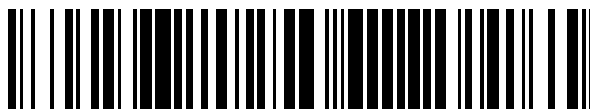


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 627**

51 Int. Cl.:

C01B 39/22 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 19/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2008** **PCT/FR2008/052315**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009** **WO2009081022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008** **E 08865114 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2244976**

54 Título: **Zeolita de tipo LSX de granulometría controlada**

30 Prioridad:

20.12.2007 FR 0760080

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

29.06.2017

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

BOUVIER, LUDIVINE;
NICOLAS, SERGE y
DURAND, GUY-HENRI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 627 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

Zeolita de tipo LSX de granulometría controlada

5 La presente invención se refiere a una zeolita de tipo faujasita X de bajo contenido de sílice, más precisamente una zeolita LSX (acrónimo inglés de "Low Silica X") de relación atómica Si/Al inferior o igual a 1,15, que presenta un grado de cristalinidad elevado y cuyos cristales presentan una distribución granulométrica unimodal estrecha. La presente invención también se refiere al procedimiento de preparación, y principalmente de fabricación industrial de dicha zeolita LSX.

10 Las faujasitas constituyen un grupo de especies minerales caracterizadas por su estructura topográfica cristalográfica, que están descritas principalmente en la obra de Donald W. Breck "Zeolite Molecular Sieves", ediciones John Wiley and Sons, 1974-p.92 y siguientes. La llamada regla de Lowenstein les impone un Si/Al superior o al menos igual a 1.

Se tiene la costumbre de distinguir:

- las faujasitas X con Si/Al < 1,5, y
- las faujasitas Y con Si/Al > 1,5.

15 Las faujasitas X clásicas tienen una relación Si/Al $\geq 1,2$. Las faujasitas LSX (acrónimo inglés de Low Silica X) o faujasitas de bajo contenido de sílice son especies zeolíticas de tipo X de relación atómica Si/Al inferior o igual a 1,15, preferentemente igual a $1 \pm 0,05$ (los valores inferiores a la unidad indican las incertidumbres analíticas en la medida de esta relación y los valores superiores, bien la misma incertidumbre analítica, o bien una desviación tolerable de pureza del producto). Esta definición se aplica en el marco de la presente invención.

20 Las características físicas de las faujasitas (capacidad de intercambio, adsorción de nitrógeno, etc.) evolucionan en función de la relación Si/Al. Las faujasitas de tipo LSX presentan un interés muy particular debido al hecho de que, entre todas las faujasitas posibles, son las que poseen el máximo posible de iones aluminio tetraédricos por malla cristalina y por lo tanto disponen potencialmente del mayor número de sitios de adsorción para moléculas muy variadas como CO₂, N₂, etc.

25 De forma muy general, las zeolitas, principalmente las zeolitas tipo X y tipo LSX, se preparan actualmente mediante:

- mezcla de una disolución de aluminato(s) alcalino(s) y de una disolución de silicato(s) a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y una temperatura inferior a su temperatura de ebullición;
- gelificación de la mezcla resultante;
- luego maduración del gel en el transcurso de la que aparecen gérmenes precursores,
- 30 - seguida de la cristalización que es una fase de crecimiento de cristales a partir de gérmenes.

La composición del gel obtenido a partir de la mezcla de aluminato(s)/silicato(s) es un parámetro importante en la síntesis de zeolita. Así, la técnica anterior es rica en ejemplos que muestran que variaciones pequeñas de la composición del gel de síntesis o de las condiciones de cristalización pueden conducir a zeolitas de naturalezas muy diferentes y/o incluso compuestos amorfos.

35 Otro factor que influye en el crecimiento de los cristales es la agitación (o la no agitación) del medio de síntesis independientemente de la composición de la disolución o del gel de cristalización.

Por otra parte, en la mayoría de los procedimientos de preparación descritos para la obtención de un gran número de zeolitas, el experto en la técnica desaconseja insistentemente el empleo de agitadores tanto en el transcurso de la etapa de maduración (nucleación de los cristales) como en el transcurso de la etapa de cristalización de la zeolita.

40 Por lo tanto, hay dos imperativos *a priori* contradictorios: uno es agitar para favorecer los intercambios de materia y de calor y evitar la síntesis de los cristales en formación; el otro es por el contrario no agitar (síntesis estática), para evitar la desestabilización del sistema y la aparición de fases no deseadas.

45 Por ejemplo, D.E.W. Vaughan (*Chem. Engin. Progress*, 84(2), (1988), 25-31), muestra que según la composición de la disolución o del gel de cristalización, se puede ver aparecer, bien una mezcla de faujasita y de gmelinita en medio estático, o bien zeolita P en medio agitado por medio de un agitador de ancla. En este caso, el alto índice de cizallamiento generado por el agitador de ancla, localizado solamente en una parte del medio de síntesis, modifica considerablemente el proceso de germinación y de crecimiento de los cristales de zeolitas y su naturaleza misma si la composición inicial del gel es la misma que durante esta misma síntesis realizada sin agitación (en condiciones estáticas).

R.M. Barrer (*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, en *Academic Press*, (1982), Capítulo 4, punto 5.6, pp. 170-171), observa para zeolitas que normalmente se preparan en medio agitado, tales como las faujasitas, un descenso de la cristalinidad cuando se aumenta la velocidad del agitador y por lo tanto el cizallamiento local.

5 Por las razones mencionadas anteriormente, se han realizado numerosas síntesis de zeolitas en condiciones estáticas, es decir sin agitación, o con una velocidad de agitación pequeña con el fin de favorecer el crecimiento lento de los cristales, así como la aparición y la estabilización de fases zeolíticas, poco estables, desde el punto de vista termodinámico.

10 Además, es bien sabido por los fabricantes de zeolitas que la extrapolación de ciertas síntesis de la escala de laboratorio a la escala industrial es difícil incluso imposible desde un punto de vista económico ya que a menudo conduce a rendimientos bajos de zeolitas y grados de cristalinidad mucho más bajos que los que se obtienen generalmente a nivel de laboratorio (D.W. Breck, *Zeolites Molecular Sieves*, *John Wiley and Sons*, (1974), 727-731). La industrialización de estas síntesis exige por lo tanto una modificación importante de las condiciones de operación antes de poder obtener zeolitas de buena cristalinidad y en condiciones económicas satisfactorias.

15 Por otra parte es sabido (G.H. Kühn, *Zeolites*, 7, (1987), 451-457) que las dificultades de síntesis de las faujasitas aumentan cuando su relación atómica Si/Al disminuye, y que los métodos tradicionales fracasan en la preparación a gran escala de las faujasitas de tipo LSX. En particular, a partir de un medio puramente sódico, se obtiene una mezcla de zeolita NaA (generalmente mayoritaria) y de zeolita NaX, y por lo tanto es necesario introducir una cierta cantidad de iones potasio para sintetizar la estructura faujasita LSX; en este caso, ésta se obtiene para relaciones Na/Na+K en el gel de síntesis comprendida generalmente entre 0,7 y 0,8.

20 La síntesis de faujasitas LSX se ha descrito por ejemplo en los documentos FR 2.357.482, GB 1.580.928 o por G.H. Kühn (*Zeolites*, 7 (1987), 451-457): una mezcla que contiene hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, aluminato y silicato de sodio se cristaliza sin agitación a una temperatura inferior a 50°C, o se madura sin agitación a una temperatura inferior a 50°C y luego se cristaliza también sin agitación a una temperatura de 60°C a 100°C. Para obtener zeolitas LSX de buena cristalinidad (normalmente superior o igual a 90%), la duración global de la síntesis es del orden de 50 horas para una síntesis de tipo industrial llevada a cabo en un reactor de 3 m³, lo que no es satisfactorio en el plano de la rentabilidad industrial.

25 La patente US 4.859.217 describe un método en el que una mezcla que contiene hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y alúmina se mezcla con una segunda disolución que contiene silicato de sodio. Esta mezcla se deja gelificar a baja temperatura (4-12°C), luego se madura a 36°C y a continuación se cristaliza por elevación de temperatura a 70°C. En esta patente, la etapa de maduración dura de 2 a 3 días y la etapa de cristalización 16 horas, lo que, una vez más, no es extrapolable industrialmente.

30 El documento EP-A-0.818.418 describe un procedimiento de fabricación de faujasitas LSX en el que las etapas de maduración y de cristalización tienen lugar con agitación utilizando como medio de agitación un tornillo de Arquímedes, dispositivo bien conocido por el experto en la técnica, descrito por ejemplo en la obra "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", VCH, (1988), volumen B2. p. 25-5 sqq. En el ejemplo 2, las zeolitas LSX obtenidas a escala industrial con agitación (índice de cizallamiento: 25 s⁻¹), con una etapa de maduración a 50°C durante 20 horas, y una etapa de cristalización a 90°C durante 4 horas. Las zeolitas obtenidas presentan una excelente cristalinidad (igual incluso superior al 97%) y el tamaño de los cristales (diámetro medio medido por MEB) es de 6 µm.

40 El documento EP-B1-0.922.673 describe un procedimiento de síntesis de zeolitas LSX en el que la etapa de maduración a una temperatura que va de 0°C a 60°C tiene lugar con agitación con adición de una zeolita, preferentemente de tipo A o de tipo faujasita, durante la etapa de maduración. Las faujasitas LSX obtenidas presentan un reparto granulométrico bimodal con una primera población de partículas que tienen una granulometría que va de 1 µm a 8 µm, y otra población de partículas que tiene una granulometría que va de 5 µm a 15 µm.

45 El documento EP-B1-0.960.854 describe un procedimiento de síntesis de zeolitas LSX en el que la etapa de maduración a una temperatura que va de 0°C a 60°C tiene lugar con agitación y con adición, después de gelificación y/o durante la etapa de maduración, de 0,3% hasta 10% de una disolución de composición 10-20 Na₂O; Al₂O₃; 5-20 SiO₂; 100-250 H₂O, previamente madurada, a una temperatura que va de 10°C a 60°C, con una duración que va de 10 minutos a 3 horas. Se ha descrito que las faujasitas LSX se obtienen con una granulometría principal, lo que deja entender la presencia de otra(s) población(es) que presentan granulometrías diferentes.

50 Los presentes inventores han investigado ahora la obtención de zeolitas LSX que presentan propiedades de cristalinidad y de granulometría controladas, así como el procedimiento de preparación, principalmente adaptado a una producción industrial, que permita acceder a estas zeolitas. Así, la presente invención tiene como objetivo zeolitas que presentan propiedades de cristalinidad y de granulometría controladas, así como un procedimiento de síntesis de zeolitas LSX que permitan mejorar el modo de formación y la calidad de los cristales de dichas zeolitas.

55 Así, según un primer aspecto, la invención propone una zeolita LSX de relación atómica Si/Al inferior o igual a 1,15, preferentemente igual a 1±0,05, en forma de cristales individualizados en los que:

- la distribución granulométrica determinada por recuento MEB es unimodal, de ancho de pico (2σ) inferior a 8, preferentemente inferior a 6, más preferentemente todavía inferior a 4, de forma muy preferida inferior a 2; y

5 - el diámetro medio en número (d_{50}) medido por microscopía electrónica de barrido es superior a $0,1\ \mu\text{m}$ e inferior a $10\ \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $4\ \mu\text{m}$, preferentemente todavía inferior a $3\ \mu\text{m}$.

10 Por distribución "unimodal", se entiende una distribución que no sea significativamente diferente de la distribución log-normal de riesgo 1%, distribución log-normal aplicada a los resultados estadísticos resultantes del ensayo del χ^2 (Ji^2) (programa informático utilizado "Statistica" de la compañía StatSoft France). Más específicamente, por distribución no significativamente diferente de la distribución log-normal de riesgo 1%, se entiende que el riesgo "p" del ensayo del Ji^2 es superior o igual a 1%, preferentemente superior o igual al 5%, preferentemente todavía superior o igual al 8%.

Las zeolitas de la invención presentan una granulometría unimodal estrecha, lo que asegura una homogeneidad de tamaño de los cristales y por consiguiente de las características óptimas, ya que están controladas.

15 La zeolita de la presente invención presenta además un grado de cristalinidad superior al 88%, ventajosamente superior al 90%, preferentemente superior al 93% y de forma todavía más preferida superior al 95%.

20 En las presentes descripción y reivindicaciones, la distribución granulométrica se determina por análisis de mapas MEB (microscopía electrónica de barrido). El proceso de análisis de imágenes que permite determinar la distribución del tamaño de los cristales consiste en un recuento visual del conjunto de los cristales que aparecen en un mapa MEB que contiene al menos 100 cristales. El tamaño considerado para cada cristal es el de la sección más grande de dicho cristal considerado.

La operación de recuento se efectúa en al menos 2 mapas, siendo la distribución granulométrica resultante la media de las distribuciones granulométricas observadas en cada uno de los clichés. El ancho del pico y el diámetro medio en número se calculan según métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica, aplicando las reglas estadísticas de distribución gaussiana.

25 En cuanto al grado de cristalinidad, se determina mediante la medida del volumen de Dubinin, que es una estimación del volumen microporoso medido por adsorción de nitrógeno a 77 K, asociado a una faujasita de volumen de Dubinin igual a $0,325\ \text{cm}^3/\text{g}$, tomada como referencia al 100% de cristalinidad.

30 El volumen de Dubinin descrito anteriormente se calcula según la relación de Dubinin-Radushkevich, tal como se describe por Lowell et coll. (*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, capítulo 9, "Micropore Analysis", páginas 143-145), y reproducida a continuación:

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{P}{P_0} \right)^2$$

que relaciona el volumen V de nitrógeno adsorbido en el material adsorbente a la presión relativa P/P_0 . El volumen de Dubinin es el volumen V_0 , volumen máximo de vapor de nitrógeno que se puede condensar en los microporos del material adsorbente. Se expresa en cm^3 de vapor (nitrógeno) (en condiciones normales) por gramo de adsorbente.

35 Previamente a la medida, la muestra se trata antes con 500°C durante 12 horas a vacío ($P < 5 \cdot 10^{-6}$ torr (es decir $6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa). A continuación, la medida se efectúa en un aparato de tipo ASAP 2010 M de Micromeritics. El gas adsorbato utilizado es el nitrógeno. El trazado de la isoterma se realiza mediante una tabla de presión de al menos 35 puntos entre 0,01 y 1 P/P_0 . En un diagrama se lleva el valor de $\log V$ en función de $(\log(P/P_0))^2$. El volumen de Dubinin se obtiene a partir de la ordenada en el origen de la recta de regresión lineal de los puntos cuyo $(\log(P/P_0))^2$ está comprendido entre 1 y 2 (o sea $0,039 < P/P_0 < 0,1$). La incertidumbre de medida es de $\pm 0,003$.

40 Según otro aspecto, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de zeolita LSX, permitiendo dicho procedimiento estabilizar más fácilmente ciertas fases zeolíticas muy inestables, incluido cuando la reacción se lleva a cabo en estática (es decir en medio no agitado), mejorar los rendimientos cuantitativos de síntesis, y garantizar un grado de cristalinidad elevado de las zeolitas. Además, el procedimiento de la invención permite controlar eficazmente la distribución granulométrica de los cristales de LSX. Además, el procedimiento previsto es fácilmente extrapolable a escala industrial.

45 De esta forma, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de una zeolita LSX, de relación atómica Si/Al inferior o igual a 1,15, preferentemente igual a $1 \pm 0,05$, y cuya distribución granulométrica es unimodal y comprendida entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$, preferentemente entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $4\ \mu\text{m}$, preferentemente todavía entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $3\ \mu\text{m}$, por maduración con agitación, y cristalización, eventualmente con agitación, de un gel cuya composición molar responde a las siguientes condiciones:

- relación $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ de 0,75 a 1, preferentemente de 0,75 a 0,8;

- relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 a 85, preferentemente de 65 a 80, y preferentemente todavía de 70 a 80;
- relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,8 a 2,2;
- relación $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8 a 6, y preferentemente de 5 a 5,5.

5 El procedimiento según la invención permite obtener cristales de zeolita de tipo faujasita LSX de forma homogénea bien definida, es decir sustancialmente exentos de aglomerados de forma no definida y cuya distribución granulométrica es unimodal de ancho de pico (2σ) inferior a 8, preferentemente inferior a 6, más preferentemente todavía inferior a 4, de forma muy preferida inferior a 2.

10 Según un modo de realización muy preferido, el 80% de los cristales de esta distribución granulométrica unimodal están comprendidos entre 1 μm y 4 μm , preferentemente entre 1 μm y 3 μm . La distribución granulométrica se determina por recuento MEB, tal como se ha indicado anteriormente.

15 Además, el procedimiento de la invención permite obtener rendimientos de cristalización cuantitativos, o al menos casi cuantitativos, en comparación con los rendimientos obtenidos con los procedimientos de síntesis conocidos por el experto en la técnica, se lleven a cabo en medio estático o agitado. Por otra parte, el procedimiento según la invención se puede extrapolar fácilmente a escala industrial, tal como se ha indicado anteriormente, y principalmente debido a las características descritas a continuación.

Así, el procedimiento de la presente invención se realiza en primer lugar una mezcla de una disolución acuosa de aluminato(s) alcalino(s), con una fuente de sílice, preferentemente sílice coloidal o una disolución de silicato(s) alcalino(s), y de hidróxido de sodio y de hidróxido de potasio, hasta la gelificación de la mezcla resultante.

20 Esta mezcla inicial se prepara según técnicas clásicas conocidas por el experto en la técnica, con las disoluciones de materias primas apropiadas conocidas en este campo, siempre que se respeten las relaciones molares indicadas anteriormente y que se recuerdan a continuación:

- relación $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ de 0,75 a 1, preferentemente de 0,75 a 0,8;
- relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 a 85, preferentemente de 65 a 80, y preferentemente todavía de 70 a 80;
- relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,8 a 2,2;
- relación $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8 a 6, y preferentemente de 5 a 5,5.

25 El orden de introducción de las diferentes materias primas importa poco: la disolución de aluminato(s) alcalino(s) se puede introducir en el reactor de síntesis y luego la fuente de sílice. Según una variante la fuente de sílice se introduce en el reactor, y luego se añade la disolución de aluminato(s) alcalino(s). Todavía según otra variante, la fuente de sílice y la disolución de aluminato(s) alcalino(s) se introducen simultáneamente en el reactor.

30 La disolución de hidróxido de potasio se puede introducir indiferentemente en la fuente de sílice o en la disolución de aluminato(s) alcalino(s), o bien a la vez en la fuente de sílice y en la disolución de aluminato(s) alcalino(s).

35 En un modo particular de realización, es posible introducir también en la mezcla inicial, una semilla. Cuando está presente, preferentemente se mezcla previamente con la disolución de aluminato(s) alcalino(s) y/o la fuente de sílice, antes de su introducción en el medio de reacción. Como variante, la semilla se puede introducir, en el medio de reacción en el transcurso de la gelificación y/o al principio de la etapa de maduración del gel.

La semilla se elige ventajosamente entre las semillas normalmente utilizadas en este campo, y por ejemplo entre las zeolitas, las arcillas y las disoluciones nucleantes a base de sílice y de alúmina, estén o no en forma de gel.

La semilla también se añade en cantidad comprendida entre 0,01% y 1,5% en peso, preferentemente entre 0,01% y 1% en peso en relación al peso de la mezcla inicial.

40 La mezcla de las diferentes materias primas indicadas anteriormente debe permitir una mezcla lo más homogénea posible, y con tal fin, es ventajoso utilizar mezcladores adaptados y conocidos en este campo, tales como por ejemplo una turbina defloculadora o tornillo de Arquímedes. Otro tipo de mezclador/agitador se puede utilizar para obtener un gel homogéneo.

45 Después de mezclar diferentes materias primas, eventualmente en presencia de una o varias semillas, se forma un gel (gelificación), participando entonces dicho gel en una etapa de maduración.

Según el procedimiento de la invención, la maduración se lleva a cabo con agitación, generalmente con fuerte agitación, con un índice de cizallamiento superior a 25 s^{-1} , preferentemente superior a 50 s^{-1} , preferentemente todavía superior a 100 s^{-1} , y de forma totalmente preferida superior a 125 s^{-1} .

Esta agitación se puede asegurar por cualquier medio conocido, entendiéndose que el índice de cizallamiento indicado anteriormente sea respetado. Según un modo de realización ventajoso, la agitación se proporciona con un agitador axial y/o radial, preferentemente elegido entre un agitador de hélice, agitador de palas, por ejemplo de tipo "impeller" o agitador de palas curvas, y anillo de Arquímedes. Preferentemente, la agitación se proporciona con un tornillo de Arquímedes, tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente EP-A-0.818.048.

Se observa que una agitación con un índice de cizallamiento superior a 25 s^{-1} , preferentemente superior a 50 s^{-1} , preferentemente todavía superior a 100 s^{-1} , y de forma muy preferente superior a 125 s^{-1} , permite una maduración óptima del gel, y la obtención de zeolita con las características deseadas. No hay límite superior al índice de cizallamiento recomendado, si no está impuesto por las características mecánicas del agitador utilizado.

La agitación durante la maduración permite principalmente paliar los inconvenientes que se encuentran normalmente durante las preparaciones clásicas de zeolitas, principalmente faujasitas X de bajo contenido de sílice, en particular cuando la etapa de maduración se efectúa en forma estática.

En efecto, en el transcurso de las síntesis en medio estático de zeolitas, las semillas aparecen de forma aleatoria en el medio de síntesis es decir en lugares imprevisibles y en momentos diferentes lo que conduce a distribuciones granulométricas de cristales anchas y poco reproducibles y a la presencia de varias fases cristalinas o amorfas intermedias.

La maduración del gel definido anteriormente generalmente se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 80°C , preferentemente entre 30°C y 70°C . Una temperatura inferior a 0°C puede ralentizar de forma no deseada la etapa de maduración, lo que podría impactar negativamente la rentabilidad. Una temperatura superior a 80°C se podría considerar, pero conduciría a costes de fabricación prohibitivos.

La maduración del gel se realiza de esta manera ventajosamente a una temperatura preferentemente comprendida entre 30°C y 70°C , con una duración comprendida entre 0,5 horas y 40 horas, preferentemente entre 5 horas y 30 horas, y de forma muy preferida entre 10 horas y 24 horas.

Después de esta etapa de maduración, el medio de reacción participa en una etapa de cristalización. Esta se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C , con una duración comprendida entre 0,5 horas y 10 horas, preferentemente entre 1 hora y 5 horas.

La cristalización se puede efectuar en forma estática o con agitación. Cuando la cristalización se lleva a cabo con agitación, ésta puede ser de cualquier tipo, y preferentemente con un índice de cizallamiento superior a 25 s^{-1} , preferentemente superior a 50 s^{-1} , preferentemente todavía superior a 100 s^{-1} , y de forma totalmente preferente superior a 125 s^{-1} . Por ejemplo, la agitación del medio de cristalización se lleva a cabo en las mismas condiciones de agitación (agitador, índice de cizallamiento) que las utilizadas en la etapa de maduración.

El procedimiento según la presente invención presenta la ventaja de reducir considerablemente la duración global del procedimiento de fabricación industrial, con maduraciones entre 0°C y 80°C , preferentemente entre 30°C y 70°C aproximadamente, desarrollándose con duraciones de 0,5 a 40 horas, y cristalizaciones a $50\text{-}100^{\circ}\text{C}$ durante 0,5 a 10 horas. Son posibles diferentes combinaciones de las variantes de las etapas de maduración y de cristalización definidas anteriormente, y todas estas variantes pertenecen a la presente invención.

Al término de la cristalización, la zeolita obtenida se recupera según las técnicas clásicas conocidas por el experto de la técnica, tales como filtración, lavado, secado, y otros ...

Contrariamente a los diversos procedimientos conocidos de la técnica anterior, el conjunto del procedimiento según la presente invención presenta como otra ventaja el poder llevarse a cabo a presión atmosférica y con duraciones, principalmente de cristalización, más pequeñas, permitiendo así la síntesis de zeolitas LSX de cristalinidad y de granulometría controladas.

La presente invención se describe ahora por medio de los ejemplos que siguen, que tienen como objetivo ilustrar ciertos modos de realización de la invención, sin limitar sin embargo el alcance de dicha invención, tal como se reivindica en las reivindicaciones anexas.

Ejemplo 1: Síntesis de zeolita LSX a escala de laboratorio

Etapas a): Preparación del gel

1) Disolución 1 de aluminato de sodio y de potasio:

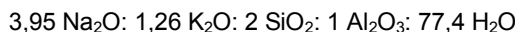
- Agua desmineralizada: 800 g
- Hidróxido de sodio (pureza 99%): 420 g
- Hidróxido de potasio (pureza en K_2O : 85%): 255 g

Esta disolución se lleva a 115°C y luego se añaden 240 g de hidróxido de aluminio.

2) Disolución 2 de silicato de sodio:

- Agua desmineralizada: 620 g
- Silicato de sodio: 710 g

5 En un reactor de 3 L, se mezclan las disoluciones 1 y 2 por medio de una turbina defloculadora a 2.000 vueltas/minuto durante 5 minutos para obtener un gel homogéneo. Esta composición corresponde a la siguiente estequiometría:



10 Después de la mezcla de los reactivos y gelificación, se madura a continuación el gel 18 horas a 50°C, y luego se efectúa la cristalización durante 4 horas a 95°C, realizándose la maduración y la cristalización en las mismas condiciones de agitación, condiciones que se han hecho variar, tal como se indica en la tabla siguiente. Como variante, la cristalización se efectúa en condiciones de agitación diferentes (índice de cizallamiento mayor o menor), incluso en modo estático (sin agitación, índice de cizallamiento nulo).

15 Los cristales obtenidos después de filtración, lavado y secado se identifican por difracción de rayos X como zeolita de tipo faujasita. El análisis químico del sólido da una relación Si/Al = 1,01.

Los resultados obtenidos (cf. Tabla 1) se expresan en valores de cristalinidad medidos por su volumen de Dubinin que es una estimación del volumen microporoso, medido por adsorción de nitrógeno a 77°K, en relación con una LSX tomada como referencia al 100% de cristalinidad, igual a 0,325 cm³/g (cálculo teórico).

Tabla 1

Modo de agitación	Velocidad de agitación vueltas/min	Índice de cizallamiento s ⁻¹	Volumen de Dubinin cm ³ /g	Cristalinidad
Estático	0	0	0,310	95%
<i>Impeller</i>	50	27	0,301	93%
	250	135	0,300	92%
Tornillo de Arquímedes	50	26	0,304	93,5%
	200	100	0,308	94,8%
	250	130	0,311	96%
	250*	130*	0,312	96,5%

20 * velocidad e índice de cizallamiento para la etapa de maduración, realizándose la etapa de cristalización en modo estático (sin agitación, índice de cizallamiento nulo).

Se constata que en condiciones idénticas de maduración y de cristalización, el paso de la síntesis del medio estático a un medio agitado por medio de un agitador de tipo "*impeller*" o tornillo de Arquímedes, no provoca pérdida real de cristalinidad.

25 La utilización del tornillo de Arquímedes como instrumento de mezcla permite obtener un polvo de muy buena cristalinidad (superior al 95%) incluso con un alto índice de cizallamiento.

El análisis del producto obtenido por microscopía electrónica de barrido (MEB) permite determinar la distribución granulométrica de los cristales y medir un diámetro medio en número. Los resultados se recogen en la siguiente tabla 2:

30

Tabla 2

Modo de agitación	Velocidad de agitación vueltas/min	Índice de cizallamiento s ⁻¹	Distribución granulométrica	P (%)	D ₅₀	2σ
Estática	0	0	Pseudogausiana 0,1 μm y 11 μm	0	5,6	11,6

Modo de agitación	Velocidad de agitación vueltas/min	Índice de cizallamiento s^{-1}	Distribución granulométrica	P (%)	D ₅₀	2 σ
<i>Impeller</i>	50	27	Unimodal	4	2,3	2,8
	250	135	Unimodal	15	1,3	1,2
Tornillo de Arquímedes	50	26	Unimodal	8	3,9	5,1
	200	100	Unimodal	45	2,6	2,8
	250	130	Unimodal	51	2,2	2,6
	250*	130*	Unimodal	42	2,4	2,8

* velocidad e índice de cizallamiento para la etapa de maduración, realizándose la etapa de cristalización en modo estático (sin agitación, índice de cizallamiento nulo).

Se constata que el paso de un medio estático durante la maduración y la cristalización a un medio agitado durante las mismas etapas permite obtener cristales de zeolita de distribución granulométrica gaussiana unimodal, más estrecha y de diámetro medio en número inferior a 4 μm , con índices de cizallamiento superiores a 25 s^{-1} .

Ejemplo 2: Síntesis por medio de una semilla tipo LSX

Se reproducen las condiciones del ejemplo 1 anterior, con la diferencia de que justo antes de la operación de mezcla en el reactor de 3 L, se añade a la disolución 1 de aluminato un porcentaje de polvo de LSX (porcentaje en peso de producto anhidro en relación a la masa total del gel de partida). La adición se realiza con agitación con diferentes índices de cizallamiento tal como se indica en la Tabla siguiente.

Se constata que la adición de un polvo de zeolita LSX como semilla en cantidad en peso inferior al 1% permite obtener una zeolita LSX de muy alta pureza, para índices de cizallamiento superiores a 25 s^{-1} .

Los resultados de cristalinidad y de distribución granulométrica se presentan en las siguientes Tablas 3 y 4:

Tabla 3

Modo de agitación	Índice de cizallamiento s^{-1}	% de semilla	Volumen de Dubinin cm^3/g	Cristalinidad
Tornillo de Arquímedes	26	0,25	0,312	96%
	130	0,25	0,311	96%
	130	1	0,295	90%

Tabla 4

Modo de agitación	Índice de cizallamiento s^{-1}	% de semilla	Distribución granulométrica	P (%)	D ₅₀	2 σ
Tornillo de Arquímedes	26	0,25	Unimodal	31	3,0	5
	130	0,25	Unimodal	64	2,8	4
	130	1	Unimodal	66	1,5	1,4

Ejemplo 3: Síntesis de zeolita LSX a escala industrial

Los reactivos se preparan como en el ejemplo 1, las cifras anteriormente expresadas en gramos se expresan en kilogramos. Se utiliza un reactor de 3 m^3 , provisto de un tornillo de Arquímedes.

El procedimiento de síntesis se lleva a cabo entonces en las mismas condiciones (índice de cizallamiento, temperatura, duración) que las presentadas en el ejemplo 1.

La zeolita obtenida presenta características completamente similares a las obtenidas en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Zeolita de tipo LSX de relación atómica Si/Al inferior o igual a 1,15, preferentemente igual a $1\pm 0,05$, en forma de cristales individualizados en los que:
 - 5 - la distribución granulométrica determinada por recuento MEB es unimodal, de ancho de pico (2σ) inferior a 8, preferentemente inferior a 6, preferentemente todavía inferior a 4, de forma muy preferida inferior a 2; y
 - el diámetro medio en número medido por microscopía electrónica de barrido es superior a $0,1\ \mu\text{m}$ e inferior a $10\ \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $4\ \mu\text{m}$, preferentemente todavía inferior a $3\ \mu\text{m}$.
2. Zeolita según la reivindicación 1, en la que el grado de cristalinidad es superior al 88%, preferentemente superior al 93% y de forma todavía más preferida superior al 95%.
- 10 3. Procedimiento de preparación de una zeolita de tipo LSX según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que los cristales presentan un diámetro medio en número medido por microscopía electrónica de barrido superior a $0,1\ \mu\text{m}$ e inferior a $10\ \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $4\ \mu\text{m}$, preferentemente todavía inferior a $3\ \mu\text{m}$, de relación atómica Si/Al inferior o igual a 1,15, preferentemente igual a $1\pm 0,05$, que comprende al menos una etapa de maduración con agitación, y una etapa de cristalización, eventualmente con agitación, de un gel cuya composición
- 15 molar responde a las siguientes condiciones:
 - relación $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ de 0,75 a 1, preferentemente de 0,75 a 0,8;
 - relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 a 85, preferentemente de 65 a 80, y preferentemente todavía de 70 a 80;
 - relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,8 a 2,2;
 - relación $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8 a 6, y preferentemente de 5 a 5,5
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3 de síntesis de zeolita LSX que presenta un grado de cristalinidad superior al 88%, preferentemente superior al 93% y de forma todavía más preferida superior al 95%.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el gel se madura con agitación con un índice de cizallamiento superior a $25\ \text{s}^{-1}$, preferentemente superior a $50\ \text{s}^{-1}$, preferentemente todavía superior a $100\ \text{s}^{-1}$, y de forma totalmente preferida superior a $125\ \text{s}^{-1}$.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la agitación se proporciona por medio de un agitador axial y/o radial, preferentemente elegido entre un agitador de hélice, *impeller* y tornillo de Arquímedes, preferentemente por medio de un tornillo de Arquímedes.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la maduración se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 80°C , preferentemente entre 30°C y 70°C .
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, que comprende las siguientes etapas:
 - a) mezclar una disolución de aluminato(s) alcalino(s) con una fuente de sílice, preferentemente una sílice coloidal o una disolución de silicato(s) alcalino(s), e hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, hasta la gelificación de la mezcla resultante,
 - 35 b) madurar dicho gel con agitación, a una temperatura comprendida entre 0°C y 80°C , preferentemente entre 30°C y 70°C , con una duración comprendida entre 0,5 horas y 40 horas, preferentemente entre 5 horas y 30 horas, y de forma más preferida entre 10 horas y 24 horas;
 - c) cristalizar, eventualmente con agitación, a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C , con una duración comprendida entre 0,5 horas y 10 horas, preferentemente entre 1 hora y 5 horas;
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la cristalización se lleva a cabo con agitación, preferentemente con un índice de cizallamiento superior a $25\ \text{s}^{-1}$, preferentemente superior a $50\ \text{s}^{-1}$, preferentemente todavía superior a $100\ \text{s}^{-1}$, y de forma totalmente preferida superior a $125\ \text{s}^{-1}$.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, en el que la cristalización se lleva a cabo en las mismas condiciones de agitación que las de maduración según la reivindicación 6.
- 45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que una semilla, en cantidad comprendida entre 0,01% y 1,5% en peso en relación al peso de la mezcla inicial, se añade, por partes o en su totalidad en una o varias de las etapas siguientes de dicho procedimiento:
 - en la mezcla de la etapa a);

- en el transcurso de la gelificación; y/o
- al principio de la maduración.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la semilla se elige entre las zeolitas, las arcillas y las disoluciones nucleantes a base de sílice y de alúmina.