

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 907**

51 Int. Cl.:

**C01B 37/02** (2006.01)

**B01J 29/04** (2006.01)

**B01J 35/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.1998 E 10179898 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2258658**

54 Título: **Procedimiento para preparar zeolitas**

30 Prioridad:

**30.10.1997 IT MI972250**

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

**26.02.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CARATI, ANGELA;  
BELLUSSI, GIUSEPPE;  
MANTEGAZZA, MARIANGELA y  
PETRINI, GUIDO**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 701 907 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

Procedimiento para preparar zeolitas.

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de catalizadores zeolíticos en forma de microesferas, que comprende zeolita y sílice oligomérica, caracterizadas por una alta resistencia mecánica.

Es conocido que las zeolitas, materiales cristalinos porosos sintéticos que presentan actividad catalítica, pueden ligarse mediante aglutinantes inorgánicos para aumentar las dimensiones y permitirles utilizar en plantas industriales. De hecho, mientras que por una parte las pequeñas dimensiones de los cristallitos de zeolita favorecen la difusión en el interior de las partículas de los reactivos y productos de reacción y permiten obtener buenos rendimientos catalíticos, por otra parte dimensiones similares hacen imposible la difusión en el interior de las partículas en los reactores de lecho fijo o la separación del catalizador zeolítico del medio de reacción en los reactores de mezclado. Para resolver esto, las zeolitas se ligan con aglutinantes adecuados. Los métodos de preparación de zeolitas ligadas pueden ser tales como los que impiden el bloqueo de las cavidades zeolíticas que producirían obviamente una reducción de la actividad catalítica. Para las reacciones en las que se evitaría una contribución catalítica en la parte del aglutinante, tal como por ejemplo muchas oxidaciones y reacciones catalizadas por ácido, es de particular interés la utilización como aglutinante de un material catalíticamente inerte tal como la sílice. Sin embargo la sílice tiene escasas propiedades aglutinantes y por consiguiente no se utiliza normalmente en la extrusión ya que no es capaz de proporcionar el producto extruido con suficiente dureza. El documento EP 265018 describe un procedimiento para la preparación de catalizadores basados en zeolitas y sílice oligomérica. Los catalizadores zeolíticos ligados en forma microférica según este método se caracterizan por una alta resistencia mecánica y son muy adecuados para las reacciones que tienen lugar en un lecho fluido o en reactores de suspensión. Este procedimiento comprende por lo menos las etapas siguientes:

- 25 a) preparación de la zeolita que debe ligarse mediante cristalización en las condiciones hidrotérmicas de la mezcla apropiada de reactivos;
- 30 b) separación de los cristales de zeolita obtenidos en la fase (a);
- c) posible lavado de la zeolita mediante redispersión en agua y nueva separación de la fase cristalina;
- 35 d) preparación de una solución acuosa de sílice oligomérica e hidróxido de tetraalquilamonio por hidrólisis en fase líquida de un ortosilicato de tetraalquilo en una solución acuosa de hidróxido de tetraalquilamonio, a una temperatura que oscila entre 2 y 120°C, durante un tiempo que oscila entre 0,2 y 24 horas;
- e) dispersión de la fase zeolítica cristalina obtenida en el apartado (c) en la solución descrita en el apartado (d);
- 40 f) secado rápido de esta dispersión alimentando a un secador por atomización;
- g) calcinación de las microesferas del producto obtenidas en la etapa de secado.

45 El documento EP 893158 describe un procedimiento para preparar granulados de silicalita de titanio-1, compuestos por cristales de silicalita de titanio-1, dióxido de silicio y dióxido de titanio, caracterizado porque una síntesis de gel que contiene una fuente de SiO<sub>2</sub>, una fuente de TiO<sub>2</sub>, un compuesto que contiene iones de tetra-n-propilamonio, una base y agua es cristalizada en condiciones hidrotérmicas, sometiéndose la suspensión de silicalita de titanio-1 así producida, opcionalmente tras concentrar y/o añadir otras sustancias, a un secado por atomización o a un secado por granulación de atomización de lecho fluidizado y la silicalita de titanio-1 así formada es calcinada a una temperatura de 400 a 1.000°C, preferentemente 500 a 750°C.

50 Los solicitantes han descubierto actualmente un procedimiento considerablemente simplificado para la preparación de catalizadores que comprenden zeolitas y sílice oligomérica con una gran resistencia mecánica. Este procedimiento simplificado es capaz de proporcionar las propiedades específicas de la fase aglutinante tal como la distribución de los poros esencialmente en la zona mesoporosa y una gran área superficial, que garantiza la ausencia de barreras de difusión en la parte del aglutinante mientras que las propiedades catalíticas de la zeolita permanecen inalteradas. Este nuevo procedimiento al mismo tiempo permite tanto una reducción en el número de operaciones unitarias requeridas como asimismo una reducción en la cantidad de reactivos utilizados. En particular, a diferencia de la técnica anterior, el procedimiento de la presente invención no requiere ya un paso de separación de la fase zeolítica cristalina resultante de la suspensión obtenida al final de la síntesis: de hecho se ha observado inesperadamente que, para las zeolitas cuya síntesis requiere la presencia de hidróxido de tetraalquilamonio (TAAOH) como agente de modelado, es decir, como compuesto capaz de producir una porosidad regular y constante en la estructura de la zeolita, la suspensión resultante al final de la síntesis, en la que están presentes los cristales de zeolita y el hidróxido de tetraalquilamonio que permanece en solución, puede utilizarse como tal, sin purificación posterior y/o pasos de filtración, para la preparación de zeolitas ligadas con sílice oligomérica en forma de microesferas. La posibilidad de impedir la etapa de separación de la zeolita es, desde un punto de vista industrial, una gran ventaja, particularmente cuando se opera con cristales de zeolita que tienen dimensiones menores de 0,5 μ, que no pueden separarse del

medio de síntesis por las técnicas habituales, por ejemplo por filtración o centrifugación continua, sino que requieren la utilización de técnicas más costosas que operan en discontinuo.

5 La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de catalizadores zeolíticos en forma de microesferas que comprende zeolita y sílice oligomérica que consiste en someter la suspensión a secado rápido, a la que se añade opcionalmente ortosilicato de tetraalquilo, resultante de la síntesis de zeolita mediante tratamiento hidrotérmico a presión autógena de la mezcla reactiva que contiene hidróxido de tetraalquilamonio como agente de modelación y en someter a calcinación el producto resultante del secado.

10 En la suspensión obtenida al final de la síntesis de la zeolita mediante tratamiento hidrotérmico en presencia de hidróxido de tetraalquilamonio (TAAOH) como agente de modelación, que se somete a secado rápido según la presente invención, estarán presentes los cristales de zeolita, fracción de hidróxido de tetraalquilamonio que no ha sido englobada en el interior de los poros de la zeolita y posiblemente los óxidos de silicio y otros heteroátomos. Es un hecho conocido que en la síntesis de las zeolitas, es necesario utilizar un exceso de hidróxido de tetraalquilamonio y por consiguiente parte del TAAOH está en solución en el medio de reacción al final de la síntesis. La utilización de esta suspensión resultante de la síntesis de la zeolita, además de las ventajas descritas anteriormente, permite por lo tanto una reducción de la cantidad total de TAAOH utilizado en el procedimiento para la preparación de zeolitas ligadas con sílice oligomérica, con respecto a la necesaria en el procedimiento de la técnica anterior documento EP 265018 en el que fue necesario preparar por separado una mezcla de TAAOH y sílice oligomérica y añadirla a los cristales de zeolita, separados por filtración o centrifugación, antes de la etapa de secado rápido.

20 Cuando, según la presente invención, se añade ortosilicato de tetraalquilo a la suspensión resultante de la síntesis de zeolita, antes de que se someta a secado rápido, se añadirá en una cantidad comprendida entre 0,08 y 0,50 moles por 100 gramos de zeolita contenida en la suspensión. El ortosilicato de tetraalquilo se selecciona de entre los compuestos que presentan la fórmula  $\text{Si}(\text{OR})_4$  en la que los sustituyentes de R, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, son cadenas de alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

25 El secado rápido de la suspensión se realiza preferentemente alimentándola a un secador por atomización. Al final del tratamiento de secado rápido se obtienen microesferas que se calcinan a una temperatura que oscila entre 400 y 800°C.

30 Los catalizadores zeolíticos obtenidos según el procedimiento de la presente invención se caracterizan por una gran resistencia mecánica, comprenden sílice oligomérica y zeolita en una relación en peso que oscila entre 0,05 y 0,30 y están en forma de microesferas con un diámetro que oscila entre 5 y 300  $\mu\text{m}$  en las cuales los cristales de zeolita están rodeados por puentes Si-O-Si. Las zeolitas que pueden estar ligadas por sílice oligomérica mediante el procedimiento de la presente invención son aquellas cuya preparación comprende la utilización de hidróxido de tetraalquilamonio como agente modelador, en particular las zeolitas que pueden utilizarse bien pueden seleccionarse de entre aquellas que tienen una estructura MEL, MFI/MEL.

35 Las suspensiones que pueden someterse a secado rápido y ulterior calcinación para obtener zeolitas ligadas con sílice oligomérica, según la presente invención, son las resultantes de la síntesis de zeolitas en condiciones hidrotérmicas, a presión autógena y en presencia de TAAOH, efectuada mediante los métodos descritos en la técnica anterior y conocida por los expertos en la materia: en particular, según un aspecto adicional de la presente invención, la zeolita que está ligada es la silicalita que pertenece al grupo MFI o una zeolita que está constituida por óxidos de silicio y aluminio que presentan unas estructuras MEL, MFI/MEL. Las suspensiones resultantes de estas síntesis contienen cristales de zeolita, hidróxido de tetraalquilamonio, óxidos de silicio y opcionalmente de aluminio; en este caso no es necesaria la adición de ortosilicato de tetraalquilo; estas suspensiones se alimentan directamente al secador por atomización y las microesferas resultantes se calcinan en las condiciones descritas anteriormente.

40 Un aspecto de la presente invención, como se divulga en las reivindicaciones adjuntas, es por lo tanto un procedimiento para la preparación de catalizadores zeolíticos en forma de microesferas, que comprenden zeolita y sílice oligomérica, en el que la zeolita es una zeolita que consiste en silicio y óxidos de aluminio que presentan unas estructuras MEL, MFI/MEL, que consiste en someter a secado rápido la suspensión que resulta de la síntesis de dicha zeolita mediante tratamiento hidrotérmico a presión autógena de la mezcla reactiva que contiene hidróxido de tetraalquilamonio como agente de modelación, y someter el producto resultante del secado a calcinación.

45 Las condiciones en las que se preparan estas suspensiones son las conocidas por los expertos en la materia y están descritas normalmente en la técnica anterior. Por ejemplo, la silicalita que pertenece al grupo MFI, denominada S-1, y su preparación se describen en la patente US nº 4.061.724; una zeolita MFI/MEL que consiste en óxidos de silicio y aluminio, denominada ZSM-5/ZSM-11, se describe en la patente US nº 4.289.607; una zeolita MEL constituida por óxidos de silicio y aluminio, denominada ZSM-11 se describe en la patente US nº 3.709.979.

50 El producto resultante del secado, antes de ser calcinado, puede someterse opcionalmente a un tratamiento en aire entre 200 y 300°C durante 2 a 10 horas y un intercambio en forma ácida según las técnicas conocidas para eliminar los metales alcalinos posiblemente presentes.

La zeolita más adecuada para ligarse según este aspecto preferido es la silicalita S-1. El material zeolítico en microesferas con un diámetro de 5 a 300  $\mu\text{m}$ , constituido por silicalita S-1 y sílice oligomérica, en una relación oligomérica en peso sílice/silicalita que oscila entre 0,05 y 0,3, caracterizado por una gran resistencia mecánica, utilizado en el campo de la catálisis, es nuevo. Cuando se utilizan las zeolitas constituidas por óxidos de silicio y aluminio que pertenecen a los grupos MFI, MEL, MFI/MEL, BEA, MOR, FAU y FAU/EMT, también están presentes pequeñas cantidades de alúmina en la fase de unión del catalizador final. Estos últimos catalizadores preparados según el procedimiento de la presente invención, con una gran resistencia mecánica, que son útiles en los procesos de transformación de hidrocarburos, como reacciones de catálisis ácida, son nuevos.

Según un aspecto particularmente preferido de la presente invención, cuando la zeolita que debe ligarse pertenece al grupo MFI/MEL y MEL, y contiene opcionalmente otros heteroátomos así como silicio, la suspensión que está sometida a secado rápido es la resultante de la síntesis de la zeolita producida a fin de obtener un rendimiento en la cristalización de la zeolita tan próximo como sea posible al 100%, por ejemplo entre 98 y 100%. Es particularmente preferible operar de tal manera que se obtenga un rendimiento en la cristalización del 100% que corresponde a una recuperación total de toda la sílice en la zeolita y del posible heteroátomo presente en la mezcla de reacción. Las zeolitas del grupo MFI/MEL y MEL que son particularmente adecuadas para ser preparadas con un rendimiento de cristalización del 100% y están por consiguiente preferentemente ligadas según este aspecto adicional de la presente invención se seleccionan de entre:

1) zeolitas MEL o MFI/MEL que presentan la fórmula  $x \text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , en la que x tiene un valor que oscila entre 0,0005 y 0,03. Estas zeolitas están descritas en el documento BE 1001038 y se denominan TS-2 y TS-1/TS-2.

Según un aspecto preferido de operación a fin de que la suspensión sometida a secado rápido proceda de la síntesis de una zeolita MFI con un rendimiento en cristalización de más del 98%, preferentemente del 100%, refiriéndose dicho aspecto adicional de la presente invención a un procedimiento para la preparación de catalizadores zeolíticos en forma de microesferas, constituidos por zeolita MFI que presenta la fórmula  $p \text{HMO}_2 \cdot q \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  y sílice oligomérica, en la que M es un metal seleccionado de entre aluminio, galio e hierro, p tiene un valor que oscila entre 0 y 0,04 y q tiene un valor que oscila entre 0,0005 y 0,03, que consiste en:

a) síntesis de la zeolita mediante tratamiento hidrotérmico a presión autógena, a una temperatura que oscila entre 190 y 230°C y durante un tiempo que oscila entre 0,5 y 10 horas, sin metales alcalinos, de una mezcla que contiene una fuente de silicio, una fuente de titanio, opcionalmente una fuente de un metal M e hidróxido de tetrapropilamonio como agente de modelación, con la siguiente composición expresada en relaciones molares:

$$\begin{aligned} \text{Si/Ti} &= 35-2.000 \\ \text{M/Si} &= 0-0,04 \text{ en la que M se selecciona de entre Al, Ga y Fe} \\ \text{TPA-OH/Si} &= 0,2-0,5 \text{ en la que TPA = tetrapropilamonio} \\ \text{H}_2\text{O/Si} &= 10-35 \end{aligned}$$

b) adición de ortosilicato de tetralquilo a la suspensión resultante de la etapa a) anterior;

c) secado rápido de la suspensión obtenida en la etapa b);

d) calcinación del producto obtenido en la etapa c).

La fuente de silicio, la fuente de titanio y el hidróxido de tetraalquiliamonio que pueden utilizarse, también en mezclas binarias o ternarias, son las descritas en el documento BE 1.001.038. La fuente de silicio es preferentemente ortosilicato de tetraetilo, la fuente de titanio es preferentemente ortotitanato de tetraetilo.

El tratamiento hidrotérmico en las etapas (a) de síntesis anteriores de la zeolita se realiza preferentemente a una temperatura que oscila entre 200 y 230°C y se efectúa, por ejemplo, a una temperatura mayor de 200°C y menor o igual a 230°C.

La combinación de la composición particular de la mezcla de reacción y la temperatura de reacción utilizada en las etapas a) anteriores, que permite la preparación de zeolitas con unas estructuras MFI/MEL y MEL, con un rendimiento de cristalización muy elevado, preferentemente del 100%, es en sí misma nueva y es un aspecto adicional de la presente invención. En los ejemplos que se refieren a la preparación de zeolitas con una estructura MEL y MFI/MEL descrita en la técnica anterior, el rendimiento de cristalización especificado o calculable es también mucho menor del 100%.

Utilizando esta combinación específica de la composición y las condiciones de reacción en la etapa (a), se obtienen microesferas, al final de la etapa d), constituidas por zeolita MEL o MFI/MEL, ligadas con sílice oligomérica, preferentemente TS-1 y S-1, con una relación oligomérica en peso sílice/zeolita que oscila entre 0,05 y 0,3, con una gran área superficial, una distribución de poros en la fase aglutinante esencialmente en la zona mesoporosa y una gran resistencia mecánica, que puede utilizarse en el campo de la catálisis. En particular, el material zeolítico en

microesferas con un diámetro que oscila entre 5 y 300  $\mu\text{m}$ , constituido por zeolita TS-2 o TS-1/TS-2 y sílice oligomérica, en una relación oligomérica en peso sílice/zeolita que oscila entre 0,05 y 0,3, es nuevo.

5 En las etapas (b) anteriores el ortosilicato de tetraalquilo (TAOS), preferentemente ortosilicato de tetraetilo, se añade en una cantidad que oscila entre 0,08 y 0,50 moles por 100 gramos de zeolita contenida en la suspensión obtenida al final de la etapa a).

10 La suspensión resultante de la etapa (b) se calienta preferentemente entre 40 y 100°C durante 0,5 a 10 horas, antes de someterse a una etapa de secado rápido.

10 En las etapas (c) anteriores, la suspensión obtenida en la etapa (b) se somete a secado rápido, preferentemente con un secador por atomización, obteniéndose microesferas constituidas por una red tridimensional de sílice en la que los cristalitas de zeolita están estrechamente rodeadas por puentes Si-O-Si.

15 Las microesferas resultantes de la etapa (e) se calcinan a una temperatura que oscila entre 400 y 800°C.

### Ejemplo 1

20 Se cargan en un autoclave 1.873 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) al 14% en peso en solución acuosa. Se añaden rápidamente a continuación uno tras otro, 547 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y una solución constituida por 547 g de TEOS y 30 g de ortotitanato de tetraetilo (TEOT), operando en un sistema cerrado. Sin someter la mezcla preparada de este modo a envejecimiento, se inicia inmediatamente el tratamiento hidrotérmico a presión autógena a 200°C durante 2 horas. Cuando ha terminado la cristalización, se enfría el autoclave y se descarga una suspensión lactescente.

25 Se centrifugan 100 g de esta suspensión, se redispersan en agua y se vuelven a centrifugar otra vez; se seca el sólido obtenido, se calcina y se utiliza para caracterizar la fase cristalina. Demostrado que el rendimiento de cristalización es del 100%, el análisis químico proporcionó el resultado siguiente:  $\text{SiO}_2 = 96,8\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 3,19\%$ .

30 En el análisis por TEM, se observan aglomerados cristalinos con un diámetro medio de 0,3  $\mu\text{m}$ .

En la curva A de la figura 1 se presenta el espectro UV-Vis (la longitud de onda está indicada en abscisas, la absorbancia en ordenadas).

35 Se añaden 110 g de TEOS a la suspensión lactescente restante, se calienta la mezcla a 60°C durante 1 hora y a continuación se envía al secador por atomización (Niro Mobile Minor HI-TEC, temperatura del aire a la entrada 230°C, temperatura del aire a la salida 150°C, diámetro de la cámara: 1 m). Se obtienen microesferas compactas con un diámetro medio de 30  $\mu\text{m}$  y una relación oligomérica en peso sílice/zeolita de 0,1. Se colocan las microesferas en la mufla en una atmósfera de nitrógeno y se calientan a 550°C. Después de 2 horas de residencia a esta temperatura en nitrógeno, se cambia gradualmente la atmósfera de nitrógeno a aire y se deja el producto durante 2 horas más a 550°C en aire. El producto obtenido presenta la siguiente composición:

$$\text{SiO}_2 = 97,05\% \quad \text{TiO}_2 = 2,94\%$$

45 En la curva B de la figura 1 se presenta el espectro UV-Vis. Al comparar los espectros indicados en la figura 1, puede observarse que en ambas muestras todo el titanio está en coordinación tetrahédrica y por ello insertado en la red zeolítica. La Figura 2 indica la distribución de las dimensiones de las microesferas, determinadas mediante el granulómetro 715 E608, medidas antes del tratamiento con ultrasonidos (curva -●-) y después del tratamiento durante 1 hora en ultrasonidos (curva ⊕) (baño Branson 5200). El diámetro medio de las microesferas expresado en  $\mu\text{m}$  está indicado en abscisas, el % de microesferas en ordenadas. En la figura puede observarse que la distribución de las partículas no se modifica después del tratamiento con ultrasonidos y que por lo tanto el catalizador presenta una buena resistencia mecánica.

### Ejemplo 2 (comparativo)

55 Se prepara la TS-1 según la patente US nº 4.410.501: se añade una solución que consiste en 2844 g de TEOS y 153 g de TEOT durante un periodo de una hora a 4662 g de TPAHO a 15% en peso en solución acuosa. La solución final obtenida es calentada ligeramente para acelerar la hidrólisis y evaporar el alcohol etílico formado. Tras aproximadamente 5 horas a 80°C, se añaden 5850 g de agua. La solución final es cargada en un autoclave y calentada hasta 180°C a presión autógena durante 5 horas.

60 Cuando ha finalizado la cristalización, se enfría el autoclave y se descarga la suspensión lactescente. Se centrifugan 1000 g de esta suspensión, se redispersan en agua y se centrifugan de nuevo; el sólido obtenido se seca, calcina y utiliza para caracterizar la fase cristalina. De demostró que el rendimiento de cristalización era de 89%, proporcionando el análisis químico el resultado siguiente:

## ES 2 701 907 T3

$\text{SiO}_2 = 93,97\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 3,10\%$

5 área de superficie, una distribución de poros en la fase de unión esencialmente en la región mesoporosa, una resistencia mecánica elevada, que pueden utilizarse en el campo de la catálisis. En particular, el material zeolítico en microesferas que presenta un diámetro comprendido entre 5 y 300  $\mu\text{m}$ , que consiste en zeolita TS-2 o TS-1/TS-2 y sílice oligomérica, en una proporción en peso sílice oligomérica/zeolita comprendida entre 0,05 a 0,3 es nuevo.

10 En las etapas (b) anteriores el ortosilicato de tetraalquilo (TAOS), preferentemente ortosilicato de tetraetilo, se añade en una cantidad comprendida entre 0,08 y 0,50 moles por 100 gramos de zeolita contenida en la suspensión obtenida al final de la etapa b).

La suspensión procedente de la etapa (b) es calentada preferentemente a 40-100°C durante 0,5-10 horas, antes de someterse a la etapa de secado rápido.

15 En las etapas (c) anteriores, la suspensión obtenida a partir de la etapa (b) se somete a un secado rápido, preferentemente con un secador por atomización, que obtiene microesferas que consisten en una red de sílice tridimensional en la que los cristallitos de zeolita son encerrados de manera ajustada con puentes de Si-O-Si.

20 Las microesferas resultantes de la etapa (c) son calcinadas a una temperatura comprendida entre 400 y 800°C.

### Ejemplo 1

25 Se cargan en un autoclave 1.873 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) al 14% en peso en solución acuosa. Se añaden rápidamente a continuación uno tras otro, 547 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y una solución constituida por 547 g de TEOS y 30 g de ortotitanato de tetraetilo (TEOT), operando en un sistema cerrado. Sin someter la mezcla preparada de este modo a envejecimiento, se inicia inmediatamente el tratamiento hidrotérmico a presión autógena a 200°C durante 2 horas. Cuando ha terminado la cristalización, se enfría el autoclave y se descarga una suspensión lactescente.

30 Se centrifugan 100 g de esta suspensión, se redispersan en agua y se vuelven a centrifugar otra vez; se seca el sólido obtenido, se calcina y se utiliza para caracterizar la fase cristalina. Demostrado que el rendimiento de cristalización es del 100%, el análisis químico proporcionó el resultado siguiente:  $\text{SiO}_2 = 96,8\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 3,19\%$ .

35 En el análisis por TEM, se observan aglomerados cristalinos con un diámetro medio de 0,3  $\mu\text{m}$ .

En la curva A de la figura 1 se presenta el espectro UV-Vis (la longitud de onda está indicada en abscisas, la absorbancia en ordenadas).

40 Se añaden 110 g de TEOS a la suspensión lactescente restante, se calienta la mezcla a 60°C durante 1 hora y a continuación se envía al secador por atomización (Niro Mobile Minor HI-TEC, temperatura del aire a la entrada 230°C, temperatura del aire a la salida 150°C, diámetro de la cámara: 1 m). Se obtienen microesferas compactas con un diámetro medio de 30  $\mu\text{m}$  y una relación oligomérica en peso sílice/zeolita de 0,1. Se colocan las microesferas en la mufla en una atmósfera de nitrógeno y se calientan a 550°C. Después de 2 horas de residencia a esta temperatura en nitrógeno, se cambia gradualmente la atmósfera de nitrógeno a aire y se deja el producto durante 2 horas más a 550°C en aire. El producto obtenido presenta la siguiente composición:

$\text{SiO}_2 = 97,05\%$   $\text{TiO}_2 = 2,94\%$

50 En la curva B de la figura 1 se presenta el espectro UV-Vis. Al comparar los espectros indicados en la figura 1, puede observarse que en ambas muestras todo el titanio está en coordinación tetrahédrica y por ello insertado en la red zeolítica. La Figura 2 indica la distribución de las dimensiones de las microesferas, determinadas mediante el granulómetro 715 E608, medidas antes del tratamiento con ultrasonidos (curva -●-) y después del tratamiento durante 1 hora en ultrasonidos (curva ⇌) (baño Branson 5200). El diámetro medio de las microesferas expresado en  $\mu\text{m}$  está indicado en abscisas, el % de microesferas en ordenadas. En la figura puede observarse que la distribución de las partículas no se modifica después del tratamiento con ultrasonidos y que por lo tanto el catalizador presenta una buena resistencia mecánica.

### Ejemplo 2

60 Se disuelven 2.288 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH) al 14% en peso en solución acuosa en 7 g de isopropilato de aluminio y se añaden a continuación 1.094 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS). La solución obtenida se carga en un autoclave y se somete a tratamiento hidrotérmico a presión autógena a 200°C durante 2 horas. Cuando ha terminado la cristalización, se enfría el autoclave y se descarga una suspensión lactescente.

Se centrifugan 100 g de esta suspensión, se redispersan en agua y se vuelven a centrifugar otra vez; se seca el sólido obtenido, se calcina y se utiliza para caracterizar la fase cristalina. Demostrado que el rendimiento de cristalización es del 100%, el análisis químico proporcionó el resultado siguiente:  $\text{SiO}_2 = 99,44\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,56\%$ .

- 5 Se añaden 110 g de TEOS a la suspensión lactescente restante, se calienta la mezcla a  $60^\circ\text{C}$  durante 1 hora y a continuación se envía al secador por atomización (Niro Mobile Minor HI-TEC, temperatura del aire a la entrada  $230^\circ\text{C}$ , temperatura del aire a la salida  $150^\circ\text{C}$ , diámetro de la cámara: 1 m). Se obtienen microesferas compactas con un diámetro medio de  $30\ \mu\text{m}$  y una relación oligomérica en peso sílice/zeolita de 0,1. Se colocan las microesferas en la mufla en una atmósfera de nitrógeno y se calientan a  $550^\circ\text{C}$ . Después de 2 horas de residencia a esta temperatura en nitrógeno, se cambia gradualmente la atmósfera de nitrógeno a aire y se deja el producto durante 2 horas más a  $550^\circ\text{C}$  en aire. El producto obtenido presenta la siguiente composición:

$$\text{SiO}_2 = 99,49\% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,51\%$$

- 15 La Figura 3 presenta la distribución de las dimensiones de las microesferas, determinadas mediante el granulómetro 715 E608, medidas antes del tratamiento con ultrasonidos (curva -●-) y después del tratamiento durante 1 hora en ultrasonidos (curva ⇌) (baño Branson 5200). El diámetro medio de las microesferas expresado en  $\mu\text{m}$  está indicado en abscisas, el % de microesferas en ordenadas. En la figura puede observarse que la distribución de las partículas no se modifica después del tratamiento con ultrasonidos y que por lo tanto el catalizador presenta una buena resistencia mecánica.

### 20 Ejemplo 3

- 25 Se añadieron 1.102 g de agua y 1.096 g de TEOS a 802 g de TPA-OH al 40%. La solución obtenida se carga en un autoclave y se somete a tratamiento hidrotérmico durante 3 horas a  $180^\circ\text{C}$ . Se enfría a continuación el autoclave y se descarga una suspensión lactescente. Se centrifugan 100 g de esta suspensión, se vuelven a dispersar en agua y se centrifugan de nuevo; el sólido obtenido se seca y se calcina. Se demuestra que el rendimiento de la cristalización es del 84%. La suspensión resultante se envía como tal al secador por atomización (Buchi 190, temperatura a la entrada  $200^\circ\text{C}$ ; temperatura a la salida  $140^\circ\text{C}$ ).

- 30 La Figura 4 presenta la distribución de las dimensiones de las microesferas, determinadas mediante el granulómetro 715 E608, medidas antes del tratamiento con ultrasonidos (curva -●-) y después del tratamiento durante 2 horas en ultrasonidos (curva ⇌) (baño Branson 5200). El diámetro medio de las microesferas expresado en  $\mu\text{m}$  está indicado en abscisas, el % de microesferas en ordenadas. En la figura puede observarse que la distribución de las partículas no se modifica después del tratamiento con ultrasonidos y que por lo tanto el catalizador presenta una buena resistencia mecánica.

### 35 Ejemplo 4 (comparativo)

- 40 Se prepara una TS-1 según el documento U.S. nº 4.410.501: se añade una solución consistente en 2.844 g de TEOS y 153 g de TEOT a lo largo un periodo de una hora a 4.662 g de TPAOH al 15% en peso en solución acuosa. La solución final obtenida se calienta ligeramente para acelerar la hidrólisis y evaporar el alcohol etílico formado. Después de aproximadamente 5 horas a  $80^\circ\text{C}$ , se añaden 5.850 g de agua. La solución final se carga en un autoclave y se calienta a  $180^\circ\text{C}$  a presión autógena durante 5 horas. Cuando la cristalización ha terminado, se enfría el autoclave y se descarga una suspensión lactescente. Se centrifugan 1.000 g de esta suspensión, se vuelven a dispersar en agua y se centrifugan de nuevo; el sólido obtenido se seca y se calcina y se utiliza para caracterizar la fase cristalina. El rendimiento de la cristalización demostró ser del 89%, el análisis químico dio el siguiente resultado:

$$\text{SiO}_2 = 93,97\% \quad \text{TiO}_2 = 3,10\%$$

50

**REIVINDICACIONES**

5 1. Procedimiento para preparar zeolitas MFI/MEL o MEL que presentan la fórmula  $x \text{TiO}_2 \cdot (1-x) \text{SiO}_2$  en la que  $x$  presenta un valor comprendido entre 0,0005 y 0,03, que consiste en someter a tratamiento hidrotérmico a presión autógena, a una temperatura comprendida entre 190 y 230°C y durante un tiempo comprendido entre 0,5 y 10 horas, sin metales alcalinos, una mezcla que contiene una fuente de silicio, una fuente de titanio, hidróxido de tetraalquilamonio (TAAOH) que presenta la composición siguiente expresada como relaciones molares:

10 Si/Ti = 35-2000  
TAA-OH/Si = 0,2-0,5  
H<sub>2</sub>O/Si = 10-35.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fuente de silicio es ortosilicato de tetraetilo y la fuente de titanio es ortotitanato de tetraetilo.

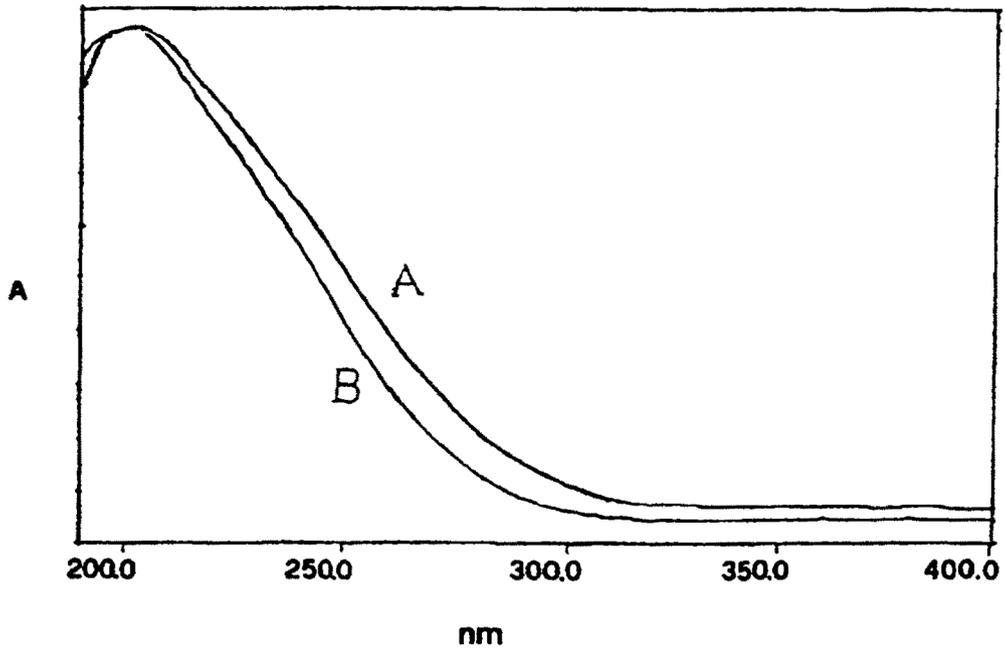


fig.1

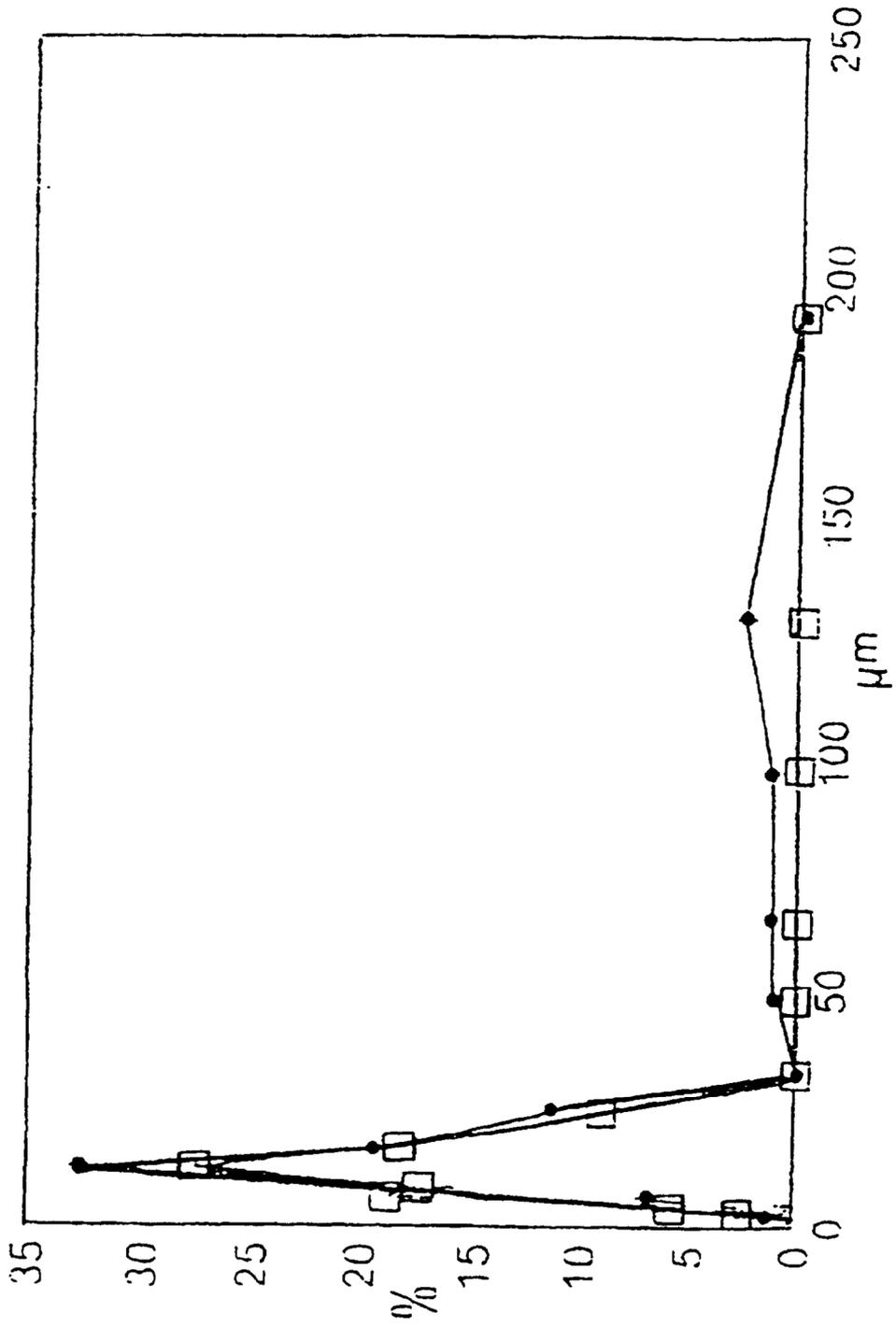


fig.2