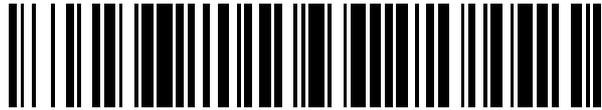


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 955**

51 Int. Cl.:

**C01B 37/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09010899 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2236461**

54 Título: **Método para sintetizar zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño**

30 Prioridad:

**01.04.2009 TW 98110853**

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

**09.02.2016**

73 Titular/es:

**FORMOSAN UNION CHEMICAL CORP. (100.0%)  
14F, NO. 206, SEC. 2, NANJING E. ROAD  
104 TAIPEI , TW**

72 Inventor/es:

**WANG, YU-YUAN;  
 TSAI, CHIEN-HSUN y  
 TSAI, CHI-HSING**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 558 955 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 sintetizar zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño

## 1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a un método para sintetizar zeolita beta, y más particularmente a un método para sintetizar zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño.

## 2. Técnica anterior

10 La zeolita beta se sintetiza mediante tratamiento hidrotérmico descrito por primera vez en 1967 en la patente estadounidense n.º 3.308.069. La zeolita beta tiene un sistema tridimensional de poro grande, de una abertura de anillo de 12 miembros de 0,76 nm de ancho y atrae mucho la atención debido a su alta estabilidad térmica relativa, características únicas, en particular su acidez y potencial para catálisis ácida. Según la bibliografía, la zeolita beta posee alta actividad de craqueo, isomerización, ciclación, alquilación e hidrocraqueo de los alcanos, y desempeña un papel importante en la industria del petróleo.

15 Cuando la zeolita beta con alta área superficial y gran volumen de poro se usa como catalizador heterogéneo, puede presentar alta reactividad y selectividad en las reacciones catalizadas por ácido. La reacción catalítica heterogénea implica etapas de adsorción, difusión, reacción química y desorción. La reacción catalítica heterogénea se produce en o muy cerca de la superficie de contacto fluido-sólido, y de ese modo puede mejorarse el rendimiento catalítico aumentando el área superficial geométrica. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, mayor es el área superficial. Cuando el área superficial del catalizador es superior, tiene más sitios activos catalíticos, y de ese modo el rendimiento catalítico mejora. Además, la investigación se ha centrado recientemente en el desarrollo de nuevos métodos para la preparación de zeolitas altamente silíceas que presentan acidez extremadamente baja, tales como zeolitas con alto contenido en sílice y zeolitas completamente de sílice. Por tanto, es deseable encontrar una forma económica y eficaz de alcanzar estos objetivos.

20 La zeolita beta se sintetizó hidrolizando una disolución acuosa de una mezcla sintética que comprendía una fuente de sílice (tal como ortosilicato de tetraalquilo,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) y una fuente de aluminio en presencia de un agente de un agente de molde, nucleando el producto resultante con agitación a temperatura ambiente (de 15 a 30°C), seguido por cristalización a temperaturas y presiones superiores, y finalmente secando el producto resultante. En el procedimiento anterior, el producto de hidrólisis de  $\text{Si}(\text{OR})_4$  con agua contiene una cantidad determinada de grupos silanol Si-OH, y estos grupos silanol Si-OH tienen a condensarse creando enlaces Si-O-Si. Cuando se hidrolizó  $\text{Si}(\text{OR})_4$  a temperatura ambiente, el proceso de hidrólisis tardó mucho tiempo en completarse. Puesto que la hidrólisis continuó extremadamente lenta, habitualmente se añadió un catalizador ácido o alcalino (tal como hidróxido de tetraetilamonio) para acelerar el proceso de hidrólisis.

25 Se hace referencia a la patente estadounidense n.º 5.310.534, en la que se describió el método de síntesis de zeolita beta altamente silícea con una razón de sílice con respecto a alúmina de más de 4000, y en la que se logró la desaluminización mediante tratamiento con ácido. Los inconvenientes son que la zeolita beta altamente silícea se obtuvo con una cristalinidad de sólo el 80% debido a la presencia de defectos considerables en su estructura cristalina. También se hace referencia a la patente estadounidense n.º 5.554.356, en la que se sintetizó zeolita beta completamente de sílice usando 4,4'-trimetilenbis(N-bencilpiperidina) como molde orgánico. Los inconvenientes son que este método de síntesis no se comercializa fácilmente debido a que la 4,4'-trimetilenbis(N-bencilpiperidina) no está disponible comercialmente de forma económica. Se hace referencia al documento WO97/33830 y a D.P. Serrano *et al.* en "Cristalizacion mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium", publicado en Microporous and Mesoporous Materials, 46, págs. 35-46, 2001, en el que se sintetizó zeolita beta completamente de sílice usando ortosilicato de tetraetilo como fuente de dióxido de silicio, e hidróxido de tetraetilamonio como molde orgánico, en presencia de iones fluoruro. Los inconvenientes son que se obtiene zeolita beta completamente de sílice con una amplia distribución de tamaños de cristal, y la mayoría de sus tamaños de cristal son mayores de 10  $\mu\text{m}$ . Además, el método de síntesis dado a conocer por el documento WO97/33830 y D.P. Serrano *et al.* sólo se aplica de manera adecuada en la producción a pequeña escala. Si se produce zeolita beta completamente de sílice en cantidades a gran escala mediante el método dado a conocer por el documento WO97/33830 y D.P. Serrano *et al.*, la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice obtenida se volverá no uniforme y será muy inferior a la del producto original. Sin embargo, cuando la zeolita beta completamente de sílice se prepara según los mismos métodos que los dados a conocer en el documento WO97/33830 y D.P. Serrano *et al.* excepto por el uso de una fuente de dióxido de silicio distinta de ortosilicato de tetraetilo, se muestra que el proceso de envejecimiento dura aproximadamente siete o más días para hacer crecer cristales de alta calidad.

30 Se hace referencia a Camblor *et al.*, Chem. Commun., 2365, 1996, en el que pudo sintetizarse satisfactoriamente zeolita beta a través de la ruta del fluoruro en ausencia de aluminio o titanio. Camblor *et al.* encontraron que residen iones fluoruro dentro de la pequeña caja ubicada alrededor de la periferia del espacio de poro central de la zeolita beta, mostrando algún papel de "molde" para la formación de cristales de zeolita beta. Sin embargo, en el método dado a conocer por Camblor *et al.*, el proceso de envejecimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente, y de ese modo puede haber un problema con el etanol que queda en el producto de hidrólisis, que obstaculizará la

cristalización de la zeolita beta completamente de sílice. Por consiguiente, el tiempo de síntesis global se prolonga para hacer crecer cristales de alta calidad cuando se usa el método dado a conocer por Cambior *et al.*

5 Se hace referencia a la patente española n.º P9501552, en la que se sintetizó zeolita beta con una alta razón molar de sílice con respecto a alúmina usando zeolita beta que contenía Al como simiente. El tiempo de síntesis global se acortó debido a la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10 En la técnica anterior, la zeolita beta normalmente se sintetizaba usando ortosilicato de tetraetilo como fuente de dióxido de silicio, que se hidrolizaba fácilmente. Sin embargo, las desventajas de usar ortosilicato de tetraetilo son que el ortosilicato de tetraetilo es tóxico, su precio de compra es alto, la evaporación del etanol es incompleta tras el envejecimiento, y el producto de zeolita beta se obtiene con bajo rendimiento. Sin embargo, aunque se ha notificado un método para sintetizar zeolita beta usando sílice coloidal o sílice pirogénica en varias referencias bibliográficas, el tiempo de síntesis global notificado en estas referencias bibliográficas habitualmente era de 15 o más días, y también se obtenía zeolita beta con tamaño de cristal grande.

15 Tal como se estableció anteriormente, la zeolita beta con tamaño de cristal pequeño es el catalizador más deseado para reacciones catalíticas heterogéneas debido a sus sitios ácidos activos aumentados y superficie de contacto tridimensional aumentada con el soporte y el reactivo. Por tanto, para la mayoría de los fines industriales, la demanda es que la zeolita beta tenga un tamaño de cristal más pequeño y más uniforme.

20 Larlus O. *et al.*, "Size and morphological control of all-silica zeolite beta", Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier BV, vol. 154, n.º 1, 1 de enero de 2004, páginas 725-730, hace hincapié en la síntesis de cristales de zeolita beta completamente de sílice en la preparación en gel de dos etapas a dos valores de pH diferentes (en condiciones neutras en una primera etapa, y en condiciones básicas en una segunda etapa) con el fin de controlar el tamaño de cristal, la morfología y la velocidad de cristalización de los cristales de zeolita beta completamente de sílice. Además, este documento de la técnica anterior también hace hincapié en el efecto de los cationes alcalinos sobre la morfología y el tamaño de los cristales de zeolita beta completamente de sílice mediante la adición de fluoruros alcalinos o hidróxidos alcalinos (por ejemplo, NaF, KF, NaOH y KOH).

25 Según lo anterior, con el fin de resolver los inconvenientes de la técnica anterior, la presente invención facilita una forma rápida y eficaz de síntesis de zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño.

### Sumario de la invención

30 El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para sintetizar zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño. Mediante el método de la presente invención, puede obtenerse la zeolita beta completamente de sílice con un tamaño de cristal promedio menor de 5 µm (algunos incluso alcanzan 0,5 µm) en el plazo de uno a cuatro días, en comparación con los diez o más días requeridos en el método convencional.

Para lograr el objetivo anterior, la presente invención proporciona un método para sintetizar una zeolita beta completamente de sílice según la reivindicación 1 y el uso según la reivindicación 13.

En las reivindicaciones dependientes se dan a conocer realizaciones preferidas.

35 El método para sintetizar la zeolita beta completamente de sílice de la presente invención puede comprender además la etapa de calcinar los cristales de zeolita beta completamente de sílice para eliminar el molde orgánico tras la etapa (c).

40 La ventaja de la presente invención es que: proporciona un método rápido y eficaz para sintetizar zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina con un tamaño de cristal promedio menor de 5 µm en el plazo de uno a cuatro días, en comparación con el método convencional en el que la zeolita beta completamente de sílice tiene un tamaño de cristal promedio mayor de 10 µm, y el tiempo de síntesis global para la zeolita beta completamente de sílice es de diez o más días. Además, según la presente invención, la zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina con tamaño de cristal pequeño puede producirse a gran escala para su aplicación práctica.

45 Los objetivos, características, aspectos y ventajas anteriores y otros de la presente invención se entenderán mejor a partir de la lectura detenida de una descripción detallada facilitada a continuación en el presente documento.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el patrón de XRD de la zeolita beta completamente de sílice tal como se sintetizó formada en el ejemplo comparativo 1.

50 La figura 2 muestra la micrografía de SEM de zeolita beta completamente de sílice formada en el ejemplo comparativo 1.

La figura 3 muestra el patrón de XRD de la zeolita beta completamente de sílice tal como se sintetizó formada en el ejemplo 1.

La figura 4 muestra la micrografía de SEM de zeolita beta completamente de sílice formada en el ejemplo 1.

La figura 5 muestra la micrografía de SEM de zeolita beta completamente de sílice formada en el ejemplo 8.

La figura 6 muestra la micrografía de SEM de zeolita beta completamente de sílice formada en el ejemplo 10.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

5 La zeolita beta completamente de sílice de la presente invención se sintetiza mediante un método, que comprende las etapas siguientes:(a) preparar una mezcla de reacción que comprende una fuente de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), una fuente de iones fluoruro (F<sup>-</sup>), una fuente de cationes tetraetilamonio (TEA<sup>+</sup>) como molde orgánico, y agua desionizada (H<sub>2</sub>O), en el que la mezcla de reacción, es decir composición en gel, tiene una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:

- 10  $SiO_2/Al_2O_3 = \infty$
- $F^-/SiO_2 = \text{de } 0,33 \text{ a } 3,0$
- $TEA^+/SiO_2 = \text{de } 0,3 \text{ a } 1,0$
- $H_2O/SiO_2 = \text{de } 1,5 \text{ a } 6,0$
- $F^-/TEA^+ = \text{de } 1,1 \text{ a } 3,0$

15 (b) cristalizar la mezcla de reacción para obtener zeolita beta completamente de sílice; (c) recuperar la zeolita beta completamente de sílice; y (d) calcinar los cristales de zeolita beta completamente de sílice en aire a de 350 a 900°C durante de 7 a 9 horas con el fin de eliminar el molde orgánico, en el que el pH de la mezcla antes de la cristalización está en el intervalo de desde 6 hasta 9, y el pH de la mezcla tras finalizar la cristalización está en el intervalo de desde 6 hasta 8. Cuando la zeolita beta completamente de sílice se sumerge en agua neutra tras la

20 calcinación (pH=7,0), el pH del agua se vuelve ácido (pH < 4,0). En la presente invención, los cristales de la zeolita beta completamente de sílice obtenidos tienen un tamaño de cristal promedio menor de 5 μm.

Sin embargo, cuando la razón molar de TEA<sup>+</sup> con respecto a SiO<sub>2</sub> es inferior a 0,50, la razón molar de F<sup>-</sup> con respecto a SiO<sub>2</sub> está preferiblemente en el intervalo de 0,55 a 3,0.

25 En una realización según la presente invención, en la etapa (a) anterior, la fuente de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), la fuente de iones fluoruro (F<sup>-</sup>) y el agua desionizada (H<sub>2</sub>O) en primer lugar se mezclan entre sí a temperatura ambiente, y luego se mezclan con la fuente de cationes tetraetilamonio (TEA<sup>+</sup>) a una temperatura de 40 a 80°C para formar la mezcla de reacción, teniendo la mezcla de reacción una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:

- 30  $SiO_2/Al_2O_3 = \infty$
- $F^-/SiO_2 = \text{de } 0,44 \text{ a } 1,8$
- $TEA^+/SiO_2 = \text{de } 0,4 \text{ a } 0,9$
- $H_2O/SiO_2 = \text{de } 1,5 \text{ a } 4,0$
- $F^-/TEA^+ = \text{de } 1,1 \text{ a } 2,0.$

35 En otra realización según la presente invención, en la etapa (a) anterior, la fuente de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), la fuente de cationes tetraetilamonio (TEA<sup>+</sup>) y el agua (H<sub>2</sub>O) en primer lugar se mezclan entre sí a una temperatura de 40 a 80°C, y luego se mezclan con la fuente de iones fluoruro (F<sup>-</sup>) a una temperatura de 40 a 80°C para formar la mezcla de reacción, la mezcla de reacción tiene una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:

- 40  $SiO_2/Al_2O_3 = \infty$
- $F^-/SiO_2 = \text{de } 0,55 \text{ a } 2,0$
- $TEA^+/SiO_2 = \text{de } 0,5 \text{ a } 1,0$
- $H_2O/SiO_2 = \text{de } 2,4 \text{ a } 4,0$
- $F^-/TEA^+ = \text{de } 1,1 \text{ a } 2,0.$

45 El orden para mezclar la fuente de cationes tetraetilamonio (TEA<sup>+</sup>) y la fuente de iones fluoruro (F<sup>-</sup>) con otros componentes no está limitado particularmente, pero es preferible añadir en primer lugar la fuente de iones fluoruro (F<sup>-</sup>) a la disolución que contiene la fuente de dióxido de silicio.

Los factores clave para la síntesis rápida y eficaz de la zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño en la presente invención incluyen: la cantidad de agua usada, las razones molares de la composición, la temperatura de envejecimiento, la velocidad de revolución de agitación, el control de los tiempos y el pH inicial y final del sistema.

- 5 La transformación de sol en gel tiene lugar a través de reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores de sílice. El agua desempeña un papel importante tanto en los procesos de hidrólisis como de condensación. En el proceso de hidrólisis, el agua actúa tanto como reactivo y como disolvente. La velocidad de hidrólisis de los precursores de sílice aumenta a medida que aumenta la cantidad de agua usada. Sin embargo, la condensación de los precursores de sílice se vuelve desfavorable cuando se usa agua en exceso. El motivo de esto es que el agua en exceso puede diluir la concentración de los precursores de sílice en disolución acuosa, lo que conduce al aumento del tiempo de gelificación. En la técnica anterior, sólo se prestaba atención a la eliminación por evaporación del etanol producido con la hidrólisis de alcóxidos de sílice sin considerar el importante papel del agua. Sin embargo, el agua desempeña un papel importante en la síntesis de sol-gel de las zeolitas. Cuando se usa una cantidad en exceso de agua, la hidrólisis de alcóxidos de sílice estará próxima a la finalización, pero el etanol no puede evaporarse completamente, lo que dificultará la cristalización de la zeolita beta completamente de sílice. Como resultado, cuando se usa una cantidad en exceso de agua en la hidrólisis, el tiempo de cristalización para la zeolita beta era habitualmente de diez a veinte días, y en algunos casos, los cristales de zeolita beta ni siquiera crecían. Además, cuando se usa una gran cantidad de agua, la hidrólisis de alcóxidos de sílice estará próxima a la finalización, y de ese modo se producirán muchos grupos -OH de  $(\text{HO})_n\text{-Si}(\text{OR})_{4-n}$ . Por consiguiente, los grupos -OH sin reaccionar participarán continuamente en la condensación durante los procesos de calentamiento posteriores, y de ese modo la zeolita beta producida tendrá un tamaño de cristal mayor.

Generalmente, si la razón molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a  $\text{SiO}_2$  es menor de 7,0, el tamaño de cristal de zeolita beta completamente de sílice producida será menor de  $10 \mu\text{m}$ ; si la razón molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a  $\text{SiO}_2$  es menor de 6,0, el tamaño de cristal de zeolita beta completamente de sílice producida será menor de  $5 \mu\text{m}$ ; si la razón molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a  $\text{SiO}_2$  es menor de 5,0, el tamaño de cristal de zeolita beta completamente de sílice producida será menor de  $3 \mu\text{m}$ ; y si la razón molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a  $\text{SiO}_2$  es menor de 4,0, el tamaño de cristal de zeolita beta completamente de sílice producida será menor de  $1 \mu\text{m}$ .

Los iones fluoruro (de HF, por ejemplo) son extremadamente importantes en su participación en la síntesis de zeolita beta completamente de sílice. En la técnica anterior, la razón molar de  $\text{TEA}^+$  con respecto a  $\text{F}^-$  usada en la síntesis de zeolita beta completamente de sílice es siempre 1 : 1. Sin embargo, los inventores de la presente invención encontraron que si la razón molar de  $\text{F}^-$  con respecto a  $\text{TEA}^+$  es de más de 1, puede sintetizarse zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño en un corto periodo de tiempo. Es decir, cuando se usa una cantidad en exceso de ácido fluorhídrico, puede producirse zeolita beta completamente de sílice con un tamaño de cristal más pequeño en un tiempo reducido, en comparación con una cantidad molar igual de  $\text{TEA}^+$  y  $\text{F}^-$ .

35 Cuando se lleva a cabo la cristalización de la zeolita beta completamente de sílice en condiciones estáticas, la zeolita beta completamente de sílice se sintetizará en un corto periodo de tiempo si la razón molar de TEAOH con respecto a  $\text{SiO}_2$  es de más de 0,54. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la cristalización de la zeolita beta completamente de sílice con agitación, la zeolita beta completamente de sílice se sintetizará en un corto periodo de tiempo si la razón molar de TEAOH con respecto a  $\text{SiO}_2$  es de desde 0,3 hasta 0,5 y la razón molar de HF con respecto a  $\text{SiO}_2$  es de más de 0,7. Esto significa que cuanto menos cantidad de TEAOH se use, más cantidad de HF será necesario usar.

Con el fin de formar la zeolita beta completamente de sílice con tamaño de cristal pequeño, la fuente de dióxido de silicio y HF en primer lugar se mezclan preferiblemente entre sí, se envejecen durante un tiempo apropiado, y luego se mezclan con hidróxido de tetraetilamonio.

45 La temperatura de envejecimiento es de 30 a 90°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Sin embargo, cuando se usa ortosilicato de tetraetilo como fuente de dióxido de silicio, es mejor que la temperatura de envejecimiento no sea superior a 40°C debido a la volatilización del ortosilicato de tetraetilo a una temperatura por encima de 40°C. En la técnica anterior (por ejemplo, las patentes de Corma *et al.*), se usa ortosilicato de tetraetilo como fuente de dióxido de silicio, y por tanto existe un problema con el etanol que queda en los productos, que dificultará la cristalización de zeolita beta completamente de sílice. Como resultado, el tiempo de síntesis global se prolonga.

En la etapa (a) anterior, con el fin de promover la cristalización, puede ser favorable añadir zeolita beta, zeolita mordenita, o sal de metal a la mezcla de reacción.

55 En la etapa (b) anterior, la cristalización se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 190°C, preferiblemente de 40 a 180°C con agitación a de 0 a 800 rpm, preferiblemente de 300 a 600 rpm. Cuando se llevó a cabo la cristalización con agitación a 60 rpm tal como se muestra en las patentes de Corma *et al.*, el tamaño de cristal de zeolita beta completamente de sílice no pudo reducirse adicionalmente, y la distribución de tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice fue bastante amplia. Sin embargo, cuando se llevó a cabo la cristalización con agitación a de 300 a 600 rpm, el tamaño de cristal de zeolita beta completamente de sílice pudo reducirse adicionalmente, y la distribución de tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice fue bastante estrecha.

Los ejemplos de las fuentes de óxido de silicio útiles en la presente invención incluyen ortosilicatos de tetraalquilo, sílice coloidal, sílice pirogénica, ácido silícico y sílice amorfa. Lo más preferiblemente, se emplea sílice coloidal o sílice pirogénica como fuente de óxido de silicio. La sílice coloidal y la sílice pirogénica económicas no se hidrolizan fácilmente, pero el problema de la hidrólisis puede superarse en la presente invención. La zeolita beta completamente de sílice cristalina con tamaño de cristal pequeño puede sintetizarse en el plazo de uno a cuatro días en la presente invención.

En la realización de la presente invención, se siguió el mismo procedimiento que en las patentes de Corma *et al.* excepto porque se usó sílice pirogénica en lugar de ortosilicato de tetraetilo. Sin embargo, no había niveles detectables de zeolita beta en el producto sólido tras 22 días de síntesis, y se obtuvo cuarzo en lugar de zeolita tras 30 días de síntesis. Por tanto, se demostró que el ortosilicato de tetraetilo, que se hidrolizaba fácilmente, se usaba lo más preferiblemente como fuente de óxido de silicio cuando se seguía el procedimiento dado a conocer por las patentes de Corma *et al.*

Un ejemplo de la fuente de iones fluoruro útil en la presente invención es ácido fluorhídrico.

El pH del sistema afecta enormemente a la formación de zeolita beta cristalina preparada mediante el proceso de sol-gel, y no sólo afecta enormemente a la morfología cristalina, las propiedades ópticas y los tamaños de cristal, sino que también influye enormemente en la velocidad de reacción. En un sistema ácido, la zeolita beta se forma con tamaño de cristal pequeño porque la velocidad de hidrólisis para el siloxano es rápida y la velocidad de condensación para su producto de hidrólisis es lenta. En un sistema alcalino, la zeolita beta se forma con tamaño de cristal grande porque la velocidad de hidrólisis para el siloxano es lenta y la velocidad de condensación para su producto de hidrólisis es rápida, y también la solubilidad de la sílice aumenta en condiciones alcalinas. En la presente invención, el pH de la mezcla antes de la cristalización está en el intervalo de desde 6 hasta 9, y el pH de la mezcla tras finalizar la cristalización está en el intervalo de desde 6 hasta 8. Además, en la presente invención, si la zeolita beta completamente de sílice se sumerge en agua neutra tras la calcinación, el agua se volverá ácida con un valor de pH menor de 4,0. Por otra parte, en la presente invención, cuando el producto sólido obtenido tras la cristalización se separa del líquido restante mediante centrifugación, el líquido sobrenadante tendrá un pH de 8 a 9, y el líquido de fondo con el producto sólido tendrá un pH de 6 a 7.

Ahora se describirá la invención en más detalle, aunque sólo a modo de ilustración, en los siguientes ejemplos y evaluaciones.

Del ejemplo comparativo 1 al ejemplo comparativo 3 se ilustran la síntesis de la zeolita beta completamente de sílice, que se llevó a cabo siguiendo una modificación del método facilitado por D.P. Serrano *et al.* en "Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium", publicado en *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, págs. 35-46, 2001.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se mezclaron una cantidad de 41,67 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, el 98% de pureza, Alfa), 46,28 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAH, el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich, Na < 2 ppm y K < 0,5 ppm) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 30°C durante 72 horas. A continuación, se añadieron 3,45 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 7,6$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0,6.$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de siete días y medio. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido marrón claro restante (el líquido sobrenadante tenía un pH de 8 a 9 y el líquido de fondo con el producto sólido tenía un pH de 6 a 7) mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando un difractómetro de rayos X (XRD) y un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se determinó la cristalinidad del producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo. En la figura 1, se encontró que el pico de difracción más intenso surgía a un ángulo de difracción  $2\theta$  de 22,5°, que es típico de la topología de BEA, y la intensidad del pico de difracción más intenso del producto sólido obtenido en este ejemplo se consideró como patrón (es decir, se consideró la cristalinidad de la zeolita beta completamente

de sílice como producto sólido como el 100%) para calcular las cristalinidades de los productos sólidos restantes obtenidos en los ejemplos siguientes. La figura 2 muestra una micrografía de SEM de zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina obtenida tras calcinar el producto sólido a 550°C durante 8 h. Los tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice determinados a partir de las micrografías de SEM oscilaron entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ .

## 5 EJEMPLO COMPARATIVO 2

El procedimiento de este ejemplo es similar al procedimiento del ejemplo comparativo 1 excepto porque se usó sílice pirogénica en lugar de ortosilicato de tetraetilo, y las razones molares de la composición del gel de tipo sólido de color blanco fueron tal como se muestra a continuación.

10 Se mezclaron una cantidad de 6,12 g de sílice pirogénica (tamaño de cristal = 0,0007  $\mu\text{m}$ , área superficial = 390  $\text{m}^2/\text{g}$ , Sigma), 22,74 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAH, el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y 7,08 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 30°C durante un día. A continuación, se añadieron 2,27 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares  
15 dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,53$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10,6$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,53$$

20 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de 9 a 22 días (las muestras se tomaron varias veces durante este periodo). El producto sólido obtenido tras la cristalización se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

25 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y se mostró que no había niveles detectables de zeolita beta en el producto sólido.

## EJEMPLO COMPARATIVO 3

El procedimiento de este ejemplo es similar al procedimiento del ejemplo comparativo 1 excepto porque se usó ácido silícico en lugar de ortosilicato de tetraetilo, y las razones molares de la composición del gel de tipo sólido de color blanco fueron tal como se muestra a continuación.

30 Se mezclaron una cantidad de 19,81 g de ácido silícico (Aldrich), 76,09 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAH, el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno a reflujo a 40°C durante tres días. A continuación, se añadieron 6,36 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición  
35 expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 9,09$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,46$$

40 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de 10 días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

45 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 84% (es decir, la razón de la intensidad del pico de XRD más intenso (ubicado en  $2\theta = 22,5^\circ$ ) del producto sólido obtenido en este ejemplo con respecto a la intensidad del pico de XRD más intenso (ubicado en  $2\theta = 22,5^\circ$ ) del producto sólido obtenido en el ejemplo comparativo 1. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada con algunas fases amorfas, lo que indicó que la reacción no se había  
50 completado, y los tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice eran de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  o inferior.

El ejemplo comparativo 4 y el ejemplo comparativo 5 ilustran la síntesis de la zeolita beta completamente de sílice, que se llevó a cabo siguiendo una modificación del método facilitado por Corma *et al.* en el documento WO 97/33830.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 4

- 5 Se siguió el procedimiento de la síntesis de la zeolita beta completamente de sílice según la divulgación de Corma *et al.* en el documento WO 97/33830 (ejemplo 8) excepto porque se usó sílice coloidal en lugar de ortosilicato de tetraetilo y el tiempo de envejecimiento fue más prolongado.

10 Se mezclaron una cantidad de 74,4 g de sílice coloidal (el 40% en peso, LudoxAS-40), 115,4 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35%, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 32°C durante 7 días. A continuación, se añadieron 11,95 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= \infty \\ \text{TEA}^+/\text{SiO}_2 &= 0,55 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 7,2 \\ \text{F}/\text{SiO}_2 &= 0,55 \end{aligned}$$

20 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 140°C mientras se agitaba a 60 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 3 días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

25 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 84%. La micrografía de SEM mostró que la distribución de tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice era bastante amplia, y los tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice eran de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

#### EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se siguió el procedimiento de la síntesis de la zeolita beta completamente de sílice según la divulgación de Corma *et al.* en el documento WO 97/33830 (ejemplo 8) excepto porque el tiempo de envejecimiento fue más prolongado.

30 Se mezclaron una cantidad de 81,8 g de ortosilicato de tetraetilo (el 98%), 88,6 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35%, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 30°C durante 68 horas. A continuación, se añadieron 8,85 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= \infty \\ \text{TEA}^+/\text{SiO}_2 &= 0,547 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 5,59 \\ \text{F}/\text{SiO}_2 &= 0,552 \end{aligned}$$

40 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 140°C mientras se agitaba a 60 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 70 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

45 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 89%. La micrografía de SEM mostró que la distribución de tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice era bastante amplia, y los tamaños de cristal de zeolita beta completamente de sílice oscilaron entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ .

#### EJEMPLO COMPARATIVO 6

Se mezclaron una cantidad de 30 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40), 49,3 g de hidróxido de

5 tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 90°C durante 12 horas. A continuación, se añadieron 5,0 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color marrón. El gel de tipo sólido de color marrón tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,58$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,6$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,60$$

10 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color marrón a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de 3 días. El producto sólido obtenido tras la cristalización se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

15 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y se mostró que no se detectaban cristales dentro de la muestra tomada. Por tanto, cuando la temperatura de envejecimiento es demasiado alta, los cristales no se forman fácilmente.

Los siguientes ejemplo 1 a ejemplo 12 ilustran las realizaciones preferidas de la invención, en los que la fuente de dióxido de silicio, hidróxido de tetraetilamonio y agua en primer lugar se mezclaron entre sí, y luego se mezclaron con ácido fluorhídrico, en ausencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 20 EJEMPLO 1

25 Se mezclaron una cantidad de 51,6 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 58,95 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 45°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 7,0 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,54$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,6$$

30  $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,65$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 160°C, y el tiempo para la cristalización fue de 23 horas. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido restante mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas. Finalmente, se obtuvieron 14,45 g de zeolita beta completamente de sílice como producto sólido, y el rendimiento de la zeolita beta completamente de sílice fue del 90%.

35 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo (véase la figura 3), y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 100% (es decir, la razón de la intensidad del pico de XRD más intenso (ubicado en  $2\theta = 22,5^\circ$ ) del producto sólido obtenido en este ejemplo con respecto a la intensidad del pico de XRD más intenso (ubicado en  $2\theta = 22,5^\circ$ ) del producto sólido obtenido en el ejemplo comparativo 1). La micrografía de SEM (véase la figura 4) mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### 45 EJEMPLO 2

50 Se mezclaron una cantidad de 15,74 g de ácido silícico (Sigma), 47,37 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 40°C durante tres días. A continuación, se añadieron 5,8 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido, es decir mezcla de reacción, tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,56$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,6$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,69$$

5 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de cuatro días y medio. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido marrón claro restante (el líquido sobrenadante tenía un pH de 8 a 9 y el líquido de fondo con el producto sólido tenía un pH de 6 a 7) mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas. Finalmente, se obtuvieron 12,33 g de zeolita beta completamente de sílice como producto sólido, y el rendimiento de la zeolita beta completamente de sílice fue del 78,33%.

15 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 87%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 5 µm, tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### EJEMPLO 3

20 Se mezclaron una cantidad de 40,8 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 46,85 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 50°C durante 48 horas. A continuación, se añadieron 9,0 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,2$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,60$$

30 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de cuatro días y medio. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido restante mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas. Finalmente, se obtuvieron 11,08 g de zeolita beta completamente de sílice como producto sólido, y el rendimiento de la zeolita beta completamente de sílice fue del 88%.

40 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 108%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 3 µm, tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### EJEMPLO 4

45 Se mezclaron una cantidad de 50 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 57,85 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 40°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 7,3 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,56$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,2$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,70$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de 43 horas. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido restante mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 83%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 5 µm, tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### EJEMPLO 5

Se mezclaron una cantidad de 61,1 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 69,95 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 40°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 9,0 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,54$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,2$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,71$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 180°C, y el tiempo para la cristalización fue de 16 horas. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido restante mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 107%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 5 µm, tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### EJEMPLO 6

Se mezclaron una cantidad de 15 g de sílice pirogénica (Sigma), 58,05 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y 50 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 45°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 9,0 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,6$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,61$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 150°C, y el tiempo para la cristalización fue de 46 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de

la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 91%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 1 a 2  $\mu\text{m}$  y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### 5 EJEMPLO 7

Se mezclaron una cantidad de 75,0 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40), 116,8 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 45°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 9,0 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,2$$

$$15 \quad \text{F}/\text{SiO}_2 = 0,67$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 3 días. Se separó el producto sólido obtenido tras la cristalización del líquido marrón claro restante (el líquido sobrenadante tenía un pH de 8 a 9 y el líquido de fondo con el producto sólido tenía un pH de 4 a 5) mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a vacío a 120°C. A continuación, se calcinó el producto sólido tal como se sintetizó en aire estático a 550°C durante 8 horas. Finalmente, se obtuvieron 28,7 g de zeolita beta completamente de sílice como producto sólido, y el rendimiento de la zeolita beta completamente de sílice fue del 95,7%.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 84%. La micrografía de SEM (véase la figura 5) mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y mostraba morfología cristalina irregular.

#### 30 EJEMPLO 8

Se mezclaron una cantidad de 30,35 g de sílice pirogénica (Sigma), 119,64 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y 154 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 50°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 14,8 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,8$$

$$40 \quad \text{F}/\text{SiO}_2 = 0,70$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 3 días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 114%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada.

#### 50 EJEMPLO 9

Se mezclaron una cantidad de 30,0 g de sílice pirogénica (Sigma), 115,4 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35%

en peso, disolución acuosa, Aldrich) y 151 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 50°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 15,2 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,6$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0,73$$

10 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 650 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de tres días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas. Finalmente, se obtuvieron 28,38 g de zeolita beta completamente de sílice como producto sólido, y el rendimiento de la zeolita beta completamente de sílice fue del 94,6%.

15 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 136%. La micrografía de SEM (véase la figura 6) mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 0,4 a 1  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

#### 20 EJEMPLO 10

Se mezclaron una cantidad de 30,1 g de sílice pirogénica (Sigma), 119,6 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y 150 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 60°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 15,7 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,56$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,99$$

30  $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0,75$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 3 días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

35 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 154%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 0,8 a 1,3  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

#### EJEMPLO 11

40 Se mezclaron una cantidad de 36,3 g de sílice pirogénica (Sigma), 139,8 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y 152 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 50°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 15,3 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 6,46$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0,80$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 72 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

- 5 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 100%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 2 a 5  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

#### 10 EJEMPLO 12

- 15 Se mezclaron una cantidad de 44,1 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 32,47 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a 45°C durante 24 horas. A continuación, se añadieron 6,2 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel de tipo sólido de color blanco. El gel de tipo sólido de color blanco tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,38$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,8$$

- 20  $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,67$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 150°C, y el tiempo para la cristalización fue de cinco días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

- 25 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 90%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , lo que indicó que los tamaños de cristal no se reducían fácilmente cuando se disminuían las cantidades de hidróxido de tetraetilamonio y ácido fluorhídrico sin disminuir el contenido en agua.

- 30 Los siguientes ejemplo 13 a ejemplo 18 ilustran las realizaciones preferidas de la invención, en los que la fuente de dióxido de silicio, ácido fluorhídrico y agua en primer lugar se mezclaron entre sí, y luego se mezclaron con hidróxido de tetraetilamonio, en ausencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### EJEMPLO 13

- 35 Se añadió una cantidad de 77,59 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40) a un vaso de precipitados de polipropileno, y entonces se añadieron al mismo 17,5 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota con agitación a temperatura ambiente, lo que condujo a la formación de un gel de color blanco. A continuación, se añadieron 127,7 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) al gel de color blanco resultante con agitación, lo que condujo a una disolución de color blanco lechoso. Entonces, se agitó la disolución de color blanco lechoso resultante a 50°C durante 24 horas, lo que produjo la transformación de la disolución en un gel de tipo sólido de color blanco lechoso. El gel de tipo sólido de color blanco lechoso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,58$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,43$$

- 45  $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,81$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco lechoso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de tres días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

- 50 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró

que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 83%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 1 a 3  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

## EJEMPLO 14

- 5 Se añadió una cantidad de 76 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40) a un vaso de precipitados de polipropileno, y entonces se añadieron al mismo 21,86 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota con agitación a temperatura ambiente, lo que condujo a la formación de un gel de color blanco. A continuación, se añadieron 176,8 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) al gel de color blanco resultante con agitación, lo que condujo a una disolución de color blanco lechoso. Entonces, se agitó la disolución de color blanco lechoso resultante a 56°C durante 24 horas, lo que produjo la transformación de la disolución en un gel de tipo sólido de color blanco lechoso. El gel de tipo sólido de color blanco lechoso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,83$$

15  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,47$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 1,04$$

- Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco lechoso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de dos días y medio. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

- Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 78%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 0,8 a 1,5  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

## EJEMPLO 15

- Se añadió una cantidad de 146,6 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40) a un vaso de precipitados de polipropileno, y entonces se añadieron al mismo 35 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota con agitación a temperatura ambiente, lo que condujo a la formación de un gel de color blanco. A continuación, se añadieron 228,2 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) al gel de color blanco resultante con agitación, lo que condujo a una disolución de color blanco lechoso. Entonces, se agitó la disolución de color blanco lechoso resultante a 60°C durante 24 horas, lo que produjo la transformación de la disolución en un gel de tipo sólido de color blanco lechoso. El gel de tipo sólido de color blanco lechoso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

35  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,555$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,59$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0,86$$

- Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco lechoso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de dos días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

- Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 86%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 0,7 a 1,7  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

## EJEMPLO 16

- Se añadió una cantidad de 130 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40) a un vaso de precipitados de polipropileno, y entonces se añadieron al mismo 20,21 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota con agitación a temperatura ambiente, lo que condujo a la formación de un gel de color blanco.

A continuación, se añadieron 204,6 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) al gel de color blanco resultante con agitación, lo que condujo a una disolución de color blanco lechoso. Entonces, se agitó la disolución de color blanco lechoso resultante a 60°C durante 48 horas, lo que produjo la transformación de la disolución en un gel de tipo sólido de color blanco lechoso. El gel de tipo sólido de color blanco lechoso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,56$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,53$$

$$\text{F}^-\text{/SiO}_2 = 0,56$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco lechoso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 320 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de dos días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 87%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 0,8 a 1,5  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

#### EJEMPLO 17

Se añadió una cantidad de 130,6 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40) a un vaso de precipitados de polipropileno, y entonces se añadieron al mismo 25,48 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota con agitación a temperatura ambiente, lo que condujo a la formación de un gel de color blanco. A continuación, se añadieron 183,0 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) al gel de color blanco resultante con agitación, lo que condujo a una disolución de color blanco lechoso. Entonces, se agitó la disolución de color blanco lechoso resultante a 60°C durante 24 horas, lo que produjo la transformación de la disolución en un gel de tipo sólido de color blanco lechoso. El gel de tipo sólido de color blanco lechoso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,50$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,77$$

$$\text{F}^-\text{/SiO}_2 = 0,70$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco lechoso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 350 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de dos días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 92%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de aproximadamente 1 a 2  $\mu\text{m}$  y mostraba morfología cristalina irregular.

#### EJEMPLO 18

Se añadió una cantidad de 130,0 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40) a un vaso de precipitados de polipropileno, y entonces se añadieron al mismo 19,95 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota con agitación a temperatura ambiente, lo que condujo a la formación de un gel de color blanco. A continuación, se añadieron 182,6 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) al gel de color blanco resultante con agitación, lo que condujo a una disolución de color blanco lechoso. Entonces, se agitó la disolución de color blanco lechoso resultante a 60°C durante 24 horas, lo que produjo la transformación de la disolución en un gel de tipo sólido de color blanco lechoso. El gel de tipo sólido de color blanco lechoso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,50$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,08$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,55$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color blanco lechoso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 350 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 2 días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 79%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía tamaño de cristal de aproximadamente 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$  (se encontró que algunos eran de 3 a 7  $\mu\text{m}$ ), lo que indicó que los tamaños de cristal no se reducían fácilmente cuando se disminuían las cantidades de hidróxido de tetraetilamonio y ácido fluorhídrico sin disminuir el contenido en agua.

Los siguientes ejemplo 19 a ejemplo 21 ilustran las realizaciones preferidas de la invención, en los que la fuente de dióxido de silicio, hidróxido de tetraetilamonio y agua en primer lugar se mezclan entre sí, y luego se mezclan con ácido fluorhídrico, en presencia de simiente.

#### EJEMPLO 19

Se mezclaron una cantidad de 40,45 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 46,9 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a temperatura ambiente durante varios minutos, seguido por la adición de 2,46 g de zeolita beta con una razón de Si/Al de 30 como simiente, y el calentamiento a 50°C con agitación durante 20 horas. A continuación, se añadieron 5,9 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel muy denso. El gel muy denso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,6$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,70$$

Entonces se transfirió este gel muy denso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de 20 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 75%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$ , tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada. La medición mediante espectrómetro de dispersión de energía (EDS) mostró que no había niveles detectables de átomos de aluminio sobre la superficie de la zeolita beta completamente de sílice, lo que indicó que existían átomos de aluminio dentro de la zeolita beta completamente de sílice.

#### EJEMPLO 20

Se mezclaron una cantidad de 27,3 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 26,55 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a temperatura ambiente durante varios minutos, seguido por la adición de 6,46 g de zeolita beta con una razón de Si/Al de 30 como simiente, y el calentamiento a 40°C con agitación durante 20 horas. A continuación, se añadieron 3,4 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel muy denso. El gel muy denso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,63$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,8$$

$$\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,82$$

Entonces se transfirió este gel muy denso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable

para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 140°C, y el tiempo para la cristalización fue de 20 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 71%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$  y tenía morfología bipiramidal cuadrada truncada. La medición mediante EDS mostró que había muchos átomos de aluminio sobre la superficie de la zeolita beta completamente de sílice, lo que indicó que si se usaba una cantidad en exceso de zeolita beta que contenía Al como simiente, los átomos de aluminio participarían en el proceso de cristalización y se desplazarían hacia fuera.

#### EJEMPLO 21

Se mezclaron una cantidad de 30,8 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40), 47,0 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich) y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno con agitación a temperatura ambiente durante varios minutos, seguido por la adición de 6,0 g de zeolita mordenita con una razón de Si/Al de 20 (CBV21A), que está disponible comercialmente de Zeolyst International, y el calentamiento a 40°C con agitación durante 20 horas. A continuación, se añadieron 3,4 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) gota a gota a la mezcla resultante con agitación, lo que produjo la transformación de la mezcla en un gel muy denso. El gel muy denso tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,54$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,8$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 0,94$$

Entonces se transfirió este gel muy denso a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización en condiciones estáticas a 150°C, y el tiempo para la cristalización fue de tres días. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 136%. La medición mediante EDS mostró que había muchos átomos de aluminio sobre la superficie de la zeolita beta completamente de sílice.

Los siguientes ejemplo 22 y ejemplo 23 ilustran las realizaciones preferidas de la invención, en los que la fuente de dióxido de silicio, hidróxido de tetraetilamonio y agua en primer lugar se mezclan entre sí, y luego se mezclan con ácido fluorhídrico, en presencia de fuente de metal.

#### EJEMPLO 22

Se mezclaron homogéneamente una cantidad de 90,55 g de sílice coloidal (el 30% en peso, Ludox AS-30), 138,75 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich), 1,18 g de acetato de estaño (II) [ $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ] y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno y se agitó a 45°C durante 24 horas, seguido por la adición gota a gota de 25,22 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) para formar un gel de tipo sólido de color marrón claro. El gel de tipo sólido de color marrón claro tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,546$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,0$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2 = 1,0$$

$$\text{Sn}/\text{SiO}_2 = 0,0083$$

Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color marrón claro a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 150°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 71 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 78%. La micrografía de SEM mostró

que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , tenía una distribución de tamaños de cristal estrecha y mostraba morfología cristalina irregular.

## EJEMPLO 23

- 5 Se mezclaron homogéneamente una cantidad de 87,8 g de sílice coloidal (el 40% en peso, Ludox AS-40), 135,6 g de hidróxido de tetraetilamonio (el 35% en peso, disolución acuosa, Aldrich), 0,346 g de acetato de estaño (II)  $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , 0,192 de nitrato de tetraaminaplatino (II)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ , y una cantidad adecuada de agua en un vaso de precipitados de polipropileno y se agitó a 60°C durante 24 horas, seguido por la adición gota a gota de 25,22 g de ácido fluorhídrico (el 48% en peso, disolución acuosa, Panreac) para formar un gel de tipo sólido de color marrón claro. El gel de tipo sólido de color marrón claro tenía una composición expresada en términos de razones molares dentro de los intervalos siguientes:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$$

$$\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,6$$

15  $\text{F}/\text{SiO}_2 = 0,7$

$$\text{Sn}/\text{SiO}_2 = 0,0025$$

$$\text{Pt}/\text{SiO}_2 = 0,00085$$

- 20 Entonces se transfirió este gel de tipo sólido de color marrón claro a una botella de teflón mantenida en un autoclave de acero inoxidable para la cristalización. Se llevó a cabo la cristalización a 140°C mientras se agitaba a 300 rpm, y el tiempo para la cristalización fue de 72 horas. El producto sólido se filtró, se secó y se calcinó a 550°C durante 8 horas.

- 25 Una vez calcinado el producto sólido, se caracterizó usando análisis de XRD y SEM. Se determinó la cristalinidad de la zeolita beta completamente de sílice como producto sólido mediante difracción de rayos X de polvo, y se encontró que la cristalinidad relativa de la zeolita beta completamente de sílice era del 74%. La micrografía de SEM mostró que la zeolita beta completamente de sílice cristalina obtenida tenía un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ .

Tal como se estableció anteriormente, la presente invención tiene las siguientes ventajas:

1. La zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina puede sintetizarse en el plazo de uno a cuatro días, en comparación con diez o más días mediante el procedimiento convencional.
- 30 2. La zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina se sintetiza satisfactoriamente con un tamaño de cristal promedio menor de 5  $\mu\text{m}$ .
3. La zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina se produce con alto rendimiento.
4. La zeolita beta completamente de sílice cristalina producida muestra el espectro de difracción de rayos X típico de la zeolita beta.
- 35 5. La zeolita beta completamente de sílice altamente cristalina puede producirse con un tamaño de cristal promedio menor de 5  $\mu\text{m}$  a gran escala para su aplicación práctica.
- 40 6. La zeolita beta completamente de sílice cristalina se usa para fabricar membranas de zeolita, o se usa para fabricar catalizadores basados en zeolita beta que muestran actividad potenciada para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados o funcionalizados, la deshidrogenación de hidrocarburos, la oxidación de hidrocarburos, el hidrocrackeo suave de hidrocarburos o hidrocarburos funcionalizados, o la polimerización de olefinas.

## REIVINDICACIONES

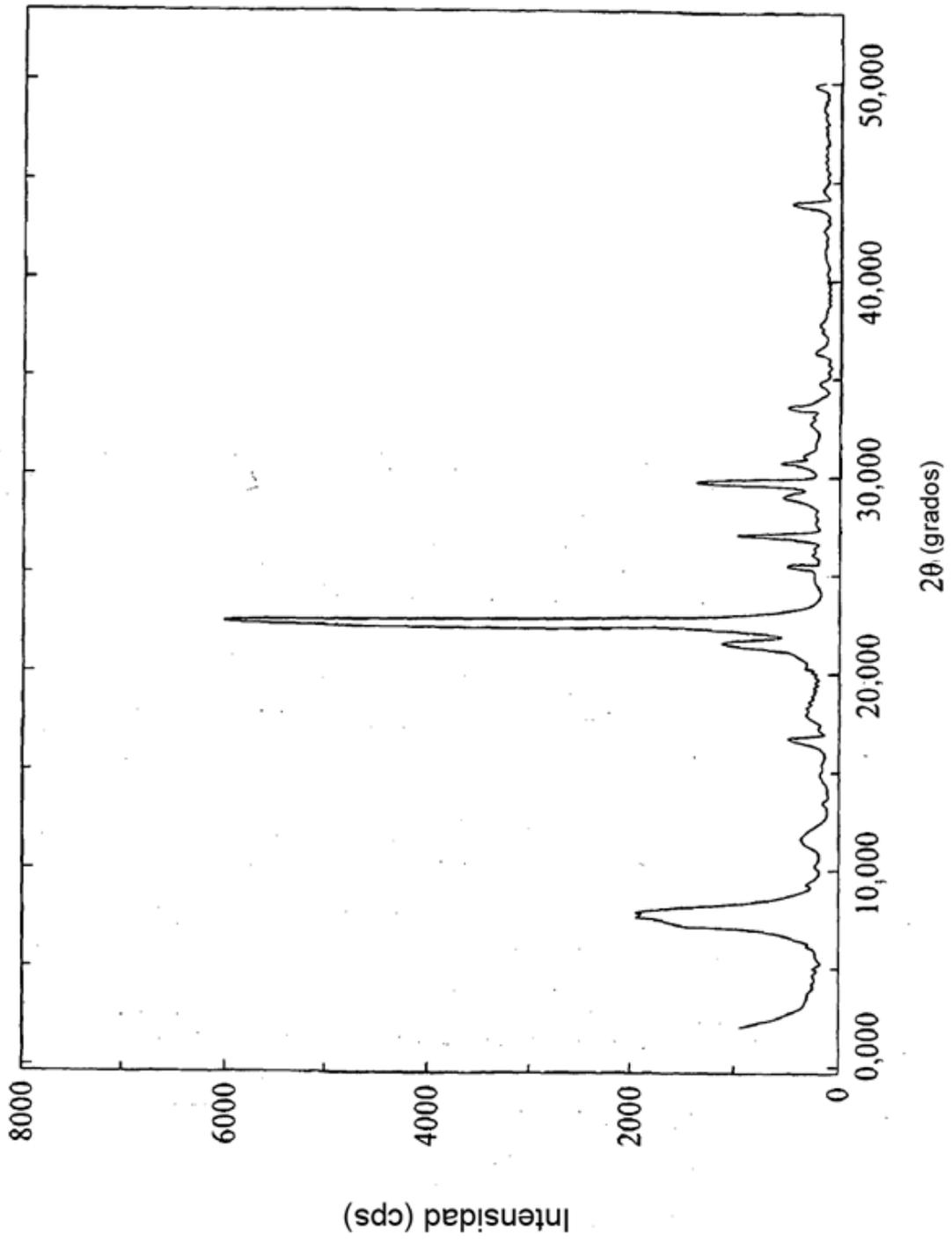
1. Método para sintetizar una zeolita beta completamente de sílice que tiene un tamaño de cristal promedio menor de 5  $\mu\text{m}$ , caracterizado porque el método comprende las etapas siguientes:
- 5 (a) formar una mezcla de reacción a una temperatura de 30 a 90°C, comprendiendo la mezcla de reacción una fuente de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), una fuente de iones fluoruro ( $\text{F}^-$ ), una fuente de cationes tetraetilamonio ( $\text{TEA}^+$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), teniendo la mezcla de reacción una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$
- $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,33 \text{ a } 3,0$
- 10  $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,3 \text{ a } 1,0$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = \text{de } 1,5 \text{ a } 6,0$
- $\text{F}^-/\text{TEA}^+ = \text{de } 1,1 \text{ a } 3,0$
- (b) cristalizar la mezcla de reacción a una temperatura de 100 a 190°C con agitación a una velocidad de 0 a 800 rpm durante de 1 a 4,5 días; y
- 15 (c) recuperar los cristales de la zeolita beta completamente de sílice,
- en el que el pH de la mezcla antes de la cristalización está en el intervalo de desde 6 hasta 9, y el pH de la mezcla tras finalizar la cristalización está en el intervalo de desde 6 hasta 8.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a), la mezcla de reacción se forma a una temperatura de 40 a 80°C.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a), la mezcla de reacción tiene una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$
- $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,55 \text{ a } 3,0$
- $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,3 \text{ a } 0,5$
- 25  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = \text{de } 1,5 \text{ a } 6,0$
- $\text{F}^-/\text{TEA}^+ = \text{de } 1,1 \text{ a } 3,0.$
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a), la fuente de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), la fuente de iones fluoruro ( $\text{F}^-$ ) y el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en primer lugar se mezclan entre sí a temperatura ambiente, y luego se mezclan con la fuente de cationes tetraetilamonio ( $\text{TEA}^+$ ) a una temperatura de 40 a 80°C para formar la mezcla, teniendo la mezcla una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:
- 30  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$
- $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,44 \text{ a } 1,8$
- $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,4 \text{ a } 0,9$
- 35  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = \text{de } 1,5 \text{ a } 4,0$
- $\text{F}^-/\text{TEA}^+ = \text{de } 1,1 \text{ a } 2,0.$
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a), la fuente de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), la fuente de cationes tetraetilamonio ( $\text{TEA}^+$ ) y el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en primer lugar se mezclan entre sí a una temperatura de 40 a 80°C, y luego se mezclan con la fuente de iones fluoruro ( $\text{F}^-$ ) para formar la mezcla, teniendo la mezcla una composición expresada en términos de razones molares en los intervalos siguientes:
- 40  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$
- $\text{F}^-/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,55 \text{ a } 2,0$
- $\text{TEA}^+/\text{SiO}_2 = \text{de } 0,5 \text{ a } 1,0$

$H_2O/SiO_2 =$  de 2,0 a 4,0

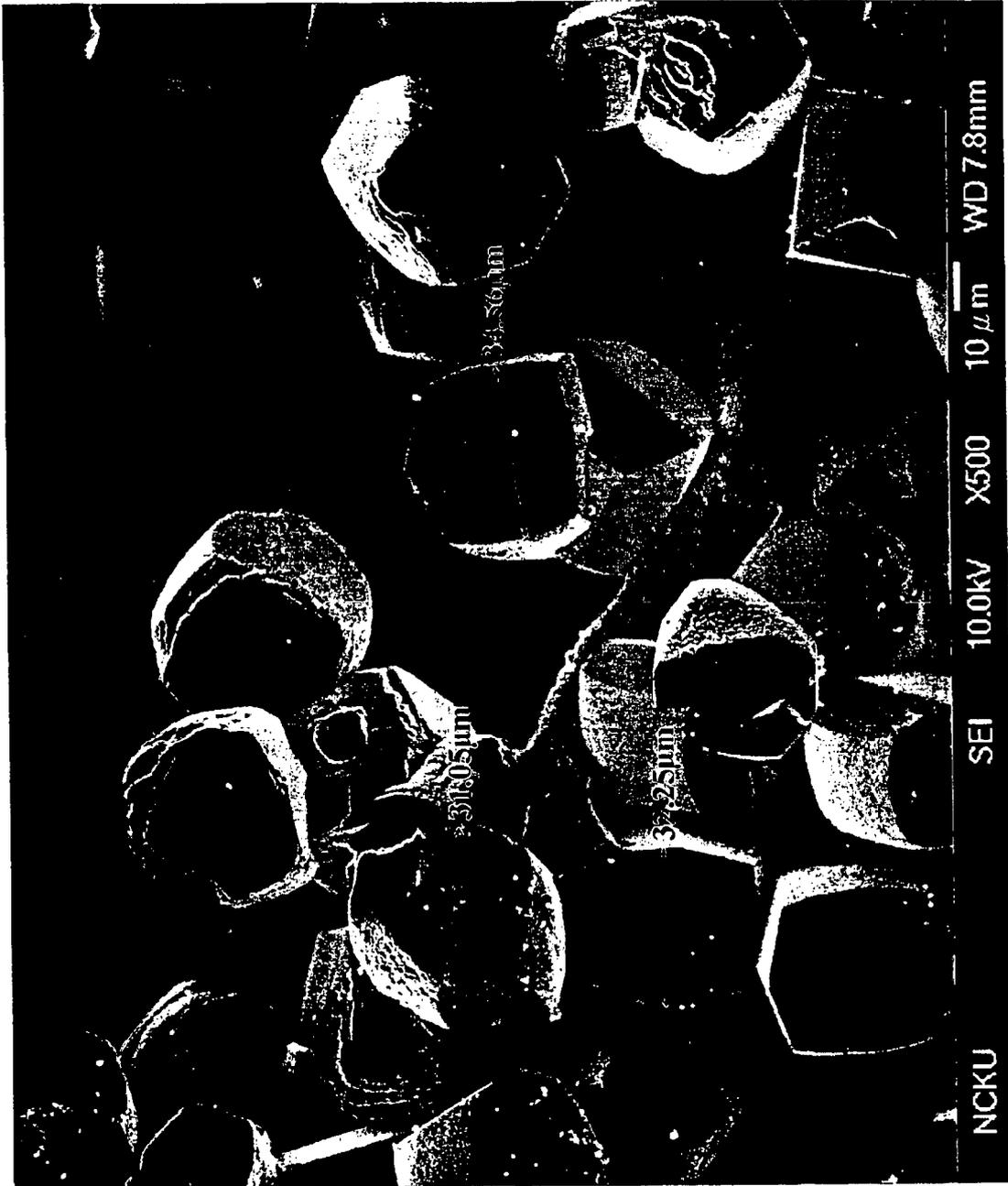
$F/TEA^+ =$  de 1,1 a 2,0.

- 5 6. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b), el mantenimiento de la mezcla de reacción en condiciones suficientes para formar cristales o la zeolita beta completamente de sílice incluye agitar a una velocidad de 300 a 600 rpm y a una temperatura que oscila entre 100 y 190°C.
7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el método comprende además la etapa de: calcinar los cristales de zeolita beta completamente de sílice tras la etapa (c).
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque la zeolita beta completamente de sílice se calcina en aire a de 350 a 900°C.
- 10 9. Método según la reivindicación 8, en el que, caracterizado porque cuando la zeolita beta completamente de sílice se sumerge en agua neutra tras la calcinación, el agua se vuelve ácida con un valor de pH menor de 4,0.
- 15 10. Método según la reivindicación 1, en el que caracterizado porque la fuente de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) se selecciona del grupo que consiste en ortosilicatos de tetraalquilo, sílice coloidal, sílice pirogénica, ácido silícico y sílice amorfa.
11. Método según la reivindicación 1, en el que caracterizado porque se añade un promotor de la cristalización a la mezcla de reacción de la etapa (a).
12. Método según la reivindicación 11, en el que caracterizado porque el promotor de la cristalización se selecciona del grupo que consiste en zeolita beta, zeolita mordenita y acetato de estaño (II) como simientes.

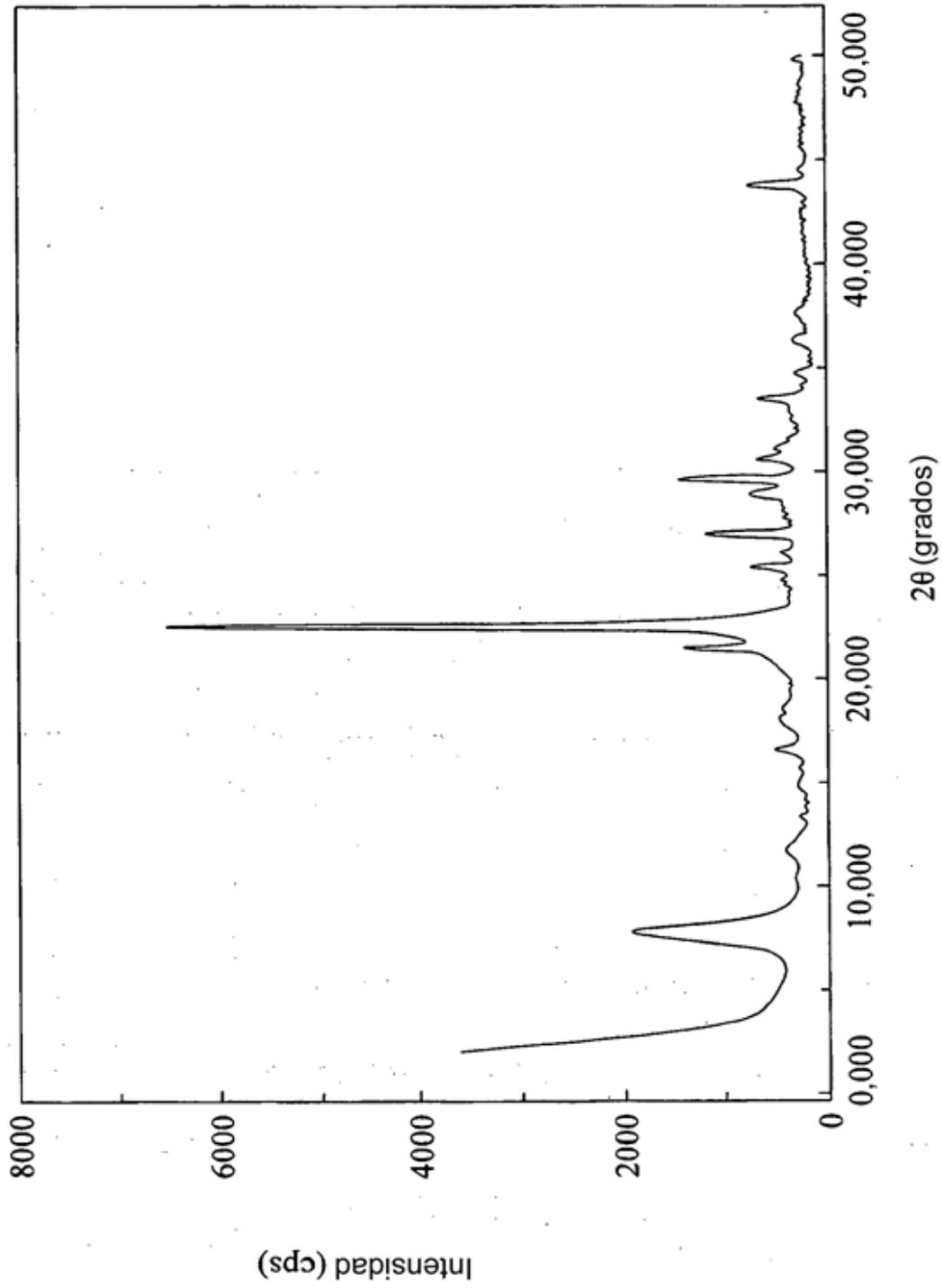
20



**FIG. 1**



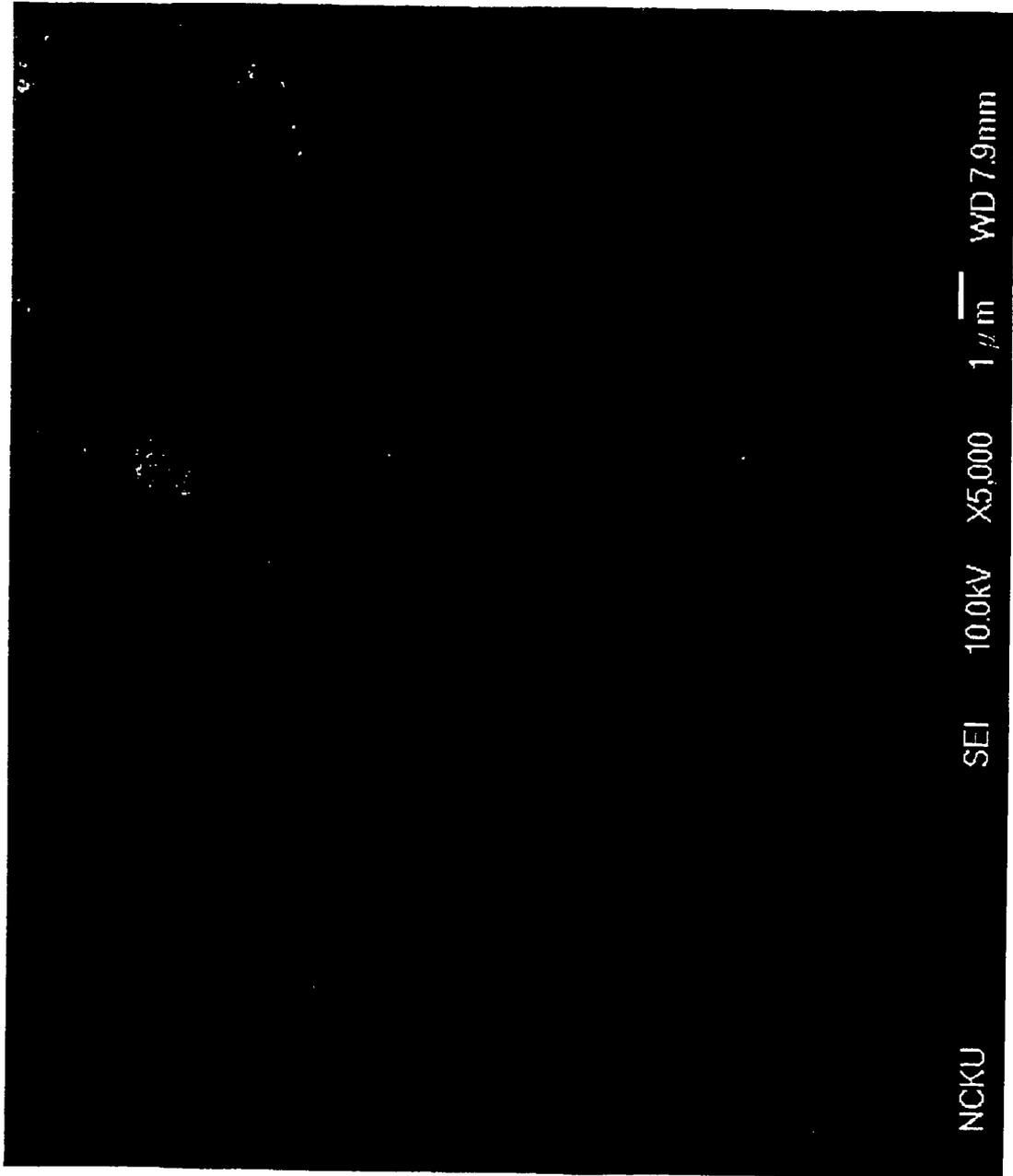
**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**