

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 366**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/40** (2006.01)

**C01B 39/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2014 PCT/SI2014/000042**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15009248**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2014 E 14815094 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 3021964**

54 Título: **Preparación de granulados de zeolita ZSM-5 libres de aglutinantes inorgánicos**

30 Prioridad:

**19.07.2013 SI 201300196**

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

**22.11.2017**

73 Titular/es:

**KEMIJSKI INSTITUT (50.0%)**

**Hajdrihova 19**

**1000 Ljubljana, SI y**

**SILKEM D.O.O. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FAKIN, THOMAZ;**

**RISTIC, ALENKA;**

**KAUCIC, VENCESLAV;**

**ZABUKOVEC LOGAR, NATASA;**

**GOZNIK, IVAN y**

**HORVAT, ANDREJ**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 643 366 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

Preparación de granulados de zeolita ZSM-5 libres de aglutinantes inorgánicos

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de granulados de zeolita ZSM-5 sin el uso de un aglutinante inorgánico inerte. El proceso describe la preparación del gel de aluminosilicato amorfo de sodio en polvo, usando menos de 5% de cristales semilla de zeolita ZSM-5, la formación de un granulado de aluminosilicato amorfo de sodio sin el uso del aglutinante inorgánico y finalmente, la cristalización hidrotérmica final de granulados de ZSM-5 cristalinos a partir de los granulados de aluminosilicato amorfo de sodio a 180°C.

10 La presente invención se relaciona con el campo de la tecnología química, específicamente tecnología química inorgánica. Esta invención suministra un proceso que comprende la cristalización hidrotérmica de granulados de zeolita ZSM-5 libres del aglutinante inorgánico inerte, a partir de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio, preparados a partir de aluminosilicato amorfo de sodio en polvo sin usar un agente orgánico que dirige la estructura. Los granulados de zeolita ZSM-5 altamente cristalina libres del aglutinante inorgánico fueron preparados mediante el proceso presentado, el cual es llevado a cabo a través de gránulos de aluminosilicato intermedio amorfo de sodio  
15 que contiene todos los componentes necesarios en las relaciones molares deseadas.

Base de la invención

20 Las zeolitas son materiales cristalinos de aluminosilicato de sodio con una estructura microporosa tridimensional, que contiene canales y/o cavidades con dimensiones de 0.3 a 1.2 nm. Pueden ser usadas como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos, debido a sus propiedades únicas, tales como cristalinidad, estabilidad térmica, elevada área superficial, estructura microporosa ordenada, la presencia de sitios ácidos catalíticamente activos, propiedades de intercambio iónico y la habilidad para la separación selectiva, dependiendo del tamaño de las moléculas. Las zeolitas en polvo son sintetizadas mediante cristalización hidrotérmica de geles amorfos, que comprenden los componentes de formación de estructura, agente de mineralización que dirige el proceso de disolución y condensación durante la cristalización, y agente orgánico que dirige la estructura (frecuentemente una amina orgánica o sales de amonio), el cual dirige la formación de un tipo específico de estructura de zeolita. La zeolita ZSM-5 es un representante de las zeolitas con elevado contenido de silicio. Es el catalizador ácido sólido más comúnmente usado, dado que cataliza más de 50 diferentes reacciones, por ejemplo, ruptura, formación de isómeros, formación de compuestos aromáticos e introducción de grupos alquilo. También se usa un tamiz molecular para la separación de moléculas de acuerdo con su tamaño y como un adsorbente de compuestos orgánicos volátiles (VOC's). La zeolita ZSM-5 cristalina es preparada típicamente mediante cristalización hidrotérmica del gel de aluminosilicato amorfo de sodio que contiene fuentes reactivas de silicio, aluminio, sodio y los cationes de agentes orgánicos que dirigen la estructura o patrones tales como sales de tetrapropilamonio. El uso de estos componentes permite la cristalización de zeolita ZSM-5 en polvo relativamente pura y altamente cristalina con algunas desventajas económicas y ecológicas. Los agentes orgánicos que dirigen la estructura son compuestos orgánicos relativamente costosos y tóxicos. Adicionalmente, después de la cristalización de zeolitas, los agentes orgánicos que dirigen la estructura son capturados en los canales y bloquean los poros. Es necesario retirarlos del interior de los cristales, para preparar material poroso para uso posterior. Usualmente el agente orgánico que dirige la estructura es retirado mediante calentamiento (por ejemplo calcinación) de la zeolita a elevadas temperaturas por encima de 500°C, lo cual añade costo adicional al proceso para la preparación de este material. Por ello, recientemente se han desarrollado procedimientos de síntesis para la preparación de zeolita ZSM-5 en polvo, sin agentes orgánicos que dirigen la estructura.

La compactación de zeolitas en polvo hasta extrudidos o granulados es necesaria con objeto de facilitar la aplicación de zeolitas en procesos catalíticos, de adsorción y separación, como se describe posteriormente. Los extrudidos o granulados pueden ser preparados por aglutinantes inorgánicos inertes o libres de aglutinante. Hasta ahora, la preparación de ZSM-5 granulada en presencia de agentes orgánicos que dirigen la estructura es conocida en la literatura. Así, Scheffler con colegas prepararon granos de ZSM-5 mediante una transformación de gránulos macroporosos de vidrio ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ), aluminato o sulfato de sodio y agentes orgánicos que dirigen la estructura, tales como bromuro de tetrapropilamonio y dipropilamina. La síntesis hidrotérmica fue llevada a cabo en autoclave rotatorio de 50 ml de 24 a 90 horas a una temperatura de 175°C. (F. Scheffler, W. Schwieger, D. Freude, H. Liu, W. Heyer, F. Janowski: Transformation of porous glass beads into MFI-type containing beads, Microporous and mesoporous materials 55, 2002, 181-191). Tal como son preparados, los productos tienen que ser calcinados a 500°C para retirar el agente orgánico que dirige la estructura. Rauscher y colegas también usaron gránulos porosos de vidrio, sulfato de aluminio, hidróxido de sodio y monopropilamina para la preparación de gránulos de ZSM-5 sin aglutinante, que fueron generados mediante transformación hidrotérmica a 175°C de 55 a 72 horas (M. Rauscher, T. Selvam, W. Schwieger, D. Freude: Hydrothermal transformation of porous glass granules into ZSM-5 granules, Microporous and mesoporous materials, 75, 2004, 195-202). You Ming-Boe y colegas investigaron la preparación de gránulos de zeolita ZSM-5 sin un aglutinante con la conversión de gel seca de sílice, boehmita, gel de cristales de

semilla de ZSM-5 y el agente orgánico que dirige la estructura - hidróxido de tetrapropilamonio (Y. Ming-Boe, N. Yang, Y.M. Wang: Synthesis of shaped ZSM-5 zeolites by dry-gel conversion with seed gel, Acta Phys. - Chim. Sin. 2012, 28, 2115-2121). El documento de EEUU U.S. 6,261,534 describe la preparación de extrudidos amorfos por la reacción de gel hidratada de SiO<sub>2</sub>, hidróxido de aluminio e hidróxido de sodio y los cristales semilla de ZSM-5, sin agente orgánico que dirige la estructura. La cristalización de extrudidos cristalinos de zeolita ZSM-5 fue llevada a cabo sin ninguna fase líquida adicional a una temperatura de 140°C por 48 horas (S. J. Miller, patente de EEUU 6,261,534, 2001: Method for making ZSM-5 zeolites). Los extrudidos fueron lavados con ácidos o bases diluidos y calcinados a 580°C, para retirar el material amorfo que no reaccionó. Se obtuvo 60-65% de extrudidos cristalinos de zeolita ZSM- 5. El documento de EEUU U.S. 2009/0216056 (J.W. Beeckman, T.E. Datz, G.R. Sweet, J. Wu, patente de EEUU 2009/0216056, 2009: Production of shaped silica bodies) describe la preparación de extrudidos a partir de una mezcla que contiene SiO<sub>2</sub> amorfo, ZSM-5, KOH y agua. El material extrudido fue secado y finalmente calcinado entre 300°C y 800°C.

El documento WO 01/38224 A1 divulga un método para la preparación de una zeolita cristalina que tiene líneas específicas de difracción de rayos X, donde dicho método comprende:

(a) preparación de una mezcla de reacción libre de patrón, que comprende por lo menos una fuente activa de un primer óxido seleccionado de entre el grupo que consiste en un óxido de silicio, germanio o ambos como opcionalmente por lo menos una fuente activa de un segundo óxido seleccionado del grupo que consiste en un óxido de aluminio, boro, galio, hierro o una mezcla de ellos, y suficiente agua para dar forma a dicha mezcla; y

(b) calentamiento de dicha mezcla de reacción a condiciones de cristalización y en ausencia de una fase líquida externa añadida, por suficiente tiempo para formar un material cristalizado que contiene cristales de zeolita que tiene las líneas de difracción de rayos X de la tabla 1, en la que dichos cristales de zeolita tienen una relación molar de primer óxido/segundo óxido, mayor a 12.

El documento EP 0156595 A2 se relaciona con un proceso para la preparación de partículas discretas que contienen una zeolita cristalina que tiene una relación molar de sílice a alúmina mayor a 12, y un Índice de Restricción de 1 a 12, mediante reacción conjunta bajo condiciones hidrotérmicas de una mezcla que comprende agua y fuentes de sílice, alúmina y cationes alcalinos, que comprende:

(a) mezcla conjunta de semillas de una zeolita que tiene una relación de sílice a alúmina mayor a 12, y un Índice de Restricción de 1 a 12, una fuente de sílice, una fuente de alúmina y agua, en la formación de la mezcla hasta partículas discretas;

(b) tratamiento térmico de las partículas discretas para formar partículas duras, secas, resistentes al desgaste;

(c) mezcla de las partículas resistentes al desgaste con una fuente de cationes alcalinos, para formar una mezcla acuosa de reacción que tiene una composición efectiva para formar la zeolita de las semillas;

(d) mantenimiento de la mezcla acuosa de reacción bajo condiciones hidrotérmicas para formar la zeolita en las partículas discretas; y

(e) recuperación de las partículas discretas que tienen la zeolita formada allí.

#### Problema técnico

Las zeolitas en polvo son inadecuadas para muchos procesos industriales porque no cumplen con los requerimientos de proceso, en términos de estabilidad mecánica, transporte de masa, capacidad para ser recuperadas y economía. Adicionalmente, el material en polvo limita la separación de polvo y gas o fase líquida, la permeabilidad del material y la manipulación en general. Por ello, la mayoría de procesos industriales requiere el uso de formas compactas de zeolitas, lo cual implica que es necesario compactar las zeolitas en polvo, hasta gránulos o pellas extrudidos, del tamaño de milímetros. Esta es una parte integral de la fabricación de catalizadores y adsorbentes.

El proceso para la preparación de formas compactas de zeolita comprende la mezcla del polvo de zeolita, un agente humectante y un aglutinante inorgánico, la formación de formas compactas de zeolitas, secado y calcinación de las formas compactas de zeolitas. En este proceso, el polvo de zeolita es añadido a un aglutinante inorgánico para mejorar la fortaleza mecánica de los gránulos, típicamente en una relación de peso entre 10% y 30%, y el cual conecta las partículas de zeolita hasta formar un gránulo. Los aglutinantes inorgánicos se basan en arcillas (bentonita, caolín, montmorillonita, atapulgita, ...), materiales de sílice y alúmina y representan un componente no activo, no poroso en las formas compactas de zeolitas. La reducción de la relación de ingrediente activo en 10% a 30% da como resultado menores rendimientos de los granulados de zeolita en la separación, adsorción y procesos catalíticos.

## Descripción de la solución del problema

De acuerdo con la invención, el problema es solucionado mediante un proceso para la preparación de unos granulados en forma compacta de zeolita ZSM-5 libres del aglutinante inorgánico, en los que la proporción de cristales semilla de ZSM-5 en los gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio no excede 5%. Más específicamente, la presente invención suministra un proceso para la preparación de gránulos de zeolita ZSM-5 libres de aglutinantes inorgánicos, el cual comprende:

a) la preparación de gel de aluminosilicato amorfo de sodio seco en polvo, sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura.

b) la preparación de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio a partir del gel de aluminosilicato amorfo de sodio seco en polvo libre de aglutinante inorgánico y

c) la cristalización hidrotérmica de gránulos de ZSM-5 cristalina, partir de los gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio, en el que los reactivos inorgánicos son no tóxicos,

en el que el gel de aluminosilicato amorfo de sodio es preparado mediante la dosificación simultánea de solución concentrada de silicato de sodio y solución de aluminato de sodio, en la que el pH del gel es ajustado usando ácido sulfúrico (VI) diluido, durante la mezcla de los componentes se añaden en el reactor cristales semilla de zeolita ZSM-5 con una relación entre 0.5% y 5% al peso total del gel, se ejecuta la maduración del gel por 1 a 24 horas a una temperatura desde 20°C a 80°C, la filtración del gel es llevada a cabo a una temperatura en el intervalo desde 15°C a 95°C. El secado del gel es llevado a cabo de 0.5 a 24 horas a una temperatura desde 60°C a 120°C.

El granulado de ZSM-5 cristalina es obtenido mediante cristalización hidrotérmica de granulado de aluminosilicato amorfo de sodio, el cual es preparado a partir de gel de aluminosilicato de sodio seco en polvo, libre del agente orgánico que dirige la estructura. El proceso de la preparación del producto granulado completo puede ser dividido en tres pasos: el proceso de la preparación de gel de aluminosilicato amorfo de sodio seco en polvo sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura, el proceso de la preparación de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio libre de aglutinante inorgánico y la cristalización hidrotérmica de los granulados de ZSM-5 cristalina a partir de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio.

Las ventajas de esta invención respecto a los otros métodos descritos, son la preparación de zeolita ZSM-5 granulada libre del aglutinante inorgánico inerte y la cristalización hidrotérmica de granulados de ZSM-5 cristalina a partir de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio, sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura. Se usan los reactivos más efectivos en costo, tales como silicato de sodio concentrado, como una fuente de silicio y aluminato de sodio como la fuente de aluminio, para la preparación del aluminosilicato amorfo de sodio. Así, el proceso de la preparación de granulados de zeolita ZSM-5 fue combinado con la síntesis de ZSM-5 sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura.

Un corto tiempo, por ejemplo 22 a 28 horas a una temperatura de aproximadamente 180°C, que es requerido para la transformación de los gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio en los gránulos de zeolita ZSM-5 cristalina, es otro factor importante de la presente invención, de acuerdo con el estado de la técnica.

Los granulados de zeolita ZSM-5 altamente cristalina, libre del aglutinante inorgánico, son fabricados con el proceso presentado el cual es llevado a cabo vía los gránulos de aluminosilicato intermedio amorfo de sodio, que contiene todos los componentes necesarios en las relaciones molares deseadas.

## Breve descripción de las figuras

La invención se representa por las siguientes figuras:

Figura 1: El difractograma XRD del producto A del Ejemplo 1, que corresponde al patrón XRD de referencia de zeolita ZSM-5 con una referencia con tarjeta PDF 01-079-1638.

Figura 2: Imagen SEM del producto A, donde son claramente visibles los cristales de zeolita ZSM-5 con morfología típica. Los cristales crecen juntos hasta dar un aglomerado compacto más grande sin ninguna otra fase, la cual conectaría cristales individuales y se comportaría como un aglutinante.

Figura 3: Imagen SEM de granulados de zeolita ZSM-5 libres del aglutinante inorgánico.

## Descripción detallada de la invención

La principal novedad del proceso propuesto es la filtración del gel de aluminosilicato amorfo de sodio y la formación de gránulos con la subsiguiente preparación de gránulos de zeolita ZSM-5 libre de aglutinante inorgánico inerte, mediante cristalización hidrotérmica. Los gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio fueron preparados a partir de

gel de aluminosilicato de sodio en polvo sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura. El proceso de preparación del producto final, es decir ZSM-5 granulado es dividido en tres pasos, a saber:

1. El proceso de la preparación de gel de aluminosilicato amorfo de sodio seco en polvo, sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura,
- 5 2. El proceso de la preparación de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio libre de aglutinante inorgánico, y
3. La cristalización hidrotérmica de granulados de ZSM-5 cristalina, a partir de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio.

La preparación del gel de aluminosilicato amorfo de sodio es obtenida mediante dosificación simultánea de una solución concentrada de silicato de sodio y una solución de aluminato de sodio y con constante agitación de los componentes de reacción en el reactor. Los componentes de reacción son reactivos inorgánicos baratos, no tóxicos: silicato de sodio concentrado, aluminato de sodio, ácido sulfúrico (VI), agua destilada, solución de hidróxido de sodio, y cristales semilla de zeolita ZSM-5. El silicato de sodio concentrado con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  entre 1.8 y 3.5 es usado como una fuente de componente de silicio. La solución de aluminato de sodio con una relación molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  entre 1.6 y 2.0 es usada como una fuente de componente de aluminio. El pH del gel es controlado mediante la adición de ácido sulfúrico (VI) diluido en la solución de silicato de sodio concentrado, o en la solución de aluminato de sodio o gel de aluminosilicato de sodio. Los cristales semilla de zeolita ZSM-5 con una relación en peso entre 0.5% y 5% a gel de aluminosilicato de sodio son añadidos al sistema durante la mezcla de los componentes. Los cristales semilla de ZSM-5 pueden ser añadidos a una solución concentrada de silicato de sodio o aluminato de sodio antes de la preparación del gel de aluminosilicato amorfo de sodio. La maduración del gel así preparado es llevada a cabo por 1 a 24 horas a una temperatura desde 20°C a 80°C. Después de la maduración, el gel es filtrado a una temperatura en el intervalo de 15°C a 95°C. El secado del gel es ejecutado de 0.5 a 24 horas a una temperatura desde 60 a 120°C.

El polvo de aluminosilicato amorfo de sodio es preparado mediante la molienda de la torta de filtro seca y cribado de las partículas, con objeto de retirar partículas que son más grandes que 0.5 mm. El material en polvo es entonces mezclado en un mezclador intensivo junto con adición simultánea de un agente humectante y una solución concentrada de silicato de sodio. Cuando el polvo de aluminosilicato amorfo de sodio está suficientemente humectado, se mueve la mezcla a un granulador de disco y se preparan gránulos compactos. El gel de aluminosilicato amorfo de sodio es granulado con la solución concentrada de silicato de sodio. Los gránulos humectados son secados de 0.5 a 24 horas a una temperatura desde 60°C a 120°C. Para lograr una mejor fortaleza del producto final, es decir los gránulos, los gránulos secos son calcinados en el horno de calcinación por tres horas a una temperatura de 550°C. El aluminosilicato de sodio seco compacto es entonces cribado hasta la fracción deseada de tamaño, es decir entre 1.4 mm a 5.0 mm. Los granulados así obtenidos son sumergidos nuevamente en la solución de hidróxido de sodio o aluminato de sodio. La cristalización hidrotérmica de gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio con tamaños entre 1.4 mm a 5.0 mm es llevada a cabo en una solución de hidróxido de sodio o aluminato de sodio en un autoclave cerrado, en el que se forman los gránulos de ZSM-5 cristalina, de 22 a 28 horas a temperatura en el intervalo de 170°C a 190°C. En la cristalización del producto cristalino a partir de gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio no se usa agente orgánico que dirige la estructura. La cristalización es llevada a cabo en la solución alcalina a valores de pH entre 9 y 11, en la que la relación en peso de granulado : solución alcalina es 1:10. Una vez ha terminada la cristalización, los productos finales son filtrados y enjuagados con agua destilada, seguido por secado de los granulados cristalinos de zeolita ZSM-5.

La invención es ilustrada adicionalmente con ejemplos

### Ejemplo 1

- (1) Se prepararon 1411 g de solución al 65% de silicato de sodio (8.2% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 25.7% de  $\text{SiO}_2$ ). Se añadieron a la solución 20 g de cristales semilla de ZSM-5 cristalina en polvo.
- 45 (2) Se prepararon 200 g de solución al 50% de aluminato de sodio (173.91 g/L  $\text{Na}_2\text{O}$ , 161.62 g/L  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- (3) Se prepararon 408 g de solución al 25.4% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96 %).
- (4) Se prepararon 1550 g de solución al 68 % de silicato de sodio (8.2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 25.7%  $\text{SiO}_2$ ), para granulación.

#### 1. Una preparación del gel de aluminosilicato amorfo de sodio

Se preparó el gel de reacción en un reactor de acero equipado con un agitador intenso (mezclador) y un calentador. Se llenó primero el reactor con 100 g de agua destilada. Durante la agitación se añadieron la solución (1) de silicato de sodio y la solución (2) de aluminato de sodio en una relación de volumen de 4.7:1. Se mantuvo constante la temperatura del reactor, a 60°C. La dosificación de los dos componentes fue ejecutada por 30 minutos. Al final de la

dosificación de los dos componentes, se añadió a la mezcla una solución (3) diluida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La dosificación fue completa después de 30 minutos. Se maduró la mezcla de reacción por 2 horas a una temperatura de 60°C. A continuación se filtró usando un filtro de succión. Se secó entonces la torta de filtración por 16 horas en un horno de laboratorio a 110 °C.

5 2. Una granulación del gel de aluminosilicato amorfo de sodio

Se añadió solución (4) de silicato de sodio durante agitación de 1200 g de la torta seca en el mezclador intenso. Después de la mezcla, se granuló la mezcla en el granulador de disco. Se secó entonces el granulado en un horno de laboratorio por 16 horas a una temperatura de 110°C. Luego se ejecutó el cribado de los gránulos hasta el tamaño deseado de entre 1.40 mm y 2.36 mm. Se calcinaron entonces los gránulos en el horno de calcinación de laboratorio por 2 horas a una temperatura de 500°C.

10

3. Una cristalización hidrotérmica de granulado de zeolita ZSM- 5 cristalina

Se colocaron los gránulos fríos en el reactor y se añadió una solución de NaOH con pH 10, en la relación de peso de granulado : solución de NaOH de 1:10. Se calentó entonces el autoclave cerrado en un horno de laboratorio por 24 horas a una temperatura de 180°C. Se separaron entonces de la solución los gránulos fríos, se lavaron con 3 veces el volumen de agua destilada y se secaron por 16 horas en un horno de laboratorio a una temperatura de 110°C.

15

El producto resultante era granulado de zeolita ZSM- 5 cristalina marcado como A.

**Ejemplo 2**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se usaron gránulos con el tamaño en el intervalo de 2.36 mm a 3.35 mm, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue granulado de ZSM-5 cristalina marcado como B.

20

**Ejemplo 3**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se usaron gránulos con el tamaño en el intervalo de 3.35 mm a 5 mm, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue granulado de ZSM-5 cristalina marcado como C.

25

**Ejemplo 4**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero usando una solución de NaOH con un pH 9, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina marcado como D.

30

**Ejemplo 5**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero usando una solución de NaOH con un pH 11, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina etiquetado como E.

**Ejemplo 6**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero usando el filtrado o una solución de licor madre de pH 10, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina marcado como F.

35

**Ejemplo 7**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero usando una solución diluida de aluminato de sodio con el pH de 10, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina marcado como G.

40

**Ejemplo 8**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero usando una solución diluida de aluminato de sodio con el pH de 11, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina marcado como H.

45

**Ejemplo 9**

Similar a ejemplo 8, excepto que la relación del granulado de aluminosilicato amorfo de sodio a solución de aluminato de sodio al valor de pH de 11 es igual a 1, para la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina marcado como I.

5 **Ejemplo 10**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que el tiempo de cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio fue de 28 horas a una temperatura de 180°C. El producto es un granulado cristalino marcado como J.

**Ejemplo 11**

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que los gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio no fueron calcinados antes de la cristalización de granulados de ZSM-5 cristalina a partir de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio. El producto fue un granulado de ZSM-5 cristalina marcado como K.

**Ejemplo 12**

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la cristalización del gel de aluminosilicato amorfo de sodio fue llevada a cabo después de la maduración a una temperatura de 180°C por 24 horas y sirvió como una comparación entre la zeolita ZSM-5 granulada y en polvo, preparadas mediante el proceso sin el uso del agente orgánico que dirige la estructura. El producto era un polvo cristalino marcado como L.

La tabla 1 muestra la cristalinidad relativa estimada de los productos A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K y L.

Tabla 1

Ejemplo	Cristalinidad relativa* / %
A	88
B	91
C	81
D	89
E	89
F	78
G	89
H	100
I	72
J	89
K	93
L	77
* Calculado sobre la base de una comparación de la suma de áreas de pico de patrones de difracción XRD a valores $^{\circ}2$ Theta: 7.99, 23.05, 23.27, 23.67, 23.88 y 24.35.	

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la preparación de gránulos de zeolita ZSM-5, libres de aglutinantes inorgánicos, que comprende:
- a) la preparación de gel de aluminosilicato amorfo de sodio seco en polvo, sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura,
- 5 b) la preparación de granulados de aluminosilicato amorfo de sodio a partir del gel de aluminosilicato amorfo de sodio seco en polvo libre de aglutinante inorgánico y
- c) la cristalización hidrotérmica de gránulos de ZSM-5 cristalina desde gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio, en la que los reactivos inorgánicos son no tóxicos,
- 10 en el que el gel de aluminosilicato amorfo de sodio es preparado mediante la dosificación simultánea de solución de silicato de sodio y solución de aluminato de sodio, en el que el pH del gel es ajustado usando ácido sulfúrico (VI) diluido, durante la mezcla de los componentes en el reactor se añaden cristales semilla de zeolita ZSM-5 con una relación entre 0.5% y 5% al peso total del gel, la maduración del gel es ejecutada por 1 a 24 horas a una temperatura desde 20°C a 80°C, la filtración del gel es llevada a cabo a una temperatura en el intervalo de 15°C a 95°C, el secado del gel es llevado a cabo desde 0.5 a 24 horas a una temperatura desde 60°C a 120°C.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gel de aluminosilicato amorfo de sodio es granulado con una solución de silicato de sodio y el granulado humectado es secado desde 0.5 a 24 horas a una temperatura desde 60°C a 120°C.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones previas, en el que la cristalización hidrotérmica de los gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio es llevada a cabo en la solución de hidróxido de sodio o solución de aluminato de sodio, de 22 a 28 horas a una temperatura desde 170°C a 190°C, en el que se obtienen los gránulos de ZSM-5 cristalina.
- 20 4. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden cristales semilla de ZSM-5 a una solución de silicato de sodio o aluminato de sodio, antes de la preparación del gel de aluminosilicato amorfo de sodio.
- 25 5. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que la cristalización de producto cristalino desde granulados de aluminosilicato amorfo de sodio es ejecutada sin el uso de agente orgánico que dirige la estructura.
6. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones previas en el que la cristalización de gránulos de ZSM-5 cristalina desde gránulos de aluminosilicato amorfo de sodio es llevada a cabo en la solución alcalina a valores de pH desde 9 a 11.
- 30 7. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso de granulado:solución alcalina es 1:10.

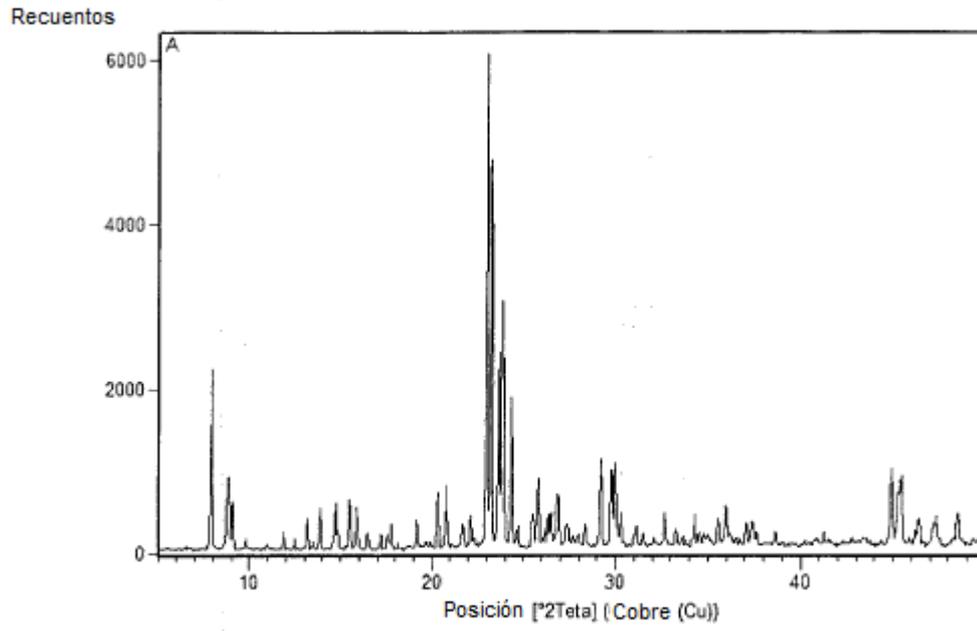


Figura 1



Figura 2

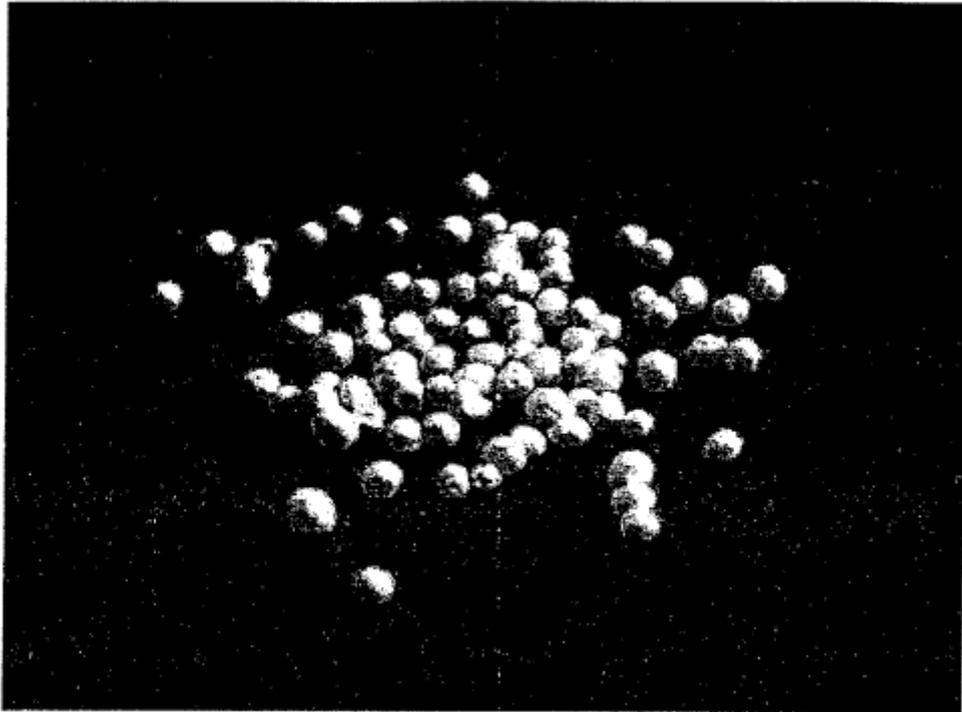


Figura 3