialmente. Al utilizar la adición secuencial, sólo se necesita utilizar una bomba en el caso de líquidos o suspensiones acuosas espesas. La adición simultánea se puede llevar a cabo de una de dos maneras. Primeramente, cada nutriente se alimenta al reactor que contiene la suspensión acuosa espesa iniciadora, utilizando lumbresas o inyectores individuales. En segundo lugar, los nutrientes individuales se pueden alimentar a un tanque de reserva, mezclar y luego alimentar como una corriente al reactor que contiene la suspensión acuosa espesa iniciadora. Se prefiere este último método. Finalmente, los nutrientes se añaden continuamente. Es necesario que los nutrientes sean añadidos a una velocidad tal que los cristales iniciadores o del núcleo se desarrollen esencialmente sin nucleación adicional alguna de nuevos cristales ni la formación de sólidos amorfos. Por "nucleación de nuevos cristales" se quiere dar a entender la formación de cristales a partir de la mezcla cuando la concentración de los nutrientes se encuentra por encima de la concentración de sobresaturación crítica. El desarrollo de los cristales iniciadores formando cristales mayores no se considera que es una "nucleación de nuevos cristales". Con el fin de conseguir

esto, la tasa de adición de los nutrientes debe ser esencialmente la misma que la tasa de crecimiento del cristal. Un modo de determinar la tasa de adición consiste en determinar primero el tamaño de cristal de los cristales iniciadores por métodos tales como microscopía electrónica de barrido (SEM – siglas en inglés). Seguidamente, se asume que el crecimiento del cristal (determinado empíricamente) es uniforme y lineal y que los cristales son cubos. A partir de esto se pueden calcular las tasas de alimentación.

Otro modo de calcular la cantidad de nutrientes a añadir consiste en mantener la concentración de cada uno de los nutrientes por encima del límite de saturación, pero por debajo del límite de sobresaturación crítico. Si la concentración se encuentra por encima del límite de sobresaturación crítico, comenzará la nucleación de nuevos cristales, mientras que si la concentración se encuentra en o por debajo del límite de saturación, no se producirá desarrollo alguno.

Las condiciones de reacción para hacer crecer los cristales son las mismas que las utilizadas en procedimientos convencionales, e incluyen presión autógena y una temperatura desde la temperatura ambiente (20°C) a 250°C. Se pueden utilizar presiones mayores, y habitualmente pueden ser tan elevadas como de 2,07 MPa (300 psig). La adición de nutrientes continúa hasta que se obtenga el tamaño de cristal deseado. El tamaño de los cristales iniciadores puede variar considerablemente y no es un parámetro crítico de esta invención. A pesar de que se puede utilizar cualquier tamaño de cristal iniciador, típicamente el tamaño del cristalito iniciador oscila entre 10 nanómetros y cinco micrómetros. Tampoco existe un límite superior para el tamaño del cristalito final del producto, pero podrían formarse cristalitos de un tamaño tan grande como de 10 micrómetros. Una vez obtenido el tamaño de cristal deseado, se detiene la adición de nutrientes y el sólido de tamiz molecular se separa de la fase acuosa o de las aguas madre por métodos bien conocidos en la técnica tales como filtración, centrifugación, etc.

Mientras que el tamaño del cristal se determina por la cantidad de los nutrientes añadidos, los cristales propiamente dichos pueden aglomerarse o agregarse formando partículas. Así, las partículas pueden ser mayores que un cristal individual. El control del tamaño de partícula, es decir, el grado de aglomeración, se consigue aplicando cizalladura a la mezcla de reacción. La cizalladura se puede aplicar por medios mecánicos, medios hidráulicos, etc. Métodos específicos de aplicar cizalladura incluyen, pero no se limitan a agitadores, propulsores, ultrasonidos, chorros opuestos, etc. Se pretende que estos medios disgreguen aglomerados, pero también pueden disgregar cristales individuales que pueden crecer adicionalmente. La disgregación de cristales individuales no es una nucleación.

El tamaño de los cristales y/o la distribución del tamaño de partícula son controlados añadiendo durante el procedimiento más cristales iniciadores. Esto se puede realizar una vez, de manera intermitente o continuamente a lo largo del proceso. Adicionalmente, los cristales iniciadores que se añaden más tarde pueden ser mayores que los cristales iniciadores iniciales, proporcionando de esta forma una distribución del tamaño de cristal y/o del tamaño de partícula estrecha. Alternativamente, los cristales iniciadores que se añaden posteriormente pueden ser más pequeños que los cristales iniciadores iniciales, proporcionando así una distribución más amplia del tamaño del cristal y/o de partícula.

Los siguientes ejemplos se recogen para ilustrar la invención. Ha de entenderse que los ejemplos son sólo a modo de ilustración y no pretender ser una limitación excesiva del amplio alcance de la invención según se recoge en las reivindicaciones anejas.

EJEMPLO 1 Este ejemplo no cae dentro del alcance de la invención

Se prepararon cristales iniciadores de 2,5 NaX ($Si/Al_2 = 2,5$) y se encontró que tenían un tamaño medio de cristal de 1,2 μm . A un recipiente de 2 L se añadieron 125 g de los cristales iniciadores 2.5 NaX y 733 g de una disolución de NaOH al 15% en peso, y el recipiente se calentó hasta 70°C con agitación. El contenido del recipiente se retiró continuamente de una lumbrera en el fondo del recipiente bombeado a un caudal de 5 L/min a través de chorros opuestos y se devolvió al recipiente a través de una lumbrera en la parte superior del recipiente. Disoluciones acuosas de silicato de sodio (SiO_2 al 29% en peso y Na_2O al 9% en peso) y aluminato de sodio (Al_2O_3 al 24% en peso y Na_2O al 20% en peso) se añadieron al recipiente a tasas continuamente crecientes tal como se muestra en la siguiente tabla.

	<u>Tiempo</u> (h)	<u>Tasa de alimentación de silicato</u> (mL/h)	<u>Tasa de alimentación de aluminato</u> (mL/h)
5	0	64	65
	1	88	89
	2	115	116
	3	145	147
	4	179	181

10 Después de 4 horas de adición, el producto se filtró, se lavó y luego se secó a 100°C. Se determinó que el tamaño medio de partícula del producto era 5,2 µm. El análisis de difracción de rayos X mostró que el producto era zeolita X sin impurezas cristalinas. Finalmente, el análisis químico mostró que la relación Si/Al₂ era 2,1

15 EJEMPLO 2 Este ejemplo no cae dentro del alcance de la invención

20 Cristales iniciadores de zeolita X se prepararon como en el Ejemplo 1. A un recipiente de 10 L se añadieron 3040 g de una disolución al 15% en peso y 720 g de los cristales iniciadores que luego se calentaron hasta 90°C con agitación. El contenido del recipiente se retiró continuamente desde una lumbrera en el fondo del recipiente, se bombeó a una tasa de 1,6 L/min a través de un mezclador de alta cizalla que funcionaba a 6000 rpm y se devolvió al recipiente a través de una lumbrera en la parte superior del recipiente. Silicato de sodio y aluminato de sodio se añadieron continuamente al recipiente a tasas continuamente crecientes tal como se muestra a continuación.

	<u>Tiempo</u> (h)	<u>Tasa de alimentación de silicato</u> (mL/h)	<u>Tasa de alimentación de aluminato</u> (mL/h)
	0	1485	1500
	0,27	2058	2080
30	0,47	2559	2585
	0,64	3025	3056
	0,78	3434	3469
	0,91	3821	3860
	1,00	4125	4168

35 Al término de la adición, el producto se filtró, se lavó y luego se secó a 100°C. Se determinó que el tamaño medio de partícula del producto era 10,8 µm. El análisis de difracción de rayos X mostró que el producto era zeolita X sin impurezas cristalinas. Finalmente, el análisis químico mostró que la relación Si/Al₂ era 2,1

40 EJEMPLO 3 Este ejemplo no cae dentro del alcance de la invención

45 Cristales iniciadores de mordenita con un tamaño medio de partículas de 1,2 µm se prepararon por técnicas convencionales. A un autoclave de 2 L se añadieron 320,3 g de agua desionizada, 5,0 g de lentejas de NaOH, 174,7 g de disolución de silicato de sodio y 60 g de cristales iniciadores de mordenita. El autoclave se presurizó a 0,86 MPa (125 psig) con aire, se agitó a 1000 rpm y se calentó hasta 125°C. Disoluciones acuosas de silicato de sodio, aluminato de sodio y ácido sulfúrico (H₂SO₄ al 96%) se añadieron, utilizando una tubería oculta de aire, a tasas continuamente crecientes tal como se muestra a continuación.

Tiempo (h)	Tasa de alimentación de silicato (mL/h)	Tasa de alimentación de aluminato (mL/h)	Tasa de alimentación de H ₂ SO ₄ (mL/h)
0	24,1	3,3	2,0
1,5	27,9	3,8	2,3
3,0	31,9	4,4	2,7
4,5	36,2	5,0	3,0
6,0	40,8	5,6	3,4

5 Después de seis horas de adición, el producto se enfrió, filtró, se lavó con agua y se secó a 100°C. El análisis de difracción de polvos de rayos X demostró que el producto era mordenita totalmente cristalizada sin impurezas cristalinas. Se encontró que el tamaño de partículas era de 2,2 µm.

EJEMPLO 4 Este ejemplo no cae dentro del alcance de la invención

10 A un autoclave de 2 L se añadieron 354,2 g de agua desionizada, 58,8 g de bromuro de tetrapropilamonio, 256,0 g de hidróxido de tetrapropilamonio al 40% en peso, 110,5 g de ortosilicato de tetraetilo y 1,0 g de cristales iniciadores de silicalita con un tamaño medio de los cristales de 0,5 µm. El autoclave se selló y se calentó hasta 170°C al tiempo que se agitaba a 250 rpm. Una mezcla de 702,3 g de sílice coloidal (Ludox[®] LS30) y 37,7 g de hidróxido de tetrapropilamonio al 40% en peso se añadió a una tasa continuamente creciente tal como se indica más abajo.

15

Tiempo (h)	Tasa de alimentación (mL/h)
0	11,6
1	46,6
2	104,7
3	186,2
4	290,0

20 Después de cuatro horas de adición, el producto se enfrió, se separó mediante centrifugación, se lavó con agua y se secó a 100°C. El análisis de difracción de polvos de rayos X mostró que el producto era silicalita totalmente cristalizada sin impurezas cristalinas. Se encontró que el tamaño de partícula era de 4,8 µm.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para sintetizar un tamiz molecular que tiene una estructura de armazón microporosa tridimensional y una composición de armazón representada por una fórmula empírica de:

5



en que E_l, A_l, P y Si son elementos del armazón presentes como unidades de óxido tetraédricas, "w" es la fracción molar de E_l y tiene un valor de cero a 0,5, "x" es la fracción molar de A_l y tiene un valor de 0 a 0,5, "y" es la fracción molar de P y tiene un valor de 0 a 0,5 y "z" es la fracción molar de Si y tiene un valor de 0 a 1, w + x + y + z = 1 e "y" y "z" no son simultáneamente cero; comprendiendo el procedimiento proporcionar una suspensión acuosa espesa de cristales iniciadores en las condiciones de reacción; añadir a la suspensión acuosa espesa nutriente o nutrientes, en donde los nutrientes se añaden continuamente para proporcionar elementos del armazón de los cristales iniciadores, haciendo crecer con ello a los cristales iniciadores; llevar a cabo la adición a una velocidad que iguale esencialmente la tasa de crecimiento del cristal, mantener la concentración de cada uno de los nutrientes por encima del límite de saturación, pero por debajo del límite de sobresaturación crítica, durante un tiempo suficiente para producir el tamiz molecular, una vez que se ha obtenido el tamaño de cristal deseado, se detiene la adición de nutriente y el sólido de tamiz molecular se separa de las aguas madre, en que el procedimiento comprende añadir más cristales iniciadores durante el procedimiento.

10

15

20

2.- Un procedimiento para sintetizar un tamiz molecular microporoso que tiene una estructura tridimensional que comprende un tamiz molecular del núcleo y un tamiz molecular exterior, teniendo los dos tamices moleculares la misma estructura del armazón, teniendo el tamiz molecular del núcleo una composición representada por una fórmula empírica de:

25



en que E₁, A₁, P y Si son elementos del armazón presentes como unidades de óxido tetraédricas, "w" es la fracción molar de E₁ y tiene un valor de cero a 0,5, "x" es la fracción molar de A₁ y tiene un valor de 0 a 0,5, "y" es la fracción molar de P y tiene un valor de 0 a 0,5 y "z" es la fracción molar de Si y tiene un valor de 0 a 1, w + x + y + z = 1 e "y" y "z" no son simultáneamente cero; comprendiendo el procedimiento proporcionar una suspensión acuosa espesa del tamiz molecular del núcleo en las condiciones de reacción; añadir a la suspensión acuosa espesa nutrientes, en donde los nutrientes se añaden continuamente para proporcionar elementos del armazón, haciendo crecer con ello a un tamiz molecular exterior sobre los cristales iniciadores, teniendo el tamiz molecular exterior la misma estructura del armazón que el tamiz molecular del núcleo, pero difiriendo los tamices moleculares del núcleo y exterior en al menos un elemento del armazón, teniendo el tamiz molecular exterior una composición representada por la fórmula empírica:

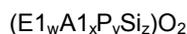
30

35

40

45

50



en que E₁, A₁, P y Si son elementos del armazón presentes como unidades de óxido tetraédricas, "w" es la fracción molar de E₁ y tiene un valor de cero a 0,5, "x" es la fracción molar de A₁ y tiene un valor de 0 a 0,5, "y" es la fracción molar de P y tiene un valor de 0 a 0,5 y "z" es la fracción molar de Si y tiene un valor de 0 a 1, w + x + y + z = 1 e "y" y "z" no son simultáneamente cero; llevar a cabo la adición a una velocidad que iguale esencialmente la tasa de crecimiento del tamiz molecular exterior, mantener la concentración de cada uno de los nutrientes por encima del límite de saturación, pero por debajo del límite de sobresaturación crítica y durante un tiempo suficiente para producir el tamiz molecular, una vez que se ha obtenido el tamaño de cristal deseado, se detiene la adición de nutriente y el sólido de tamiz molecular se separa de las aguas madre, en que el procedimiento comprende añadir más cristales iniciadores durante el procedimiento.

40

45

50

55

60

3.- El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que las condiciones de reacción incluyen una temperatura de 20°C a 250°C y una presión autógena.

4.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el tamiz molecular tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en zeolita A, zeolita X, mordenita, silicalita, zeolita beta, zeolita Y, zeolita L, ZSM-12, UZM-4, UZM-5, SAPO-34, SAPO-11 y MAPSO-31.

55

5.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que "y" y "w" son ambas cero.