

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 030**

51 Int. Cl.:

**B01J 35/02** (2006.01)

**C01B 39/30** (2006.01)

**C07C 249/04** (2006.01)

**C07C 251/44** (2006.01)

**B01J 29/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2008 E 08863081 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2222601**

54 Título: **Proceso para la preparación de zeolitas TS-1**

30 Prioridad:

**14.12.2007 IT MI20072342**

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

**17.02.2014**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini, 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**CARATI, ANGELA;  
BERTI, DONATELLA;  
MILLINI, ROBERTO;  
RIVETTI, FRANCO;  
MANTEGAZZA, MARIA ANGELA y  
GIROTTI, GIANNI**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 443 030 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

Proceso para la preparación de zeolitas TS-1

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso nuevo que, con altos rendimiento de cristalización, altas productividades y usando volúmenes de reacción reducidos, permite preparar zeolitas TS-1 en fase pura y con una cristalinidad mayor del 95%. La presente invención también se refiere a la forma cristalina particular de las zeolitas TS-1 así preparadas.

10 **[0002]** En general, la síntesis hidrotérmica de zeolitas incluye las siguientes etapas de preparación:

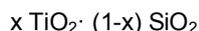
- a) preparación de la mezcla de reactivos
- b) tratamiento de cristalización hidrotérmica
- c) separación de la fase cristalina con respecto a las aguas madres de cristalización
- 15 d) secado.

**[0003]** El producto final obtenido se somete entonces a un tratamiento térmico subsiguiente y a un posible post-tratamiento seleccionados de acuerdo con la aplicación final. En el caso de la zeolita TS-1 descrita por primera vez en el documento US 4.410.501, se usa una mezcla de reacción en la etapa a) que tiene la siguiente composición expresada como relaciones molares:

$$\begin{aligned} \text{Si/Ti} &= 5 \text{ a } 200 \\ \text{TPA-OH/Si} &= 0,1 \text{ a } 2 \\ \text{H}_2\text{O/Si} &= 20 \text{ a } 200 \end{aligned}$$

25

**[0004]** La zeolita TS-1 está caracterizada, en su forma calcinada y anhidra, por la siguiente fórmula:



30 en donde x va de 0,0005 a 0,04, preferentemente de 0,01 a 0,025.

**[0005]** Esta zeolita presenta características catalíticas excelentes en reacciones de oxidación, tales como, por ejemplo, la epoxidación de olefinas, la hidroxilación de compuestos aromáticos, la oximación de cetonas y la oxidación de alcoholes.

35

**[0006]** En el documento US 4.410.501, la relación  $\text{H}_2\text{O/Ti}$  que puede calcularse a partir de los ejemplos, la cual representa la condición de dilución en la cual se efectúa este proceso de preparación de zeolita TS-1, es aproximadamente 1.050 (ejemplo 1) y aproximadamente 505 (ejemplo 2). La síntesis se lleva a cabo a una temperatura que va de 130 a 200°C durante un período de entre 6 y 30 días.

40

**[0007]** En la solicitud de patente EP 906.784, se describe posteriormente una síntesis nueva, bajo condiciones más concentradas, en referencia a la relación  $\text{H}_2\text{O/Si}$ . En particular, la composición de la mezcla de reacción usada en este caso es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Si/Ti} &= 35 \text{ a } 2.000 \\ \text{TPA-OH/Si} &= 0,2 \text{ a } 0,5 \\ \text{H}_2\text{O/Si} &= 10 \text{ a } 35 \end{aligned}$$

45

**[0008]** La relación  $\text{H}_2\text{O/Ti}$  que se puede calcular a partir del ejemplo 1 resulta ser 679.

50

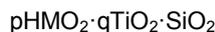
**[0009]** La síntesis se lleva a cabo a una temperatura que va de 190 a 230°C durante un periodo de tiempo de entre 0,5 y 10 horas. Esta síntesis, con respecto a los resultados obtenidos previamente, permite obtener un rendimiento de la cristalización de zeolita de hasta el 100%, por ejemplo va del 98 al 100%. El rendimiento de cristalización se corresponde con el porcentaje de producto sólido obtenido, considerándose como el 100% el peso que se obtendría si todo el titanio y silicio presentes en la mezcla de reactivos se precipitase en forma de óxidos. Un rendimiento de cristalización del 100% se corresponde por lo tanto con una recuperación total en la zeolita de toda la sílice y titanio presentes en la mezcla de reactivos.

55

**[0010]** Posteriormente, en la solicitud de patente EP 1.106.576, se describe, entre otras cosas, una síntesis de zeolitas, seleccionadas del grupo compuesto por zeolitas MFI, MEL y MFI/MEL. Las zeolitas se seleccionan preferentemente del siguiente grupo:

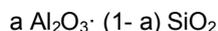
60

- zeolitas MFI que tienen la fórmula



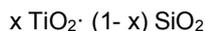
en donde M es un metal seleccionado de aluminio, galio y hierro, p tiene un valor que va de 0 a 0,04 y q tiene un valor que va de 0,0005 a 0,03,

- 5 - zeolitas MFI que tienen la fórmula



en donde a tiene un valor de 0 a 0,02,

- 10 - zeolitas MEL o MFI/MEL que tienen la fórmula



en donde x tiene un valor de 0,0005 a 0,03.

15

**[0011]** La preparación se puede efectuar incluso bajo condiciones más concentradas con respecto a las descritas en el documento anterior en referencia a la relación H<sub>2</sub>O/Si. En particular, la composición de la mezcla de reacción usada es la siguiente:

20

Ti/Si = 0 a 0,03

M/Si = 0 a 0,04 en donde M se puede seleccionar de Al, Fe y Ga

TPA-OH/Si = 0,2 a 0,5

H<sub>2</sub>O/Si = 4 a 35

25

**[0012]** La síntesis se lleva a cabo a una temperatura que va de 150 a 230° durante un periodo de tiempo de entre 0,5 y 48 horas, en ausencia de metales alcalinos.

30

**[0013]** El documento FR 2 471 950 describe la preparación de partículas de titanosilicato de TS-1 (MFI) sometiendo una mezcla a un tratamiento hidrotérmico bajo presión autógena a una temperatura de entre 130°C y 200°C durante entre 6 y 10 días, en ausencia de metales alcalinos. Dicha mezcla tiene la siguiente composición expresada en forma de relaciones molares:

Si/Ti = 33

35

TPA-OH/Si = 0,45

H<sub>2</sub>O/Si = 49

40

H<sub>2</sub>O/Ti = 1.630

**[0014]** Actualmente se ha descubierto un proceso nuevo, el cual, al trabajar con una dilución particularmente baja, con relaciones molares adecuadas entre agua y titanio en la mezcla de reacción, permite preparar zeolitas TS-1, en fase pura, con una cristalinidad mayor del 95%, obteniendo simultáneamente una alta productividad y un alto rendimiento de cristalización. La zeolita TS-1 así preparada tiene una forma cristalina particular.

45

**[0015]** Un objetivo de la presente invención se refiere por lo tanto a un proceso para preparar zeolitas TS-1, que comprende someter una mezcla que contiene una fuente de silicio, una fuente de titanio e hidróxido de tetrapropilamonio, con la siguiente composición como relaciones molares:

50

Si/Ti = 35 a 150

TPA-OH/Si = 0,2 a 0,5 en donde TPA = tetrapropilamonio

H<sub>2</sub>O/Si = mayor que o igual a 4 y menor que 10

H<sub>2</sub>O/Ti = mayor que o igual a 320 y menor que o igual a 600

55

a tratamiento hidrotérmico a presión autógena, a una temperatura que va de 190 a 230°C y durante un periodo de tiempo de entre 0,5 y 10 horas, en ausencia de metales alcalinos.

60

**[0016]** La fuente de silicio se puede seleccionar de entre gel de sílice, sílices coloidales u ortosilicatos de tetraalquilo, preferentemente ortosilicatos de tetraetilo.

**[0017]** La fuente de titanio se puede seleccionar de entre compuestos de titanio hidrolizable, tales como haluros y ortotitanatos de tetraalquilo, preferentemente ortotitanato de tetra-etilo.

**[0018]** La mezcla de reactivos puede cristalizar tanto bajo condiciones estáticas como bajo agitación.

5 [0019] Al final de la cristalización, los cristales se aíslan, por ejemplo por medio de centrifugación, a continuación los cristales se someten a secado a una temperatura de entre 100 y 150°C, durante un periodo de tiempo de entre 1 y 15 horas. Después del secado, el material se puede calcinar a temperaturas de entre 500 y 600°C durante un periodo de tiempo de 2 a 10 horas.

10 [0020] El material obtenido después de la calcinación se analiza por difracción de rayos X en polvo, se registra por medio de un goniómetro vertical equipado con un sistema de recuento por impulsos electrónicos, usando radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Tras el análisis de XRD, la fase cristalina resulta estar compuesta por una fase con una estructura del tipo MFI puro y tiene una cristalinidad por encima del 95%, preferentemente por encima del 98%, aún más preferentemente del 100%.

15 [0021] La cristalinidad se evalúa a partir de la relación entre las intensidades integradas de algunas reflexiones intensas presentes en el espectro de XRD de la muestra de TS-1 ( $I_x$ ) bajo examen y las correspondientes reflexiones presentes en el espectro de XRD de una muestra de TS-1 estándar ( $I_{\text{std}}$ ), de acuerdo con la relación:

$$\% \text{ cristalinidad} = (I_x/I_{\text{std}}) \times 100$$

20 [0022] Las reflexiones típicamente usadas son aquellas dentro del intervalo angular de 22 a 25,5° 2 theta.

[0023] Es también posible calcular a partir del espectro de XRD, sobre la base de los parámetros y volumen de la célula elemental, la relación molar entre sílice y titanio de la estructura de zeolita, según describen M. Taramasso, G. Perego y B. Notari en la patente US 4 410 501 (1983).

25 [0024] La TS-1 así obtenida se caracteriza por una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de la estructura de zeolita en general dentro del intervalo de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 200.

30 [0025] La síntesis nueva permite la preparación de TS-1 con un rendimiento de cristalización muy alto, mayor del 90%, preferentemente mayor del 95%. La productividad que se puede obtener con el proceso de la presente invención, deseada como el porcentaje de producto sólido obtenido con respecto al peso de la mezcla de reactivos usada, va de aproximadamente el 12% a aproximadamente el 18%.

35 [0026] La zeolita TS-1 preparada por medio de esta síntesis está caracterizada por cristales que tienen una forma hexagonal alargada en la cual el eje principal va entre 400 y 50 nm.

[0027] La TS-1 en esta forma cristalina particular es nueva y es un objetivo adicional de la presente invención.

40 [0028] Después de la separación de la fase cristalina, en cualquiera de las etapas de preparación posteriores, la fase cristalina se puede mezclar con una fase de unión o con un precursor de la fase de unión, y a continuación se puede someter a un tratamiento de formación, seleccionado por el experto en relación con la aplicación deseada.

45 [0029] De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, se obtienen microesferas que contienen sílice oligomérica y zeolita TS-1, preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención, sometiendo la suspensión que contiene los cristales de zeolita resultantes directamente de la síntesis hidrotérmica, a secado rápido, según se describe en el documento EP 906 784 y en el documento EP 1 106 576. Particularmente, de acuerdo con el documento EP 906 784, se adiciona ortosilicato de tetraalquilo a la suspensión que contiene los cristales de zeolita obtenidos por medio del proceso de la presente invención, antes de someterla a secado rápido. El ortosilicato de tetraalquilo se adiciona preferentemente en una cantidad de entre 0,08 y 0,50 moles por 100 gramos de zeolita contenidos en dicha suspensión. Las microesferas resultantes se someten a calcinación.

50 [0030] De acuerdo con el documento EP 1 106 576, un sol de sílice oligomérica, obtenido por la hidrólisis de un ortosilicato de tetraalquilo en presencia de hidróxido de tetraalquilamonio, se adiciona a la suspensión de cristales de zeolita TS-1 obtenida por medio del proceso de la presente invención, antes de alimentarla al secado rápido. La sílice oligomérica se prepara preferentemente a través de hidrólisis, a una temperatura que va de 20 a 120°C y durante un periodo de tiempo de entre 0,2 y 24 horas, de una mezcla que comprende una fuente de sílice, posiblemente una fuente de aluminio, un hidróxido de tetraalquilamonio (TAA-OH), que tiene la siguiente composición molar:

$$\text{TAA-OH/SiO}_2 = 0,04 \text{ a } 0,40$$

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 10 \text{ a } 40$$

60  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0 \text{ a } 0,02$

[0031] El sol de sílice oligomérica y la suspensión que se deriva de la síntesis de la zeolita, se mezclan preferentemente en una relación en peso de sílice oligomérica / zeolita que va de 0,05 a 0,70. La mezcla resultante se trata bajo agitación, a una temperatura que va desde 25°C al punto de ebullición de la propia mezcla, durante un periodo de

tiempo de entre 1 y 48 horas, y a continuación se somete a secado rápido por medio de un secador por atomización, y las microesferas resultantes se calcinan.

5 **[0032]** Las microesferas preparadas usando el método antes descrito tienen preferentemente un diámetro que va de 5 a 300  $\mu\text{m}$ . Contienen sílice oligomérica y los cristales de zeolita que tienen una forma hexagonal alargada antes descrita, preferentemente en una relación en peso que va de 0,05 a 0,70, preferentemente entre 0,05 y 0,30.

10 **[0033]** La zeolita preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención y los catalizadores que la contienen, preferentemente en forma de microesferas, se pueden usar, por ejemplo, para la conversión de olefinas a epóxidos, para la hidroxilación de productos aromáticos y para la oximación de cetonas.

### Ejemplo 1

15 **[0034]** Se preparan dos soluciones, que tienen la siguiente composición:

Solución A: 50 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada mezclados con 200,3 g de TPAOH al 40% peso/peso (Sachem)  
Solución B: 3,96 g de Ortótitanato de tetra-etilo (Fluka) mezclados con 360,4 g de Ortosilicato de tetra-etilo (Dynasil Nobel).

20 **[0035]** Las relaciones molares en la mezcla de reactivos se indican a continuación:

25  $\text{Si/Ti} = 99,6$   
 $\text{TPAOH/Si} = 0,23$   
 $\text{H}_2\text{O/Si} = 5,5$   
 $\text{H}_2\text{O/Ti} = 547,8$

30 **[0036]** La solución A se carga en una autoclave de 1 litro equipada con un agitador de ancla, regulándose la velocidad de agitación a una velocidad periférica de 10 m/min. A continuación se carga la solución B y la autoclave se calienta a  $200^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Al final de la cristalización, se descarga una suspensión lechosa, la cual se centrifuga, la fracción sólida se lava con agua desmineralizada, se seca a  $150^\circ\text{C}$  durante 1 hora y se calina a  $550^\circ\text{C}$  en aire durante 5 horas.

35 **[0037]** Se obtienen 102 g de producto sólido, que se corresponden con un rendimiento de cristalización del 97% y con una productividad del proceso igual al 17%.

40 **[0038]** El análisis de XRD se efectuó con un difractor X'PERT de Philips equipado con un contador de impulsos proporcional y un monocromador secundario, con cristal curvo de grafito. Los datos se recolectaron dentro del intervalo de espectro de  $20 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , con pasos de  $0,02^\circ 2\theta$  y tiempos de acumulación de 30 s/paso; la radiación fue  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). La muestra resulta estar compuesta por una fase de MFI pura con una cristalinidad del 100%.

45 **[0039]** Para el análisis de UV-Vis, se utilizó un espectrofotómetro de Perkin-Elmer Lambda 9, equipado con una esfera de reflectancia. La muestra tiene una señal con un máximo en 200 nm, típica de titanio aislado en una coordinación tetraédrica.

50 **[0040]** La muestra tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 109$ , determinada sobre la base de las expansiones de los parámetros reticulares evaluados por medio de XRD.

55 **[0041]** En la Figura 1 se muestra la imagen TEM obtenida con un microscopio electrónico de transmisión de Philips EM420, que trabaja con un potencial de aceleración de los electrones de 120 kV. Puede observarse la presencia de cristales que tienen una forma hexagonal alargada en la cual el eje principal es de aproximadamente 300 nm.

### Ejemplo 2

60 **[0042]** Se preparan dos soluciones que tienen la siguiente composición:

Solución A: 93,4 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada mezclados con 200,3 g de TPAOH al 40% peso/peso (Sachem).  
Solución B: 7,9 g de Ortótitanato de tetra-etilo (Fluka) mezclados con 360,3 g de Ortosilicato de tetra-etilo (Dynasil Nobel)

65 **[0043]** Las relaciones molares en la mezcla de reactivos se indican a continuación:

$\text{Si/Ti} = 49,9$   
 $\text{TPAOH/Si} = 0,23$   
 $\text{H}_2\text{O/Si} = 6,9$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 344,3$$

5 [0044] La solución A se carga en una autoclave de 1 litro equipada con un agitador de ancla, la velocidad de agitación se regula a una velocidad periférica de 10 m/min. A continuación se carga la solución B y la autoclave se calienta a 200°C durante 2 horas. Al final de la cristalización, se descarga una suspensión lechosa, la cual se centrifuga; la fracción sólida se lava con agua desmineralizada, se seca a 150°C durante 1 hora y se calcina a 550°C en aire durante 5 horas.

10 [0045] Se obtienen 101 g de producto sólido, que se corresponde con un rendimiento de cristalización del 96% y una productividad de proceso igual al 15%.

[0046] Tras el análisis de XRD, la muestra resulta estar compuesta por una fase con una estructura de tipo MFI puro, con una cristalinidad del 100%.

15 [0047] Tras el análisis de UV-Vis, la muestra tiene una señal con un máximo en 200 nm, típica de titanio aislado en una coordinación tetraédrica.

[0048] La muestra tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 54$ , determinada sobre la base de la expansión de los parámetros reticulares evaluados por medio de XRD.

20 [0049] En la figura 2 se muestra la imagen TEM. Puede observarse la presencia de cristales que tienen una forma hexagonal alargada, en la cual el eje principal es del orden de 200 nm.

### 25 Ejemplo 3 (comparativo)

[0050] Se preparan dos soluciones, que tienen la siguiente composición:

Solución A: 128,7 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada mezclados con 200,3 g de TPAOH al 40% peso/peso (Sachem).

30 Solución B: 9,9 g de Ortotitanato de tetra-etilo (Fluka) mezclados con 360,3 g de Ortosilicato de tetra-etilo (Dynasil Nobel).

[0051] Las relaciones molares en la mezcla de reactivos se indican a continuación:

$$\text{Si}/\text{Ti} = 39,8$$

35  $\text{TPAOH}/\text{Si} = 0,23$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 8,0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 318,4$$

40 [0052] La solución A se carga en una autoclave de 1 litro equipada con un agitador de ancla, la velocidad de agitación se regula a una velocidad periférica de 10 m/min. Se carga a continuación la solución B y la autoclave se calienta a 200°C durante 2 horas. Al final de la cristalización, se descarga un gel, el cual se centrifuga; la fracción sólida se lava con agua desmineralizada, se seca a 150°C durante 1 hora y se calcina a 550°C en aire durante 5 horas.

45 [0053] Tras el análisis de XRD, la muestra tiene una cristalinidad del 91%.

### Ejemplo 4

[0054] Se preparan dos soluciones, que tienen la siguiente composición:

50 Solución A: 134,9 g de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada mezclados con 200,4 g de TPAOH al 40% peso/peso (Sachem).

Solución B: 10,0 g de Ortotitanato de tetra-etilo (Fluka) mezclados con 360,4 g de Ortosilicato de tetra-etilo (Dynasil Nobel).

55 [0055] Las relaciones molares en la mezcla de reactivos se indican a continuación:

$$\text{Si}/\text{Ti} = 39,5$$

$$\text{TPAOH}/\text{Si} = 0,23$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 8,2$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 323,9$$

60 [0056] La solución A se carga en una autoclave de 1 litro equipada con un agitador de ancla, la velocidad de agitación se regula a una velocidad periférica de 10 m/min. A continuación se carga la solución B y la autoclave se calienta a 200°C durante 2 horas. Al final de la cristalización, se descarga una suspensión lechosa, la cual se centrifuga; la

fracción sólida se lava con agua desmineralizada, se seca a 150°C durante 1 hora y se calcina a 550°C en aire durante 5 horas.

5 **[0057]** Se obtienen 103 gramos de producto sólido, que se corresponden con un rendimiento de cristalización del 97% y a una productividad del proceso del 15%.

**[0058]** Tras el análisis de XRD, la muestra resulta estar compuesta por una fase con una estructura del tipo de MFI puro, con una cristalinidad del 100%.

10 **[0059]** Tras el análisis de UV-Vis, la muestra tiene una señal con un máximo a 200 nm, típica de titanio aislado en una coordinación tetraédrica.

15 **[0060]** La muestra tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 45$ , determinada sobre la base de la expansión de los parámetros reticulares evaluados por medio de XRD.

**[0061]** En la figura 3 se muestra la imagen TEM. Puede observarse la presencia de cristales que tienen una forma hexagonal alargada, en la cual el eje principal es del orden de 120 nm.

### 20 **Ejemplo 5**

**[0062]** La zeolita TS-1 preparada en el ejemplo 4 se sometió a prueba en una reacción de amoximación de ciclohexanona a ciclohexanona-oxima.

25 **[0063]** 0,43 g del catalizador sintetizados tal como se describe en el ejemplo 4, 25 ml de amoníaco acuoso (al 15% en peso), 25 ml de t-butanol y 9,74 g de ciclohexanona, se cargan, en una atmósfera inerte, en un reactor de vidrio encamisado equipado con un agitador mecánico.

30 **[0064]** La suspensión se calienta a 78°C y se adicionan 11,84 g de una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30,81% en peso, bajo agitación, durante un período de 50 minutos. Al final de la reacción, se filtra la suspensión y se analiza la solución mediante cromatografía de gases.

**[0065]** Se observa una conversión de ciclohexanona del 52,5% molar y una selectividad a la oxima del 36,3%. El rendimiento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es 17,6%.

35 **[0066]** Al final de la reacción, se observa una conversión de ciclohexanona del 58,9%, una selectividad molar a la oxima del 64,3%, sobre la base de la ciclohexanona convertida, y un rendimiento molar a oxima, basado en la ciclohexanona que ha reaccionado, del 37,9%.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar zeolitas TS-1 que comprende someter una mezcla que contiene una fuente de silicio, una fuente de titanio e hidróxido de tetrapropilamonio, con la siguiente composición en forma de relaciones molares:
- 5
- Si/Ti = 35 a 150  
 TPA-OH/Si = 0,2 a 0,5 en donde TPA = tetrapropilamonio  
 H<sub>2</sub>O/Si = mayor que o igual a 4 y menor que 10  
 H<sub>2</sub>O/Ti = mayor que o igual a 320 y menor que o igual a 600,
- 10
- a tratamiento hidrotérmico a presión autógena, a una temperatura que va de 190 a 230°C y durante un periodo de tiempo de entre 0,5 y 10 horas, en ausencia de metales alcalinos.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que al final del tratamiento hidrotérmico, los cristales de zeolita se aíslan, se someten a secado y a continuación a calcinación.
- 15
3. Proceso según la reivindicación 2, en el que el secado se lleva a cabo a una temperatura que va de 100 a 150°C, durante un periodo de tiempo que va de 1 hora a 15 horas, y la calcinación se lleva a cabo a una temperatura que va de 500 a 600°C durante un periodo de tiempo que va de 2 a 10 horas.
- 20
4. Proceso según la reivindicación 1, en el que la fuente de sílice se selecciona de entre gel de sílice, sílices coloidales u ortosilicatos de tetraalquilo.
5. Proceso según la reivindicación 1, en el que la fuente de titanio se selecciona de entre haluros de titanio y ortotitanatos de tetraalquilo.
- 25
6. Proceso según la reivindicación 5, en el que la fuente de titanio es ortotitanato de tetraalquilo.
7. Proceso según la reivindicación 4, en el que la fuente de silicio es ortosilicato de tetraetilo.
- 30
8. Proceso según la reivindicación 1, que comprende una etapa de aislamiento de los cristales de zeolita, una etapa de mezclado con una fase de unión o un precursor de fase de unión, y un tratamiento de formación.
9. Proceso según la reivindicación 1, en el que la mezcla resultante del tratamiento hidrotérmico, que contiene ortosilicato de tetraalquilo, se somete a secado rápido por medio de un secador por atomización, y las microesferas resultantes se calcinan.
- 35
10. Proceso según la reivindicación 1, en el que un sol de sílice oligomérica obtenido a partir de la hidrólisis de un ortosilicato de tetraalquilo en presencia de hidróxido de tetraalquilamonio se adiciona a la mezcla resultante del tratamiento hidrotérmico, la cual se mantiene bajo agitación a una temperatura que va de 25°C a su punto de ebullición, durante un periodo de tiempo 1 a 48 horas, a continuación se somete a secado rápido por medio de un secador por atomización y las microesferas resultantes se calcinan.
- 40
11. Proceso según la reivindicación 10, en el que la sílice oligomérica se prepara por la hidrólisis, a una temperatura que va de 20 a 120°C y durante un periodo de tiempo que va de 0,2 a 24 horas, de una mezcla que comprende una fuente de sílice, posiblemente una fuente de aluminio, un hidróxido de tetraalquilamonio (TAA-OH), con la siguiente composición molar:
- 45
- TAA-OH/SiO<sub>2</sub> = 0,04 a 0,40  
 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 10 a 40  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0 a 0,02.
- 50
12. Zeolita TS-1 caracterizada por cristales que tienen una forma hexagonal alargada en la cual el eje principal va de 400 a 50 nm, y por una cristalinidad mayor del 95%.
- 55
13. Zeolita según la reivindicación 12, en la que la relación molar SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en la red cristalina está dentro del intervalo de 40 a 200.
14. Catalizador zeolítico en forma de microesferas con dimensiones que van de 5 a 300 µm, que comprende sílice oligomérica y la zeolita según la reivindicación 12.
- 60
15. Catalizador zeolítico según la reivindicación 14, en el que la relación en peso entre la sílice oligomérica y la zeolita varía de 0,05 a 0,70.

- 5
16. Catalizador zeolítico según la reivindicación 15, en el que la relación en peso entre la sílice oligomérica y la zeolita varía de 0,05 a 0,30.
  17. Proceso para la oximación de cetonas, en el que dicho proceso se lleva a cabo en presencia de la zeolita según la reivindicación 12 ó del catalizador zeolítico según la reivindicación 14.
  18. Proceso según la reivindicación 17, para la amoximación de ciclohexanona a ciclohexanona-oxima.

Fig. 1

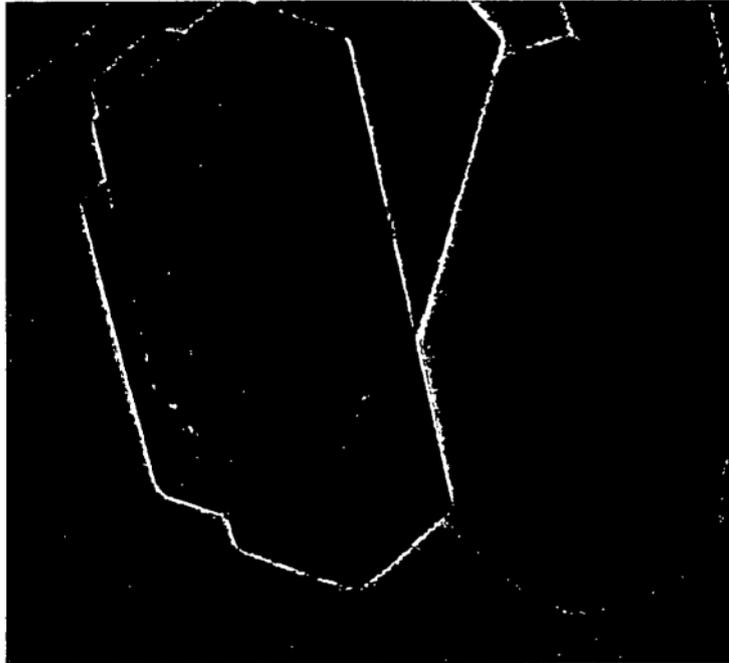


Fig. 2

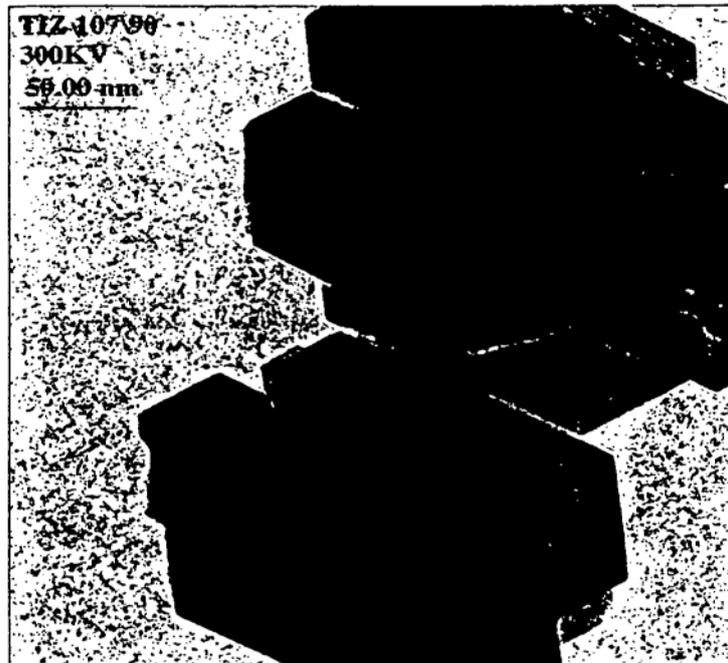


Fig. 3

TS1 107/159  
200KV  
50.00 nm

