

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 602**

51 Int. Cl.:

**C01B 39/02** (2006.01)

**B01J 29/06** (2006.01)

**B01J 29/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2001 E 01204929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 1216961**

54 Título: **Método para la separación de zeolitas**

30 Prioridad:

**21.12.2000 IT MI002772**

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

**22.09.2017**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (50.0%)  
Piazza Boldrini 1  
20097 San Donato Milanese, IT y  
Eni S.p.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CARATI, ANGELA;  
PAZZUCONI, GIANNINO;  
PEREGO, CARLO;  
CAPPELLAZZO, OSCAR y  
GIROTTI, GIANNI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 633 602 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para la separación de zeolitas

5 La presente invención se refiere a un método para procesar zeolitas sintéticas, es decir separar y recuperar cristales de zeolita, que también tienen dimensiones de menos de 50 nm (500 Angstrom), a partir de dispersiones sólido/líquido que las contienen. La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar catalizadores zeolíticos en forma de ácido o amoníaco y a un procedimiento para preparar catalizadores zeolíticos en forma ácida.

10 Las zeolitas se pueden utilizar como tamices moleculares y como catalizadores en el refinado y en la industria química y petroquímica. Se sabe que las prestaciones catalíticas de las zeolitas están correlacionadas con su estructura cristalina y su composición. Con los mismos parámetros, sin embargo, pueden obtenerse prestaciones muy diferentes, dependiendo de la morfología de la fase cristalina. La actividad de un catalizador zeolítico aumenta con una disminución de las dimensiones de los cristales: esto depende probablemente de factores difusores que influyen en la reactividad o favorecen la formación de productos pesados que causan incrustaciones, es decir, la obstrucción de los poros zeolíticos. El documento GB 1402981, por ejemplo, describe el aumento de la estabilidad de ZSM-5, caracterizada por cristalitas que tienen dimensiones de 0,005-0,1  $\mu\text{m}$ , en la transformación de hidrocarburos.

15 A.J.P.H. Van der Pol et al., en Appl. Catal. A 92 (1992) 113, correlacionan la dimensión cristalina de las zeolitas con la actividad catalítica, en la hidroxilación de fenol con TS-1. El documento EP 242960 describe que mediante el uso de silicatos metálicos con una estructura zeolítica, caracterizada por un área superficial exterior  $> 5 \text{ m}^2/\text{g}$  y cristalitas  $< 0,5 \mu\text{m}$ , se mejoran los rendimientos de  $\epsilon$ -caprolactama en el reordenamiento catalítico de Beckmann.

20 La formación de cristales con dimensiones variables puede obtenerse modulando adecuadamente la composición del gel de síntesis y las condiciones de tratamiento hidrotérmico (F. Di Renzo, Catalysis Today, 41 (1998) 37). La producción de zeolitas con cristales de pequeñas dimensiones se obtiene generalmente con métodos sintéticos que tienden a favorecer el proceso de nucleación con respecto al crecimiento de cristales.

25 Sin embargo, la fase zeolítica no puede utilizarse como tal, como catalizador. Si, por un lado, las pequeñas dimensiones de los cristalitas de zeolita favorecen la difusión intrapartícula de los reactivos y productos de reacción y permiten obtener buenas prestaciones catalíticas, por el contrario, dimensiones similares no son compatibles con soluciones para reactores industriales normales. Para superar este problema, las zeolitas se unen con aglutinantes adecuados, seleccionados entre óxidos y sus mezclas (por ejemplo alúmina, sílice-alúmina, sílice) o arcillas. Los métodos de preparación de zeolitas unidas deben ser tales que no provoquen bloqueo de las cavidades zeolíticas, lo que obviamente resultaría en una disminución de la actividad catalítica.

30 La posibilidad de simplificar la preparación global del catalizador formado por la fase activa y el aglutinante se describe por ejemplo en el documento EP 906784 y el documento MI 99 0024538 para la preparación de catalizadores en esferas para aplicaciones en reactores de lecho fluidizado o en suspensión. En los procedimientos descritos, se evita la fase de separación de la zeolita.

35 En otros casos, sobre todo cuando es necesario un tratamiento adicional sobre la fase zeolítica en forma de polvo, como, por ejemplo, cuando la zeolita se debe utilizar en forma extruida en un reactor de lecho fijo, la separación de la fase zeolítica del licor madre o agua de lavado o posible agua de intercambio iónico durante el procesamiento o preparación de un catalizador, no se puede evitar.

40 La separación de la zeolita es, desde un punto de vista industrial, un problema, especialmente cuando se trabaja con una zeolita de cristales "pequeños" (aglomerados submicrónicos, principalmente de 50 a 500 nm (500 a 5000 Angstrom), cristales de 10-50 nm (100-500 Angstrom), que no se puede separar del medio de síntesis con las técnicas habituales. Existen numerosos parámetros principales que pueden hacer crítica la separación de la fase cristalina. Se pueden citar, por ejemplo, la dimensión intrínseca de los cristales y/o aglomerados, su homogeneidad dimensional, la presencia de sílice en estado coloidal en el licor madre, como resultado de un rendimiento de cristalización inferior al 100% con respecto a  $\text{SiO}_2$ .

45 Las zeolitas con cristales grandes se pueden separar de una fase líquida por filtración en tiempos razonables (por ejemplo, el umbral de filtración declarado para filtros de presión, que depende de las telas usadas, puede variar de 5 a 300  $\mu\text{m}$ ), mientras que esto no siempre es posible para una zeolita con cristales pequeños, ya sea porque el sólido se aglomera en el filtro, retardando excesivamente el paso del líquido a través del panel formado por el mismo, o porque pasa a través del filtro sin ser retenido.

50 En estos casos, la separación sólido-líquido puede obtenerse mediante centrifugación, pero este método es largo y costoso. Además, aunque el panel sólido separado de la centrífuga es aparentemente compacto, proporciona marcados fenómenos tixotrópicos. Esto significa que el sólido, cuando se manipula, adquiere las características de un líquido, con todos los inconvenientes que conlleva.

55

Existen también métodos basados en microfiltración que utilizan cartuchos de membrana, tales como los descritos por ejemplo en el documento WO93/06917. En todos los casos, estos métodos requieren el uso de equipos específicos para el propósito.

5 La solicitud de patente alemana DE 100 59 520 A1 describe un método para separar cristales de zeolita de soluciones o suspensiones acuosas mediante sedimentación, centrifugación o filtración, caracterizado por la adición a la fase líquida de una sal soluble en agua de manera que los cristales de zeolita se aglomeran dando partículas sólidas más grandes.

10 La Patente Europea EP 0 893 158 describe un método para separar cristales de Ti-silicalita de una suspensión madre acuosa que comprende las etapas de tratar la suspensión con un ácido tal como ácido acético o ácido nítrico y un material de cristalización que puede ser arcilla,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  o mezclas de los mismos, y la filtración de los cristales para aislarlos.

15 Se ha encontrado ahora un procedimiento simple, rápido y barato para efectuar separaciones sólido-líquido también en el caso de zeolitas de cristales pequeños. Con este nuevo método, los cristales de zeolita, también con dimensiones inferiores a 50 nm (500 Angstrom), pueden aislarse por medio de una simple decantación o filtración que puede llevarse a cabo en tiempos muy rápidos.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para separar y recuperar cristales de zeolita de entornos acuosos que los contienen en suspensión, que comprende:

20 (a) tratar esta suspensión con un ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, en el que el ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como un aglutinante, y donde el precursor se selecciona entre  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $Al(CH_3COO)_3$ ;

(b) someter la mezcla resultante a filtración o decantación para aislar los cristales en una mezcla con el óxido.

25 En particular, este procedimiento se puede aplicar a cristales de zeolita en suspensión en el licor madre de cristalización y, por modificación de la composición de la mezcla, permite separar la fase zeolítica del licor madre por filtración o decantación.

Un aspecto particular de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para recuperar cristales de zeolita en suspensión en el licor madre de cristalización que contiene reactivos de preparación de zeolita que no se han transformado en fase cristalina durante el tratamiento hidrotérmico de síntesis, que comprende:

30 (a) tratar esta suspensión con un ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, en el que el ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como un aglutinante y donde el precursor se selecciona entre  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $Al(CH_3COO)_3$ ;

35 (b) someter la mezcla resultante a filtración o decantación para aislar los cristales de zeolita, en una mezcla con óxidos derivados de los reactivos de preparación y el precursor.

Para el procedimiento de la presente invención, se pueden usar ácidos orgánicos o inorgánicos, de tipo Broensted o Lewis. Los ácidos adecuados que se pueden usar son ácido acético, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido propiónico y ácido oxálico. El pH de la etapa (a) oscila preferiblemente entre 3 y 6. Los ácidos se usan en disoluciones acuosas que tienen una concentración en el intervalo de 0,05 a 10 N.

40 Todas las zeolitas son adecuadas para ser separadas del licor madre de cristalización de acuerdo con el método de la presente invención. Por ejemplo, las zeolitas con poros pequeños que se pueden separar de acuerdo con el método de la presente invención son ANA, CHA, ERI, GIS, LEV, LTA, MTN, PHI, RHO, SOD; las zeolitas con poros medios pueden ser EUO, FER, MFI, MEL, MTT, TON, MFS, NES; las zeolitas con poros grandes pueden ser BEA, FAU, MTW, MOR, OFF, MAZ, LTL, GME, EMT; las zeolitas con poros extra-grandes pueden ser CFI y DON.

45 De acuerdo con la presente invención, la fase cristalina se separa en una mezcla con óxidos que se pueden usar como aglutinantes en el posterior tratamiento de extrusión.

Dichos óxidos pueden ser generados por los reactivos de la mezcla de reactivos de preparación de zeolita, no transformados en fase cristalina durante el tratamiento hidrotérmico de síntesis o, de nuevo, según la presente invención, son generados por precursores adecuadamente añadidos a la suspensión de cristalización.

50 En el primer caso, el método tiene la ventaja adicional de explotar cuantitativamente la sílice, alúmina y/o otras fuentes de óxido metálico utilizadas en la fase de preparación de la mezcla de reactivos.

5 En el tercer caso, se añaden precursores de sílice, sílice-alúmina, alúmina, tales como por ejemplo acetilacetato de aluminio, alquilaluminatos y/o alquilsilicatos a la suspensión de cristales de zeolita en el licor madre que, por adición del ácido según la presente invención, producen una rápida agregación de las fases coloidales formadas y la precipitación de los correspondientes óxidos. De acuerdo con la presente invención, el ácido en la etapa (a) se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente, por hidrólisis, tanto el ácido como un óxido adecuado para ser utilizado como aglutinante. Los precursores apropiados para este propósito son  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .

10 La cantidad de óxidos co-presentes con la zeolita, que se aíslan al final del proceso de separación de acuerdo con los aspectos particulares descritos anteriormente de la presente invención, puede variar de 1 a 50% en peso con respecto a la zeolita.

15 Después del tratamiento con ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8 y adición de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como aglutinante, se puede añadir agua desmineralizada a la mezcla, que se agita, se deja depositar y se separa el líquido sobrenadante. De esta manera, es posible efectuar separaciones sólido-líquido por decantación, utilizando un método simple y sin tener que recurrir a un equipo particular.

20 Otra ventaja del método descrito consiste en el hecho de que el tratamiento con ácido también permite un intercambio parcial de la zeolita en forma ácida, en un único paso. En esta fase, de hecho, se puede obtener una zeolita en forma parcialmente ácida, dejando un tiempo de contacto que es suficiente para efectuar el intercambio iónico entre el ion  $\text{H}^+$  y el metal alcalino o alcalino-térreo presente en la zeolita. La entidad del intercambio depende de la accesibilidad de los sitios de intercambio catiónico; por ejemplo para zeolitas con grandes poros, es al menos 30%.

Esto permite una reducción significativa de las operaciones unitarias requeridas para el procesamiento de zeolitas, procesamiento referido al lavado de una zeolita para purificarla del licor madre de cristalización y todas las operaciones posteriores para obtener catalizadores, tales como intercambios iónicos, por ejemplo.

25 Cuando se trabaja de acuerdo con la técnica conocida, el procesamiento de una zeolita para obtener su forma de ácido o amoníaco comprende las siguientes operaciones:

1. Separación de la fase cristalina sólida de la suspensión de cristalización por medio de filtración o centrifugación;
2. Lavado por re-dispersión en agua;
- 30 3. Separación de la zeolita mediante filtración o centrifugación;
4. Secado;
5. Calcinación para eliminar el agente orgánico que dirige la estructura (por ejemplo, ion alquilamonio cuaternario);
6. Intercambio en solución acuosa que contiene un ácido o una sal de amonio;
- 35 7. Separar la zeolita mediante filtración o centrifugación, acompañada de lavado para separar el exceso de ácido o sal de amonio y los correspondientes productos de intercambio;
8. Secado;
9. Calcinación para eliminar el ion amonio, cuando el intercambio se ha llevado a cabo con una sal de amonio y se requiere la forma ácida.

40 Las operaciones 6 y 7 se repiten normalmente en relación con el nivel de intercambio deseado. Para valores de metal alcalino residual inferiores a 150 ppm, se repiten normalmente al menos dos veces.

Operando de acuerdo con el método de la presente invención, la secuencia de operaciones de procesamiento para obtener la zeolita en forma de amoníaco o ácido se convierte en:

45 (a) tratamiento de una suspensión de cristales de zeolita en un licor madre de cristalización que los contiene con una solución acuosa de ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, donde el ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis, un ácido y un óxido para ser utilizado como un aglutinante y donde el precursor se selecciona de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ;

50 (b) someter la mezcla resultante a decantación o filtración para separar los cristales de zeolita en una mezcla con el óxido;

- (c) secado;
- (d) calcinación;
- (e) efectuar un intercambio iónico en una solución acuosa que contiene una sal de ácido o de amonio;
- (f) separar la zeolita mediante filtración o decantación y someterla a lavado;

- 5 (g) secado;
- (h) calcinación para eliminar el ion amonio, cuando el intercambio se ha llevado a cabo con una sal de amonio y se requiere la forma ácida.

Los cristales de zeolita separados en el punto (b) no requieren lavado adicional.

- 10 Gracias a la contribución de intercambio de la fase (a), las etapas (e) y (f) deben efectuarse sólo una vez para garantizar valores de metal alcalino o alcalinotérreo residuales inferiores a 150 ppm.

Quando se opera de acuerdo con el método de la presente invención, hay menos y más rápidas operaciones de separación a medida que el tratamiento ácido efectuado acelera tanto la filtración de los cristales de zeolita de la suspensión en el licor madre, como también las filtraciones posteriores después del lavado o el tratamiento de intercambio iónico.

- 15 En el caso particular en el que las zeolitas están en la forma ácida y tienen sistemas de poros grandes o poros extra-grandes tridimensionales, (tal como BEA, FAU, MOR, por ejemplo) el esquema de procesamiento es aún más simplificado, comprendiendo las siguientes etapas:

- 20 (a) tratamiento de una suspensión de cristales de zeolita en un licor madre de cristalización que los contiene con un ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, donde el ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como un aglutinante, y donde el precursor se selecciona entre  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ;

(b) someter la mezcla resultante a decantación o filtración para separar los cristales de zeolita en una mezcla con el óxido;

- 25 (c) intercambiar la zeolita con una solución acuosa que contiene una sal de ácido o de amonio (no es necesaria la fase de calcinación para eliminar el agente orgánico que dirige la estructura);

(d) separar la zeolita por filtración o decantación;

(e) secado;

- 30 (f) calcinación para eliminar el agente que dirige la estructura residual y el ion amonio, cuando el intercambio se ha llevado a cabo con una sal de amonio.

Los cristales de zeolita obtenidos de acuerdo con uno de los dos esquemas proporcionados anteriormente se pueden someter posteriormente a extrusión, después de la adición de un aglutinante adecuado, para obtener catalizadores que se pueden usar en reactores de lecho fijo.

En todos los casos considerados, la última fase de calcinación se puede efectuar antes o después de la extrusión.

- 35 Cuando en la etapa (a) de los esquemas anteriores, se ha añadido un óxido adecuado para ser utilizado como un aglutinante, o un precursor de dicho óxido o un precursor ácido y óxido, siendo el precursor ácido capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido que se va a usar como aglutinante, la mezcla resultante de la etapa (e) se puede alimentar directamente a la extrusora incluso sin la adición adicional de un aglutinante.

- 40 Además, cuando en la etapa (a), se obtiene la precipitación de los reactivos de preparación de zeolita no transformados en fase cristalina, la mezcla resultante de la etapa (e) se puede alimentar directamente a la extrusora incluso sin la adición adicional de un aglutinante.

#### **Ejemplo 1-Comparativo (Preparación de zeolita beta)**

- 45 Se añaden 4,4 kg de hidróxido de tetraetilamonio al 40% en peso, en disolución acuosa, a 2,4 kg de agua desmineralizada. Se añaden posteriormente 0,24 kg de aluminato sódico al 56% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con agitación continua hasta que se obtiene una disolución transparente. Se añaden 6,0 kg de sílice coloidal Ludox HS 40 al 40% de  $\text{SiO}_2$  a esta disolución. De este modo se obtiene una suspensión homogénea, que se carga en un autoclave de acero AISI 316 equipado con un agitador de ánclora. Se deja cristalizar el gel bajo condiciones hidrotérmicas a 180°C

durante 30 horas. El autoclave se enfría y la suspensión de cristales de zeolita en el licor madre se descarga para la siguiente etapa de procesamiento.

**Ejemplo 2-Comparativo**

5 Se trata 1 kg de la suspensión obtenida del ejemplo anterior con aproximadamente 300 g de ácido acético 3N. La adición del ácido se efectúa bajo agitación, subdividiendo el ácido en varias alícuotas y dejando unos minutos entre la adición de las diversas porciones. El pH es aproximadamente 5. En esta etapa, se obtiene una suspensión bastante densa a la que se añaden 7 litros de agua desmineralizada. Cuando se interrumpe la agitación, se puede observar que todo el sólido se deposita en pocos minutos, dejando un líquido sobrenadante transparente y se puede separar fácilmente por filtración.

10 El sólido así obtenido se analiza con la técnica XRD, y se comprueba que consiste en zeolita beta.

**Ejemplo 3-Comparativo**

15 Los cristales de zeolita beta aislados por filtración como se describe en el ejemplo 2, se re-dispersan en una disolución de agua desmineralizada y acetato de amonio, como se describe en la técnica conocida. La zeolita beta se deja, bajo agitación, en contacto con una de estas soluciones, a temperatura ambiente, durante aproximadamente 3 horas y después se envía toda la mezcla para la filtración sobre un filtro plano común con una tela filtrante, bajo presión de nitrógeno. El panel se lava con agua.

El panel húmedo obtenido consiste en zeolita beta en forma de amoníaco.

Para obtener la zeolita en forma ácida, el sólido se seca a 150 ° C y después se calcina a 550 ° C durante 5 horas en aire.

20 El análisis químico sobre la zeolita calcinada dio los siguientes resultados: Al 2,68%; Na 100 ppm; relación molar Al/Na 228.

**Ejemplo 4-Comparativo**

25 Los cristales de zeolita beta aislados como se describe en el ejemplo 2 se calcinan antes de ser intercambiados con una disolución de acetato de amonio, se filtran, se lavan y se recalcan como se describe en el ejemplo 3. En este caso, el análisis químico efectuado sobre la muestra zeolítica final en forma ácida dio los siguientes resultados: Al 2,57%; Na 106 ppm; relación molar Al/Na 206.

Al comparar los resultados de los ejemplos 3 y 4, se puede ver que es posible intercambiar el sodio con H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sin eliminar primero por calcinación el agente que dirige la estructura.

**Ejemplo-5 Comparativo**

30 Se procesa 1 kg de suspensión de zeolita en el licor madre obtenido en el ejemplo 1 de acuerdo con el procedimiento tradicional, es decir, mediante separación sólido-líquido efectuada por filtración.

La filtración resulta ser 5 veces más lenta que la filtración llevada a cabo en el ejemplo 2 después del tratamiento con ácido.

35 La zeolita se lava con agua desmineralizada hasta que el agua de lavado tiene un pH de 9. En este punto, se seca a 150°C y se calcina durante 5 horas en aire a 550°C. El sólido se somete después a intercambio doble con acetato de amonio en disolución acuosa (según el procedimiento de la técnica conocida), con separación por filtración y lavado con agua.

40 La muestra se seca después en un horno a 150°C y se calcina durante 5 horas a 550°C en aire. Se obtiene así zeolita beta en forma ácida. El análisis químico elemental en la última muestra dio los siguientes resultados: Al 2,51%; Na 98 ppm; relación molar Al/Na 218.

Al comparar los resultados obtenidos en los ejemplos 3, 4 de acuerdo con la invención y el ejemplo comparativo 5, en relación con la cantidad de sodio residual, se puede deducir que la calidad de las muestras obtenidas es equivalente, pero el procedimiento de la presente invención permite un funcionamiento más simple y más rápido, ya que, de hecho, hay menos pasos y los tiempos de filtración son más cortos.

45 **Ejemplo-6 Comparativo (Preparación de zeolita ZSM-12)**

Se añaden 185 g de hidróxido de tetraetilamonio al 40% en peso, en disolución acuosa, a 100 g de agua desmineralizada. Se añaden posteriormente 4 g de aluminato sódico al 56% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La solución límpida así obtenida se vierte, bajo agitación, en 500 g de sílice coloidal Ludox HS 40. Después de una breve agitación, se obtiene un gel transparente y homogéneo, que se vierte en un autoclave de acero AISI 316 equipado con un

agitador de áncora. El gel se deja cristalizar en condiciones hidrotérmicas a 160°C durante 60 horas. En este punto, el autoclave se enfría. La suspensión obtenida es homogénea con un aspecto lactescente.

**Ejemplo 7 (Comparativo)**

5 Se filtran 100 g de la suspensión del ejemplo 6. El sólido descargado se lava por re-dispersión en agua, se vuelve a centrifugar, se seca y se calcina a 550°C.

Mediante análisis de difracción de rayos X, se ve que el sólido obtenido consiste en ZSM-12 pura. Tras el análisis TEM la zeolita demuestra tener aglomerados esféricos cristalinos con dimensiones de 0,1-0,3 µm.

El análisis químico proporciona una relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 94 y Na/Al = 0,79. Los parámetros de tratamiento y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1.

10 **Ejemplo 8-Comparativo**

Se tratan 100 g de la suspensión de cristalización del ejemplo 6 con ácido acético, como se describe en el ejemplo 2, obteniéndose un pH de aproximadamente 5, y después se somete a filtración para separar el sólido que se seca y calcina posteriormente. La muestra obtenida se caracteriza por la siguiente composición molar: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 97 y Na/Al = 0,4, revelando así la eliminación de aproximadamente el 50% del sodio presente como contraión en la zeolita. Los parámetros de tratamiento y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1.

**Ejemplo 9**

Se repite el Ejemplo 8 utilizando nitrato de aluminio que por hidrólisis simultáneamente provoca la formación de aluminatos y ácido nítrico.

20 El ensayo se lleva a cabo utilizando una cantidad de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O igual a 27 g. Los parámetros de tratamiento y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1.

**Ejemplo 10**

Se repite el Ejemplo 9 con una cantidad de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O igual a 14 g.

25 La Tabla 1 siguiente resume los ensayos efectuados. Se indican los compuestos ácidos añadidos a la suspensión, junto con su pH final y el tiempo necesario para su filtración. El tiempo necesario para la filtración de la suspensión de cristalización obtenida en el ejemplo 6 y no sometido a tratamiento ácido de acuerdo con la presente invención, se proporciona como comparación.

TABLA 1

EJEMPLOS	Ácido	pH	Tiempo de filtración (min)	Sólido% *
7	-	12,1	30	100
8	CH <sub>3</sub> COOH	4,9	5	104
9	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,1	13	117
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,0	3	111
* Normalizado con respecto al sólido obtenido por centrifugación				

30 A partir de los resultados indicados en la tabla, es evidente que el ácido, o el precursor de ácido y óxido, añadido a la suspensión de cristales de zeolita en el licor madre de cristalización, favorece la separación sólido-líquido y permite la recuperación de los cristales por filtración en tiempos mucho más rápidos.

Este método es también extremadamente compatible con un proceso de formación posterior: permite, de hecho, que la sílice no reaccionada durante el procedimiento de cristalización de la zeolita (ejemplo 8) y la alúmina derivada de la hidrólisis del precursor ácido (ejemplos 9 y 10), sean explotados como aglutinantes.

35

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar y recuperar cristales de zeolita de entornos acuosos que los contienen en suspensión, que comprende:
- 5 (a) tratar esta suspensión con un ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, donde dicho ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como un aglutinante, y donde dicho precursor se selecciona entre  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ;
- (b) someter la mezcla resultante a filtración o decantación para aislar los cristales de zeolita en una mezcla con el óxido.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para recuperar cristales de zeolita en suspensión en el licor madre de cristalización que contiene reactivos de preparación de zeolita no transformados en fase cristalina durante el tratamiento hidrotérmico de síntesis, que comprende:
- 15 (a) tratar esta suspensión con un ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, donde dicho ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como un aglutinante, y donde dicho precursor se selecciona entre  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ;
- (b) someter la mezcla resultante a filtración o decantación para aislar los cristales de zeolita, en una mezcla con óxidos derivados de dichos reactivos de preparación y dicho precursor.
- 20 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el pH se encuentra en el intervalo de 3 a 6.
4. Un procedimiento para preparar catalizadores zeolíticos en forma de ácido o amoníaco que comprende:
- 25 (a) tratar una suspensión de cristales de zeolita en un licor madre de cristalización que los contiene, con una disolución acuosa de ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, donde dicho ácido se añade mediante un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido, como un óxido para ser utilizado como un aglutinante y donde dicho precursor se selecciona de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ;
- (b) someter la mezcla resultante a decantación o filtración para separar los cristales de zeolita en una mezcla con el óxido;
- (c) secar;
- 30 (d) calcinación;
- (e) efectuar un intercambio iónico en una disolución acuosa que contiene una sal de ácido o de amonio;
- (f) separar la zeolita mediante filtración o decantación y someterla a lavado;
- (g) secar;
- 35 (h) calcinación para eliminar el ion amonio, cuando el intercambio se ha llevado a cabo con una sal de amonio y se requiere la forma ácida.
5. Un procedimiento para preparar catalizadores zeolíticos en forma ácida, donde la zeolita tiene un sistema tridimensional de poros grandes o extra-grandes, que comprende las siguientes etapas:
- 40 (a) tratar una suspensión de cristales de zeolita en un licor madre de cristalización que los contiene con un ácido hasta un pH en el intervalo de 3 a 8, donde dicho ácido se añade por medio de un precursor capaz de generar simultáneamente por hidrólisis tanto un ácido como un óxido para ser utilizado como un aglutinante, y donde dicho precursor se selecciona entre  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ácido silícico, haluros de aluminio o silicio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ;
- (b) someter la mezcla resultante a decantación o filtración para separar los cristales de zeolita en una mezcla con el óxido;
- 45 (c) intercambiar la zeolita con una disolución acuosa que contiene una sal de amonio o ácido;
- (d) separar la zeolita por filtración o decantación;
- (e) secar;

(f) calcinación para eliminar el agente que dirige la estructura residual y el ion amonio, cuando el intercambio se ha llevado a cabo con una sal de amonio.

5 6. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, donde el licor madre de cristalización contiene reactivos de preparación de zeolita no transformados en fase cristalina durante el tratamiento hidrotérmico de síntesis.

7. Un procedimiento para preparar catalizadores zeolíticos en forma extruida, que comprende someter a extrusión los catalizadores zeolíticos obtenidos con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, opcionalmente en una mezcla con un aglutinante.