

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 232**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02	(2006.01)	B01J 35/02	(2006.01)
B01J 29/40	(2006.01)	C07D 301/12	(2006.01)
C01B 39/06	(2006.01)		
C01B 39/12	(2006.01)		
C01B 39/40	(2006.01)		
B01J 20/18	(2006.01)		
B01J 29/035	(2006.01)		
B01J 29/86	(2006.01)		
B01J 29/89	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2013 PCT/EP2013/070442**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053483**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13770921 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2903934**

54 Título: **Proceso de producción de un material zeolítico MFI que emplea precursores elementales**

30 Prioridad:

05.10.2012 US 201261710006 P

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

23.10.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MAURER, STEFAN;
RUETZ, ROGER;
PETRY, JULIA y
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 728 232 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

Proceso de producción de un material zeolítico MFI que emplea precursores elementales

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico. Además, se divulga como un material zeolítico que se puede obtener a partir del proceso de la invención y el uso del material zeolítico en aplicaciones específicas.

Introducción

Los tamices moleculares están clasificados por la comisión de estructura de la Asociación Internacional de Zeolitas de acuerdo con las reglas de la Comisión de la IUPAC sobre nomenclatura de zeolitas. De acuerdo con esta clasificación, a las zeolitas de tipo armazón y otros tamices moleculares microporosos cristalinos, para los cuales se ha establecido una estructura, se les asigna un código de tres letras y se describen en el "Atlas of Zeolite Framework Types", 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001). Típicamente, las estructuras de armazón de los materiales zeolíticos comprenden un armazón de óxido metálico que contiene uno o más elementos tetravalentes conectados entre sí a través de puentes de óxido. Muchas de las estructuras de armazón de óxido metálico se caracterizan además por contener adicionalmente uno o más elementos trivalentes que están igualmente unidos por puentes con los uno o más elementos tetravalentes y/o elementos trivalentes a través de puentes de óxido.

Para la síntesis de estos materiales, se emplean típicamente los precursores oxidicos de los elementos tetravalentes y trivalentes, en donde la síntesis del armazón zeolítico se realiza generalmente en condiciones hidrotermales en las que los procesos de autoorganización dan lugar a la creación de los armazones particulares típicos para materiales zeolíticos. En determinados casos, puede ser necesario emplear uno o más agentes directores de estructura en la síntesis de los materiales zeolíticos que permiten la formación de las estructuras microporosas particulares, en donde dichos agentes directores de estructura están típicamente en forma catiónica, tal como el metal alcalino y elementos de metales alcalinotérreos, así como compuestos orgánicos comúnmente designados "moldes orgánicos" que se proporcionan típicamente en una forma catiónica.

Debido al uso generalizado de materiales zeolíticos en una diversidad de aplicaciones, incluidas las aplicaciones industriales en las que se necesitan cantidades muy grandes, sigue existiendo una necesidad constante de procedimientos sintéticos según los cuales pueden prepararse los productos zeolíticos de una manera altamente eficiente usando el menor número de etapas y la menor cantidad de energía posibles. Por lo tanto, los aspectos que juegan un papel importante en la eficiencia de costes de dichos procesos incluyen evitar la producción de subproductos y productos de desecho no deseados en la medida de lo posible.

Por lo tanto, el documento CN 102009984 A divulga un método para la preparación de materiales de tamiz molecular usando subproductos de clorosilano de la producción de silicio policristalino como fuente de silicio.

Dichos métodos son de particular importancia para aplicaciones industriales en vista de la eficiencia de costes que puede lograrse y, en consecuencia, contrastan con los métodos a escala de laboratorio que comúnmente emplean materiales de alta pureza como compuestos precursores. Por lo tanto, a modo de ejemplo, se puede mencionar el documento CN 102190317 A, en donde la preparación de ZSM-5 se divulga usando silicato de sodio, sol de sílice o polvo de sílice sólido como fuente de silicio y usando una sal de aluminio o aluminato de sodio como fuente de aluminio.

El documento CN 101444748 A, por otro lado, se refiere a zeolitas de borosilicato en donde su preparación implica el uso de sílice ultrafina o gel de sílice sólido como fuente de silicio y borato y/o ácido bórico como fuente de boro.

El documento EP 137289 A2 se refiere a la preparación de una diversidad de polimorfos de sílice (silicalitas y zeolitas) que usan silicio elemental como fuente de silicio. El proceso de preparación divulgado en el presente documento comprende (a) introducir silicio elemental y un compuesto de molde en un medio de reacción acuoso y (b) calentar dicho medio mientras se mantiene su pH en el intervalo de 9,5-13,8 a una temperatura en el intervalo de 100-300 °C hasta que se forme el polimorfo.

El documento JP 2007 290882 A divulga un proceso para producir una zeolita que comprende mezclar una fuente de aluminio y una fuente de silicio en una solución acuosa alcalina que contiene sodio y cristalizar la zeolita a partir de dicha mezcla, en donde se usa aluminio metálico como fuente de aluminio y compuestos de silicio simples como fuente de silicio.

El documento US 2007/059237 A1 se refiere a la síntesis de la zeolita cristalina de titanosilicato TS-1. Además, en el presente documento se divulga que las fuentes de óxido de silicio usadas en la síntesis incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice pirógena, tetraalquilortosilicatos, hidróxidos de sílice, sílice precipitada y arcillas, mientras que las fuentes de titanio incluyen compuestos de titanio hidrolizables, $TiCl_4$, $TiOCl$, $Ti(\text{alcoxi})_4$, tetraalquilortotitanatos o coprecipitados de sílice y titanio.

Como alternativa, Yilai *et al.*, "Growth of silicalite-1 coatings on SiC foam support", Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, República Popular de China, Cailiao Yanjiu Xuebao (2010), 25 (1) págs. 25-32, divulga la síntesis de recubrimientos de silicalita-1 sobre un soporte de espuma de SiC en donde se usan partículas de silicio policristalino sólido como fuente de silicio para la síntesis hidrotérmica *in situ* de las mismas.

5 Satoru *et al.* en "Synthesis of gallium,aluminum-ZSM-5 solid solution using silicon metal as a silica source", Inst. Sci. Ind. Res., Universidad de Osaka, Ibaraki, Japón, Nendo Kagaku (1993), 33 (1) págs. 13-18, investiga la síntesis de silicalita-1, Ga-ZSM-5 y Ga,Al-ZSM-5 usando polvo de silicio de alta pureza como fuente de silicio. En los dos casos mencionados anteriormente, en donde se emplea silicio elemental para la producción de un material zeolítico, el hidróxido de sodio se emplea respectivamente en el procedimiento sintético como fuente de hidróxido para la síntesis hidrotérmica.

10 Por lo tanto, aunque se han hecho esfuerzos para proporcionar síntesis mejores y, en particular, más eficientes para la producción de material zeolítico, sigue existiendo la necesidad de desarrollar procesos que permitan la mejora adicional de las etapas intensivas en cuanto al tiempo, la energía y los costes que son necesarias para generar materiales zeolíticos. Esto se aplica en particular en vista de la siempre creciente demanda de procesos que sean lo más respetuosos con el medio ambiente como sea posible.

Descripción detallada

20 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de un material zeolítico en donde dicho material pueda obtenerse de una manera altamente eficiente, en particular con respecto a la disponibilidad de las materias primas empleadas y el número de etapas para obtener el producto final listo para su uso en aplicaciones específicas y en particular en aplicaciones industriales específicas. De manera más específica, el objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado que sea rentable y respetuoso con el medio ambiente tanto con respecto al consumo de energía como con respecto a la producción de subproductos y materiales de desecho no deseados desde la materia prima hasta el material zeolítico final.

25 Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso para la producción de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO₂, en donde dicho proceso comprende

(1) preparar una mezcla que comprende uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental, una o más sales de hidróxido orgánico y uno o más disolventes próticos, en donde las una o más sales de hidróxido orgánico comprenden uno o más moldes orgánicos catiónicos, en donde la sal de hidróxido orgánico es hidróxido de tetrapropilamonio; en donde los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental comprenden una mezcla de Si y Ti;

(2) hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (1) para convertir al menos parte de los uno o más elementos tetravalentes Y en una forma oxidica de los mismos que contiene uno o más enlaces simples Y-O y/o uno o más enlaces dobles Y=O, en donde después de la etapa (2) y antes de la etapa (3), se retira la materia sólida de la mezcla; y

35 (3) cristalizar un material zeolítico a partir de la mezcla obtenida en la etapa (2); en donde la cristalización en la etapa (3) implica el calentamiento de la mezcla; en donde la cristalización en la etapa (3) se realiza en condiciones solvotérmicas, en donde el pH de la mezcla usada para la cristalización en la etapa (3) varía de 13 a 16; y en donde los uno o más disolventes próticos comprenden uno o más disolventes seleccionados entre el grupo que consiste en alcanoles, agua y mezclas de dos o más de los mismos.

40 Por lo tanto, se ha descubierto bastante sorprendentemente que un material zeolítico puede producirse directamente a partir de una mezcla de uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental junto con hidróxido de tetrapropilamonio y en donde los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental comprenden una mezcla de Si y Ti para proporcionar directamente una mezcla de reacción que puede cristalizarse en un material zeolítico. Además, aparte de permitir la síntesis directa de un material zeolítico a partir de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental mediante el uso de una sal de hidróxido orgánico y, por lo tanto, que no necesita convertirlos en una forma oxidica antes de la preparación de la mezcla sintética para cristalización, el uso específico de hidróxido de tetrapropilamonio permite la síntesis directa de un material zeolítico que no necesita un procedimiento de intercambio de iones para proporcionar la forma H del mismo.

50 En consecuencia, se ha descubierto sorprendentemente que la generación *in situ* de una mezcla de reacción que contiene uno o más elementos tetravalentes Y, en donde los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental comprenden una mezcla de Si y Ti, de la que al menos una parte de la misma está en forma oxidica puede lograrse usando hidróxido de tetrapropilamonio en combinación con los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental, tal como para proporcionar una síntesis directa en una parte de un material zeolítico en la forma H que se aleja de dicha forma elemental del material de partida. Como resultado, se proporciona un proceso altamente eficiente de acuerdo con la presente invención para la producción de un material zeolítico que permite una reducción considerable de tiempo y energía y en consecuencia del coste en la producción de un material zeolítico, en donde,

además, la síntesis directa a partir de la forma elemental de los uno o más elementos tetravalentes Y permite una reducción considerable de subproductos y productos de desecho normalmente generados para proporcionar el material precursor en la síntesis de zeolitas.

5 De acuerdo con el proceso de la invención, uno o más elementos tetravalentes Y que comprenden una mezcla de Si y Ti se proporcionan en la etapa (1) en forma elemental. Sin embargo, el hecho de que uno o más elementos tetravalentes Y se proporcionen en la etapa (1) en forma elemental no impide la presencia de una o más fuentes adicionales para Y y, en particular, para YO₂ que se proporcionan en la mezcla de acuerdo con la etapa (1). Por lo tanto, a modo de ejemplo, además de los uno o más elementos tetravalentes en forma elemental que se proporcionan en la etapa (1), una o más fuentes para YO₂ se pueden proporcionar adicionalmente en la etapa (1) como un compuesto precursor para la cristalización de un material zeolítico en la etapa (3). De acuerdo con la presente invención, sin embargo, se prefiere que el 20 por ciento en moles o más basado en el 100 por ciento en moles de los uno o más elementos tetravalentes Y contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1) esté en forma elemental, en particular antes de la etapa (2) de hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (1). Más preferentemente, el 30 por ciento en moles o más de los uno o más de los elementos tetravalentes Y contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1) está en forma elemental, más preferentemente el 40 por ciento en moles o más, más preferentemente el 50 por ciento en moles o más, más preferentemente el 60 por ciento en moles o más, más preferentemente el 70 por ciento en moles o más, más preferentemente el 80 por ciento en moles o más, más preferentemente el 90 por ciento en moles o más, más preferentemente el 95 por ciento en moles o más, más preferentemente el 98 por ciento en moles o más, más preferentemente el 99 por ciento en moles o más y más preferentemente el 99,5 por ciento en moles o más. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, el 99,9 por ciento en moles o más de los uno o más elementos tetravalentes Y contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1) están en forma elemental, en particular antes de hacer reaccionar la mezcla en la etapa (2).

25 En el sentido de la presente invención, la expresión "forma elemental" se refiere al estado de un elemento en el que tiene el estado de oxidación cero. De acuerdo con una definición alternativa de la expresión "en forma elemental" para designar los uno o más elementos tetravalentes contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1), dicho estado de los uno o más elementos tetravalentes designa una forma en la que al menos una parte de dichos uno o más elementos tetravalentes Y está unida exclusivamente solo a uno o más elementos tetravalentes adicionales Y, en donde dichos uno o más elementos tetravalentes Y pueden ser iguales y/o un elemento tetravalente Y diferente, en donde el enlace formado entre los uno o más elementos tetravalentes Y puede ser (predominantemente) de naturaleza iónica, metálica y/o covalente y es preferentemente (predominantemente) de naturaleza metálica y/o covalente, dependiendo de la diferencia en la electronegatividad entre cualquiera de los dos elementos tetravalentes Y que forman un enlace directo entre sí así como dependiendo de la naturaleza de los respectivos uno o más elementos tetravalentes Y.

35 Con respecto a los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental que comprenden una mezcla de Si y Ti que se emplea en el proceso de la invención, no se aplica ninguna restricción particular con respecto al número y/o tipo de elementos tetravalentes que pueden emplearse adicionalmente, siempre que se pueda obtener un material zeolítico en la etapa (3). En consecuencia, cualquier uno o más elementos tetravalentes adecuados pueden emplearse adicionalmente en el proceso de la invención, en donde preferentemente los uno o más elementos tetravalentes Y pueden comprender adicionalmente uno o más de Sn, Zr, Ge y mezclas de dos o más de los mismos.

40 Por lo tanto, se prefieren realizaciones del proceso de la invención en donde los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental comprendan adicionalmente uno o más de Sn, Zr, Ge y mezclas de dos o más de los mismos.

45 De acuerdo con realizaciones particulares del proceso de la invención, la mezcla preparada en la etapa (1) preferentemente comprende además uno o más elementos trivalentes X en forma elemental. En cuanto a los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental que comprenden una mezcla de Si y Ti, el hecho de que uno o más elementos trivalentes X se proporcionen en la etapa (1) en forma elemental, sin embargo, no impide la presencia de una o más fuentes adicionales para X y, en particular, para X₂O₃ que se proporcionan en la mezcla de acuerdo con la etapa (1). Por lo tanto, a modo de ejemplo, además de los uno o más elementos trivalentes en forma elemental que se proporcionan preferentemente en la etapa (1), una o más fuentes para X₂O₃ se pueden proporcionar adicionalmente en la etapa (1) como un compuesto precursor para la cristalización de un material zeolítico en la etapa (3). De acuerdo con la presente invención, sin embargo, se prefiere que el 20 por ciento en moles o más basado en el 100 por ciento en moles de los uno o más elementos trivalentes X contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1) esté en forma elemental, en particular antes de la etapa (2) de hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (1). Más preferentemente, el 30 por ciento en moles o más de los uno o más de los elementos trivalentes X contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1) está en forma elemental, más preferentemente el 40 por ciento en moles o más, más preferentemente el 50 por ciento en moles o más, más preferentemente el 60 por ciento en moles o más, más preferentemente el 70 por ciento en moles o más, más preferentemente el 80 por ciento en moles o más, más preferentemente el 90 por ciento en moles o más, más preferentemente el 95 por ciento en moles o más, más preferentemente el 98 por ciento en moles o más, más preferentemente el 99 por ciento en moles o más y más preferentemente el 99,5 por ciento en moles o más. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, el 99,9 por ciento en moles o más de los uno o más de los elementos trivalentes X contenidos en la mezcla preparada en la etapa (1) está en forma elemental, en particular antes de hacer reaccionar la mezcla en

la etapa (2).

Con respecto a la expresión "forma elemental" dentro del significado de la presente invención, lo mismo se aplica en consecuencia para los uno o más elementos trivalentes X como con respecto a dicha definición para los uno o más elementos tetravalentes Y. Por lo tanto, de acuerdo con una definición alternativa de la expresión "en forma elemental" para designar los uno o más elementos trivalentes contenidos preferentemente en la mezcla preparada en la etapa (1), dicho estado de los uno o más elementos trivalentes designa una forma en la que al menos una parte de dichos uno o más elementos trivalentes X está unida exclusivamente solo a uno o más elementos trivalentes adicionales X, en donde dichos uno o más elementos trivalentes X pueden ser iguales y/o un elemento trivalente X diferente, en donde el enlace formado entre los uno o más elementos trivalentes X pueden ser (predominantemente) de naturaleza iónica, metálica y/o covalente y es preferentemente (predominantemente) de naturaleza metálica y/o covalente, dependiendo de la diferencia en la electronegatividad entre cualquiera de los dos elementos trivalentes X que forman un enlace directo entre sí, así como dependiendo de la naturaleza de los uno o más elementos trivalentes X respectivos.

Por lo tanto, se prefieren las realizaciones del proceso de la invención, en donde la mezcla preparada en la etapa (1) comprende además uno o más elementos trivalentes X en forma elemental para producir un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 y X_2O_3 y en donde en la etapa (2) al menos parte de los uno o más elementos trivalentes X se convierte en una forma oxídica de los mismos.

Con respecto al tipo de uno o más elementos trivalentes X que pueden usarse en las realizaciones particulares y preferidas del proceso de la invención, no se aplica ninguna restricción particular a este respecto, siempre que un material zeolítico que comprende YO_2 y X_2O_3 pueda cristalizarse en la etapa (3). De acuerdo con el proceso de la invención, sin embargo, se prefiere que los uno o más elementos trivalentes X se seleccionen de entre el grupo que consiste en Al, B, In, Ga y mezclas de dos o más de los mismos. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, los uno o más elementos trivalentes X comprendidos adicionalmente en la mezcla preparada en la etapa (1) comprenden Al, en donde más preferentemente X representa Al.

Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones del proceso de la invención en donde los uno o más elementos trivalentes X en forma elemental se seleccionan de entre el grupo que consiste en Al, B, In, Ga y mezclas de dos o más de los mismos, siendo X preferentemente Al.

De acuerdo con el proceso de la invención, la mezcla preparada en la etapa (1) comprende hidróxido de tetrapropilamonio. En principio, no se aplica ninguna restricción particular de acuerdo con el proceso de la invención con respecto a las cantidades en las que se puede usar. De acuerdo con la presente invención, el hidróxido de tetrapropilamonio puede entenderse como una sal de hidróxido de amonio cuaternario. Además, el hidróxido de tetrapropilamonio puede entenderse como un molde orgánico catiónico.

De acuerdo con el proceso de la invención, las una o más sales de hidróxido orgánico son hidróxido de tetrapropilamonio como uno o más moldes orgánicos catiónicos que actúan como un agente director de estructura en la etapa de cristalización (3) para obtener un material zeolítico. Como se divulga en el presente documento, se pueden emplear otros moldes orgánicos en la etapa (1) que comprenden uno o más hidróxidos de amonio cuaternario, en donde los uno o más moldes orgánicos catiónicos pueden comprender uno o más cationes seleccionados de entre el grupo que consiste en cationes de tetraalquilamonio. Con respecto a los restos alquilo que pueden estar contenidos en el catión de tetraalquilamonio de acuerdo con dicha divulgación, de nuevo, no se aplica ninguna restricción particular, de manera que pueden emplearse restos alquilo adecuados y, en particular, cualquier combinación adecuada de restos alquilo en los uno o más cationes de tetraalquilamonio contenidos adicionalmente en la mezcla preparada en la etapa (1) siempre que un material zeolítico se cristalice en la etapa (3). Por lo tanto, a modo de ejemplo, los restos alquilo de los cationes de tetraalquilamonio adicionales pueden, independientemente entre sí, seleccionarse de entre el grupo que consiste en alquilo (C_1-C_8) y más preferentemente de entre el grupo que consiste en alquilo (C_1-C_6), más preferentemente alquilo (C_1-C_5), más preferentemente alquilo (C_1-C_4) y más preferentemente de entre el grupo que consiste en alquilo (C_1-C_3). Con respecto a los restos alquilo particulares y preferidos contenidos en los uno o más cationes de tetraalquilamonio adicionales de acuerdo con la presente divulgación, estos pueden ser, independientemente entre sí, restos alquilo de cadena lineal o ramificada, en donde los restos ramificados pueden comprender uno o más restos alquilo cíclicos. Además, independientemente entre sí, los restos alquilo de los cationes de tetraalquilamonio adicionales pueden estar sustituidos o no sustituidos. De acuerdo con la presente divulgación, los restos alquilo de los cationes de tetraalquilamonio adicionales pueden ser restos alquilo de cadena lineal y en particular restos alquilo de cadena lineal no sustituidos.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente divulgación, los restos alquilo de los cationes de tetraalquilamonio pueden seleccionarse independientemente entre sí de entre el grupo que consiste en restos metilo, etilo y propilo. De acuerdo con la presente divulgación, las una o más sales de hidróxido orgánico adicionales pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trietilpropilamonio, hidróxido de dietildipropilamonio, hidróxido de etiltripropilamonio, hidróxido de dietildimetilamonio y mezclas de dos o más de los mismos. Como se divulga en el presente documento, las una o más sales de hidróxido orgánico adicionales pueden comprender hidróxido

de dietildimetilamonio.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente divulgación, las una o más sales de hidróxido orgánico adicionales pueden comprender uno o más moldes orgánicos catiónicos, los uno o más moldes orgánicos catiónicos pueden comprender uno o más cationes seleccionados de entre el grupo que consiste en cationes de tetraalquilamonio, en donde independientemente entre sí los restos alquilo de los cationes de tetraalquilamonio pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en alquilo (C₁-C₈), más preferentemente alquilo (C₁-C₆), más preferentemente alquilo (C₁-C₅), más preferentemente alquilo (C₁-C₄) y más preferentemente alquilo (C₁-C₃), en donde más preferentemente las una o más sales de hidróxido orgánico adicionales pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trietilpropilamonio, hidróxido de dietildipropilamonio, hidróxido de etiltripropilamonio, hidróxido de dietildimetilamonio y mezclas de dos o más de los mismos.

No existe ninguna restricción particular en cuanto a la cantidad en la que el hidróxido de tetrapropilamonio está contenido en la mezcla proporcionada en la etapa (1). Por lo tanto, se puede emplear cualquier cantidad adecuada de hidróxido de tetrapropilamonio siempre que un material zeolítico pueda cristalizarse en la etapa (3). De acuerdo con el proceso de la invención, sin embargo, se prefiere que la relación molar de la cantidad total de hidróxido de tetrapropilamonio a la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental contenida en la mezcla preparada en la etapa (1) esté comprendida en el intervalo de 0,1 a 15. De acuerdo con el proceso de la invención, se prefiere aún más que la relación molar del hidróxido de tetrapropilamonio a la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti esté comprendida en el intervalo de 0,2 a 10 y más preferentemente de 0,5 a 7, más preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1,5 a 5,5, preferentemente de 2 a 5 y más preferentemente de 2,2 a 4,7. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, la mezcla preparada en la etapa (1) muestra una relación molar de la cantidad total del hidróxido de tetrapropilamonio a la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti de 2,3 a 4,5.

Con respecto a los uno o más disolventes próticos que comprenden uno o más disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en alcoholes, agua y mezclas de dos o más de los mismos y que están comprendidos en la mezcla preparada en la etapa (1), no se aplica ninguna restricción particular ni con respecto al tipo ni con respecto al número de disolventes próticos adicionales que pueden estar contenidos en la misma, ni con respecto a la cantidad en la que están comprendidos los uno o más disolventes próticos en dicha mezcla. Por lo tanto, se puede emplear cualquier disolvente prótico adecuado adicional siempre que un material zeolítico pueda cristalizarse en la etapa (3). Además, los uno o más disolventes próticos que comprenden uno o más disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en alcoholes, agua y mezclas de dos o más de los mismos pueden usarse por sí mismos o en combinación con uno o más disolventes apróticos y/o no polares. Preferentemente, los uno o más disolventes próticos comprenden uno o más disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, agua y mezclas de dos o más de los mismos, en donde más preferentemente los uno o más disolventes próticos comprenden uno o más disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, agua y mezclas de dos o más de los mismos. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, los uno o más disolventes próticos comprenden agua y más preferentemente agua destilada, en donde incluso más preferentemente se usa agua como disolvente prótico y preferentemente agua destilada.

En la etapa (2) del proceso de la invención, la mezcla obtenida en la etapa (1) se hace reaccionar para convertir al menos parte de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti en una forma oxídica de los mismos. Con respecto a la expresión "forma oxídica" de acuerdo con la presente invención, esto designa cualquier forma concebible de un elemento y, en particular, de los uno o más elementos tetravalentes Y y/o los uno o más elementos trivalentes X como se define de acuerdo con realizaciones particulares y preferidas del proceso de la invención en donde dicho elemento forma al menos un enlace a oxígeno y/o a un resto que contiene oxígeno. En particular, dicha forma oxídica se caracteriza por la presencia de uno o más enlaces simples y/o dobles que están presentes entre los uno o más elementos tetravalentes y uno o más trivalentes en cuestión y un óxido o resto de óxido. De acuerdo con la presente invención, un resto de óxido puede ser cualquier resto concebible que contenga oxígeno unido a hidrógeno o un resto orgánico R y en donde el oxígeno en dicho resto de oxígeno tiene una carga negativa única. R puede representar cualquier resto orgánico adecuado y, en particular, representa alquilo (C₁-C₃) y más preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo e incluso más preferentemente metilo y/o etilo.

Con respecto al enlace entre los uno o más elementos tetravalentes y/o uno o más elementos trivalentes y el oxígeno en forma oxídica, se observa que, en principio, dicho enlace puede ser (predominantemente) de naturaleza iónica y/o covalente, en donde preferentemente dicho enlace es (predominantemente) de naturaleza parcialmente iónica y parcialmente covalente.

Con respecto a las realizaciones preferidas del proceso de la invención en donde la mezcla preparada en la etapa (1) comprende adicionalmente uno o más elementos trivalentes X en forma elemental, al menos parte de los uno o más elementos trivalentes X se convierte en consecuencia en la etapa (2) en una forma oxídica de los mismos, en donde para los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti, dichos uno o más elementos trivalentes X contienen uno o más enlaces simples X-O y/o uno o más enlaces dobles X=O y

preferentemente enlaces simples X-O.

Con respecto a la reacción de la mezcla en la etapa (2) del proceso de la invención, no se aplica ninguna restricción particular en cuanto a las condiciones en las que la mezcla obtenida en la etapa (1) se hace reaccionar siempre que después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) se retire la materia sólida de la mezcla. Por lo tanto, en principio, se puede elegir cualquier condición adecuada siempre que al menos una parte de los uno o más elementos tetravalentes en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti se convierta en una forma oxidica de los mismos. De acuerdo con la presente invención, sin embargo, se prefiere que la mezcla en la etapa (2) se caliente para permitir que la mezcla obtenida en la etapa (1) reaccione. A este respecto, se puede elegir cualquier temperatura adecuada que sea mayor que la temperatura ambiente para permitir que la mezcla obtenida en la etapa (1) reaccione, de manera que a modo de ejemplo, se puede emplear, por ejemplo, una temperatura que varíe desde 30 °C hasta la temperatura de reflujo de la mezcla preparada en la etapa (1). De acuerdo con dichas realizaciones de la invención en donde la mezcla obtenida en la etapa (1) se calienta en la etapa (2), se prefiere que la mezcla se caliente a una temperatura que varía de 35 a 100 °C, más preferentemente de 40 a 80 °C y más preferentemente de 45 a 60 °C. De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, la mezcla obtenida en la etapa (1) se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 55 °C para hacer reaccionar la mezcla en la etapa (2).

Por lo tanto, se prefieren las realizaciones del proceso de la invención en donde la reacción de la mezcla en la etapa (2) implica el calentamiento de la mezcla, preferentemente a una temperatura que varía de 30 °C hasta la temperatura de reflujo de la mezcla preparada en la etapa (1).

De acuerdo con la presente invención, los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti que sirve como fuente para el YO₂ contenido en la estructura de armazón de MFI del material zeolítico cristalizado en la etapa (3) del proceso de la invención se pueden proporcionar por completo en la etapa (1). De acuerdo con una realización preferida como alternativa del proceso de la invención, sin embargo, se puede proporcionar adicionalmente una o más fuentes para YO₂ a la mezcla para la cristalización en la etapa (3) después de haber reaccionado la mezcla obtenida en la etapa (1) en la etapa (2). Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones de la presente invención en donde después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) una o más fuentes para YO₂ se añaden adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2).

En cuanto a los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti añadida a la mezcla preparada en la etapa (1), en principio, tampoco existe una restricción particular con respecto a los uno o más elementos tetravalentes comprendidos en la una o más fuentes para YO₂ añadidas preferentemente después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) del proceso de la invención. Por lo tanto, se puede añadir una cualquiera o más fuentes concebibles para YO₂ adicionalmente a la mezcla para la cristalización después de la etapa (2) en particular con respecto a los uno o más elementos tetravalentes Y contenidos en la misma, siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO₂ pueda cristalizarse en la etapa (3). En particular, el Y contenido en la una o más fuentes para YO₂ preferentemente añadido después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) puede ser igual y/o diferente de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti proporcionada en la mezcla preparada en la etapa (1), en donde preferentemente el Y de la una o más fuentes para YO₂ añadidas después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) son diferente del Y de los uno o más elementos tetravalentes Y añadidos a la mezcla preparada en la etapa (1). Además, en cuanto a los elementos Y añadidos a la mezcla preparada en la etapa (1), Y en las una o más fuentes adicionales para YO₂ se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y mezclas de dos o más de los mismos. Sin embargo, de acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, Y en las una o más fuentes adicionales para YO₂ comprende preferentemente Ti, en donde más preferentemente Y en la una o más fuentes adicionales para YO₂ añadidas a la mezcla después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) representa Ti.

Por lo tanto, se prefieren aún más las realizaciones del proceso de la invención en donde Y en las una o más fuentes para YO₂ añadidas preferentemente a la mezcla obtenida en la etapa (2) se seleccionan de entre el grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y mezclas de dos o más de los mismos, siendo Y preferentemente Ti.

Además o como alternativa a las una o más fuentes para YO₂ que pueden añadirse adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2) antes de la etapa (3), también se pueden añadir adicionalmente una o más fuentes para X₂O₃ a la mezcla obtenida en la etapa (2) antes de la etapa (3) para producir un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO₂ y X₂O₃ de acuerdo con otras realizaciones preferidas del proceso de la invención. En particular, dichas una o más fuentes para X₂O₃ añadidas preferentemente adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2) se pueden añadir además de uno o más elementos trivalentes X en forma elemental que se han añadido a la mezcla preparada en la etapa (1) de acuerdo con realizaciones particulares y preferidas del proceso de la invención. De acuerdo con la presente invención, sin embargo, se prefiere que de acuerdo con realizaciones particulares y preferidas del proceso de la invención, en donde uno o más elementos trivalentes X están comprendidos en la mezcla obtenida en la etapa (2) y cristalizados en la etapa (3), dichos uno o más elementos trivalentes X se añadan en forma elemental en la mezcla preparada en la etapa (1) o en forma de una o más fuentes para X₂O₃ añadidas adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2).

Por lo tanto, se prefieren realizaciones del proceso de la invención en donde, después de la etapa (2) y antes de la etapa (3), una o más fuentes para X_2O_3 se añaden adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2) para producir un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 y X_2O_3 .

5 Con respecto a X en la una o más fuentes para X_2O_3 de acuerdo con dichas realizaciones preferidas del proceso de la invención, X puede representar uno o más elementos trivalentes en donde no se aplica ninguna restricción particular en cuanto a los elementos trivalentes específicos que pueden estar comprendidos en la misma siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 y X_2O_3 pueda cristalizarse en la etapa (3). De acuerdo con la presente invención, sin embargo, se prefiere que X en las una o más fuentes para X_2O_3 comprenda uno o más elementos trivalentes seleccionados de entre el grupo que consiste en Al, B, In, Ga y mezclas de dos o
10 más de los mismos, en donde X preferentemente comprende Al y/o B y más preferentemente B. De acuerdo con realizaciones particularmente preferentes de la misma, X en las una o más fuentes para X_2O_3 representa Al y/o B y más preferentemente B.

15 Por lo tanto, se prefieren aún más realizaciones de acuerdo con el proceso de la invención, en donde X en las una o más fuentes para X_2O_3 añadidas preferentemente a la mezcla obtenida en la etapa (2) se seleccionan de entre el grupo que consiste en Al, B, In, Ga y mezclas de dos o más de los mismos, siendo X preferentemente Al y/o siendo más preferentemente B.

20 Con respecto a la composición de la mezcla cristalizada en la etapa (3), en principio no existe ninguna restricción particular ni con respecto a los componentes contenidos en la misma ni con respecto a las cantidades en las que están contenidos los componentes respectivos, siempre que un material zeolítico pueda cristalizarse a partir de la mezcla obtenida en la etapa (2). De acuerdo con la presente invención, sin embargo, se prefiere que la mezcla cristalizada en la etapa (3) contenga el 1 % en peso o menos de uno o más elementos M basado en el 100 % en peso de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti en la mezcla calculada como el elemento, respectivamente, en donde M representa sodio o potasio y en donde M se calcula igualmente como el elemento.

25 Por lo tanto, se ha descubierto aún más sorprendentemente que de acuerdo con el proceso de la invención, el uso de hidróxido de tetrapropilamonio como una sal de hidróxido orgánico en la síntesis del material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 permite la síntesis de un material zeolítico que tiene poco o nada de sodio y/o potasio, de manera que, además de las ventajas mencionadas anteriormente, el material zeolítico directamente resultante del proceso de cristalización no debe someterse posteriormente a uno o más procedimientos de intercambio iónico para obtener un producto que contiene poco o nada de sodio y/o potasio que en la mayoría de las aplicaciones conduce a efectos no deseados. Esto contrasta con la técnica anterior analizada en la parte
30 introductoria de la presente solicitud en donde también en los casos en los que se emplea silicio elemental para generar una zeolita, esto se realiza en presencia de hidróxido de sodio de manera que el producto resultante en consecuencia debe someterse a uno o más procedimientos de intercambio iónico para obtener una zeolita que tiene poco o nada de
35 sodio y/o potasio, como se proporciona directamente de acuerdo con el proceso de la invención.

De acuerdo con el proceso de la invención, se prefiere además que la mezcla cristalizada en la etapa (3) contenga el 0,5 % en peso o menos de uno o más elementos M basado en el 100 % en peso de uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti calculada como los elementos y más preferentemente el 0,3 % en peso o menos de los uno o más elementos M, más preferentemente el 0,1 % en peso o menos, más preferentemente el 0,05 % en peso o menos, más preferentemente el 0,01 % en peso o menos, más preferentemente el 0,005 % en peso o menos, más preferentemente el 0,001 % en peso o menos, más preferentemente el 0,0005 % en peso o menos y más preferentemente el 0,0001 % en peso o menos de uno o más elementos M basado en el 100 % en peso de Y. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, la mezcla cristalizada en la etapa (3) está sustancialmente libre de los uno o más elementos M de acuerdo con realizaciones
45 particulares y preferidas como se define en la presente solicitud.

Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones del proceso de la invención en donde la mezcla cristalizada en la etapa (3) contenga el 1 % en peso o menos de uno o más elementos M basado en el 100 % en peso del uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti calculada como elemento, en donde M representa sodio o potasio.

50 De acuerdo con dichas realizaciones particulares y preferidas con respecto al contenido de uno o más elementos M contenidos en la mezcla cristalizada en la etapa (3), se prefiere además que M represente tanto sodio como potasio, de manera que el material zeolítico resultante contenga poco a ninguno de ambos metales alcalinos de acuerdo con cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas de la presente invención. Más preferentemente, M representa cualquier metal que pertenezca al grupo de metales alcalinos y, en particular, Li, Na, K, Rb y Cs. De acuerdo con
55 realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, además de contener poco o ningún metal alcalino, la mezcla cristalizada en la etapa (3) contiene adicionalmente poco o ningún metal alcalinotérreo, de manera que M represente preferentemente el grupo de metales alcalinos y alcalinotérreos y en particular Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba.

Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones del proceso de la invención en donde M representa preferentemente sodio y potasio, más preferentemente para el grupo de metales alcalinos y más preferentemente en donde M representa el grupo de metales alcalinos y alcalinotérreos.

5 De acuerdo con realizaciones preferidas del proceso de la invención en donde la mezcla cristalizada en la etapa (3) comprende uno o más elementos trivalentes X además de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti, en principio, no existe ninguna restricción particular de acuerdo con la presente invención con respecto a las cantidades respectivas de dichos uno o más elementos trivalentes X y uno o más elementos tetravalentes Y, respectivamente, siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de
10 armazón de MFI que comprende YO_2 y X_2O_3 se pueda cristalizar en la etapa (3). Por lo tanto, a modo de ejemplo, la relación molar de la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y a la cantidad total de los uno o más elementos trivalentes X puede variar en cualquier valor de 1 a 1.000, en donde preferentemente dicha relación molar varía de 2 a 500 y más preferentemente de 4 a 300, más preferentemente de 6 a 100, más preferentemente de 8 a 50, más preferentemente de 10 a 30 y más preferentemente de 11 a 26. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas de la misma, la relación molar de la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y a la cantidad
15 total de los uno o más elementos trivalentes X varía de 12 a 24.

Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones del proceso de la invención de acuerdo con la presente invención, en donde en la mezcla cristalizada en la etapa (3) la relación molar de la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti a la cantidad total de los uno o más elementos trivalentes X varía de 1 a 1.000.

20 Con respecto a las condiciones en las que la cristalización se realiza en la etapa (3) del proceso de la invención, de nuevo no se aplica ninguna restricción particular siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 pueda cristalizarse en el curso de la misma siempre que la cristalización en la etapa (3) implique el calentamiento de la mezcla; en donde la cristalización en la etapa (3) se realiza en condiciones solvotérmicas, en donde el pH de la mezcla usada para la cristalización en la etapa (3) varía de 13 a 16. Esto se aplica
25 no solo a la temperatura y presión en las que se puede realizar la etapa (3) sino también con respecto al pH de la mezcla sometida a dicho procedimiento de cristalización en la etapa (3) siempre que la cristalización se realice con calentamiento solvotérmico. Por lo tanto, en principio, el pH de dicha mezcla que varía de 13 a 16 puede adoptar cualquier valor concebible en dicho intervalo, siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 pueda cristalizarse. De acuerdo con la presente invención, dicha mezcla muestra un pH
30 básico que, en consecuencia, es mayor que $pH = 7$ y en donde el pH de la mezcla usada para la cristalización en la etapa (3) varía de 13 a 16, preferentemente de 13,5 a 15,8, más preferentemente de 14 a 15,5 y más preferentemente de 14,5 a 15,3. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, el pH de la mezcla usada para la cristalización en la etapa (3) está comprendido en el intervalo de 14,7 a 15.

De acuerdo con la presente invención, no existe ninguna restricción particular en cuanto al método que se emplea para determinar el pH de la mezcla usada o la cristalización en la etapa (3) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas de la misma, en donde se prefieren valores de pH específicos, siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 se pueda cristalizar en la etapa (3) a dicho valor de pH. Sin embargo, de acuerdo con el proceso de la invención, se prefiere que el nivel de pH de la mezcla usada para la cristalización en la etapa (3) se determine usando un electrodo de vidrio y más preferentemente
40 a través de un electrodo de vidrio convencional. De acuerdo con una definición particularmente preferida de los valores de pH empleados para definir las realizaciones particulares y preferidas del proceso de la invención, dichos valores de pH se refieren a los valores obtenidos de acuerdo con la norma DIN 19263.

Con respecto a los parámetros de temperatura y presión a los que se puede realizar la cristalización en la etapa (3) de acuerdo con el proceso de la invención, se ha señalado anteriormente que cualquier condición adecuada a este
45 respecto puede emplearse en el proceso de la invención siempre que la cristalización en la etapa (3) se realice en condiciones solvotérmicas y que se pueda obtener un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de IMF que comprende YO_2 . De acuerdo con la presente invención, la cristalización se realiza por calentamiento de la mezcla. A este respecto, la mezcla cristalizada en la etapa (3) puede calentarse a cualquier temperatura adecuada, en donde preferentemente se elige una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C. Más preferentemente, la cristalización en la etapa (3) implica el calentamiento de la mezcla a una temperatura comprendida en el intervalo de 120 a 220 °C y más preferentemente de 140 a 200 °C y más preferentemente de 160 a 180 °C. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención, la cristalización en la etapa (3) implica el calentamiento de la mezcla a una temperatura que varía de 165 y 175 °C.

Por lo tanto, se prefieren aún más las realizaciones de la presente invención en donde la cristalización en la etapa (3) implica el calentamiento de la mezcla, preferentemente a una temperatura de 100 a 250 °C.

Con respecto a la presión a la que se realiza la cristalización en la etapa (3), de nuevo no se aplica ninguna restricción particular como se indica anteriormente, en donde, en consecuencia, esto se aplica en relación con realizaciones particulares y preferidas del proceso de la invención en donde la cristalización en la etapa (3) se realiza bajo

5 calentamiento siempre que la cristalización en la etapa (3) se realice en condiciones solvotérmicas. Por lo tanto, la cristalización en la etapa (3) se puede realizar principalmente bajo presión normal. Sin embargo, de acuerdo con realizaciones preferidas del proceso de la invención, la cristalización de la mezcla en la etapa (3) se realiza a una presión que se eleva con respecto a la presión normal. La expresión "presión normal", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a una presión de 101.325 Pa en el caso ideal. Sin embargo, esta presión puede variar dentro de los límites conocidos por el experto en la materia. A modo de ejemplo, esta presión puede estar en el intervalo de 95.000 a 106.000 Pa o de 96.000 a 105.000 Pa o de 97.000 a 104.000 Pa o de 98.000 a 103.000 Pa de 99.000 a 102.000 Pa.

10 De acuerdo con el proceso de la invención, la cristalización en la etapa (3) implica el calentamiento de la mezcla, en donde dicho calentamiento se realiza en condiciones solvotérmicas, lo que significa que la mezcla se cristaliza a presión autógena del disolvente que se usa, por ejemplo, realizando dicho calentamiento en un autoclave u otros vasos de cristalización adecuados para generar condiciones solvotérmicas. En realizaciones particularmente preferidas en donde el disolvente comprende agua y preferentemente agua destilada, el calentamiento en la etapa (3) se realiza, en consecuencia, preferentemente en condiciones hidrotérmicas.

15 Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones del proceso de la invención en donde la cristalización en la etapa (3) se lleva a cabo en condiciones solvotérmicas, preferentemente en condiciones hidrotérmicas.

20 De acuerdo con realizaciones particulares del proceso de la invención en donde la mezcla obtenida en la etapa (2) contiene materia sólida y en particular cualquier sólido residual en forma de un residuo sólido real y/o sólido suspendido en la mezcla, la mezcla se libera de la materia sólida después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) y en particular de materia sólida que forma un residuo sólido en la mezcla obtenida en la etapa (2). En particular, dicha separación de la materia sólida de la mezcla obtenida en la etapa (2) se aplica en los casos en donde dicho residuo sólido comprende o consiste principalmente en uno o más de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental y que comprenden una mezcla de Si y Ti se proporcionada en la mezcla preparada en la etapa (1). De acuerdo con el proceso de la invención, no se aplica ninguna restricción particular en relación con el método por el cual la mezcla se libera de la materia sólida residual, de manera que dicha etapa de separación se puede realizar por cualquiera de la una o más etapas de filtración, centrifugación, decantación, incluyendo cualquier combinación y/o secuencia de uno o más de dichos medios de separación. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, sin embargo, se prefiere que la separación de la materia sólida de la mezcla obtenida en la etapa (2) se logre mediante una o más etapas de filtración.

30 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la mezcla se libera de la materia sólida después de la etapa (2) y antes de la etapa (3), preferentemente por filtración, centrifugación y/o por decantación y más preferentemente por filtración.

35 El aparato que puede usarse en la presente invención para la cristalización no está particularmente restringido, siempre que puedan realizarse los parámetros deseados para el proceso de cristalización. En particular, con respecto a las realizaciones preferidas que requieren condiciones de cristalización particulares tales como en las realizaciones preferidas realizadas en condiciones solvotérmicas, se puede usar cualquier tipo de autoclave o vaso de digestión.

40 Además, con respecto al período en el que el calentamiento preferido en la etapa (3) del proceso de la invención se realiza para cristalizar el material zeolítico, de nuevo no existe ninguna restricción particular a este respecto siempre que el período de calentamiento sea adecuado para lograr la cristalización de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO₂. Por lo tanto, a modo de ejemplo, el período de calentamiento puede variar en cualquier valor de 5 a 120 h y preferentemente de 10 a 96 h, más preferentemente de 15 a 72 h, más preferentemente de 18 a 48 h, más preferentemente de 20 a 42 h, más preferentemente de 22 a 36 h y más preferentemente de 24 a 30 h. De acuerdo con realizaciones alternativas, el período de calentamiento puede variar de 2 a 20 d y preferentemente varía de 3 a 14 d, más preferentemente de 4 a 10 d y más preferentemente de 5 a 7 d.

45 De acuerdo con la presente invención, la mezcla se calienta en la etapa (3), dicho calentamiento puede realizarse durante todo el proceso de cristalización o durante sólo una o más partes de la misma, siempre que un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO₂ pueda cristalizarse. Preferentemente, el calentamiento se realiza durante toda la duración de la cristalización.

50 Además, con respecto a los medios de cristalización en la etapa (2) del proceso de la invención, es posible principalmente de acuerdo con la presente invención realizar dicha cristalización en condiciones estáticas o mediante agitación de la mezcla. De acuerdo con realizaciones que implican la agitación de la mezcla, no existe ninguna restricción particular en cuanto a los medios por los cuales dicha agitación se puede realizar de manera que cualquiera de los medios vibratorios, rotación del vaso de reacción y/o agitación mecánica de la mezcla de reacción pueda ser empleado para este efecto en donde de acuerdo con dichas realizaciones, se prefiere que la agitación se logre agitando la mezcla de reacción. Sin embargo, de acuerdo con realizaciones preferidas como alternativa, la cristalización se realiza en condiciones estáticas, es decir en ausencia de cualquier medio particular de agitación

durante el proceso de cristalización.

5 En general, el proceso de la presente invención puede comprender opcionalmente etapas adicionales para el tratamiento y/o la transformación física y/o química adicional del material zeolítico cristalizado en la etapa (2) de la mezcla proporcionada en la etapa (1). El material cristalizado puede estar sujeto, por ejemplo, a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico obtenido de la cristalización en la etapa (2) está sujeto preferentemente a al menos un aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

10 El aislamiento del producto cristalizado se puede lograr por cualquier medio concebible. Preferentemente, el aislamiento del producto cristalizado se puede lograr por medio de métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación y/o decantación, en donde los métodos de filtración pueden implicar etapas de filtración por succión y/o presión.

15 Con respecto a uno o más procedimientos de lavado opcionales, puede usarse cualquier disolvente concebible. Los agentes de lavado que pueden usarse son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol o mezclas de dos o más de los mismos. Son ejemplos de mezclas las mezclas de dos o más alcoholes, tales como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol o mezclas de agua y al menos un alcohol, tal como agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefiere agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferentemente agua y etanol, siendo muy particularmente preferida el agua destilada como único agente de lavado.

20 Preferentemente, el material zeolítico separado se lava hasta que el pH del agente de lavado, preferentemente el agua de lavado, esté en el intervalo de 6 a 8, preferentemente de 6,5 a 7,5.

25 Además, el proceso de la invención puede comprender opcionalmente una o más etapas de secado. En general, se puede usar cualquier medio de secado concebible. Los procedimientos de secado incluyen preferentemente calentamiento y/o aplicación de vacío al material zeolítico. En realizaciones previstas de la presente invención, una o más etapas de secado pueden implicar secado por pulverización, preferentemente granulación por pulverización del material zeolítico.

30 En realizaciones que comprenden al menos una etapa de secado, las temperaturas de secado están preferentemente en el intervalo de 25 °C a 150 °C, más preferentemente de 60 a 140 °C, más preferentemente de 70 a 130 °C, e incluso más preferentemente en el intervalo de 75 a 125 °C. Las duraciones de secado están preferentemente en el intervalo de 2 a 60 h, más preferentemente en el intervalo de 6 a 48 horas, más preferentemente de 12 a 36 h e incluso más preferentemente de 18 a 30 h.

35 Además o como alternativa al secado opcional del material zeolítico obtenido en la etapa (3), se prefiere en realizaciones particulares del proceso de la invención que el material zeolítico esté sujeto a un procedimiento de calcinación. En principio, dicho procedimiento de calcinación puede realizarse a cualquier temperatura adecuada, en donde se prefiere que la temperatura a la que se realiza dicha calcinación sea suficiente para permitir la eliminación de al menos una parte de materiales orgánicos contenidos en la estructura microporosa del material zeolítico debido al uso de la una o más sales de hidróxido orgánico en el proceso de la invención. Por lo tanto, a modo de ejemplo, la calcinación de acuerdo con realizaciones preferidas del proceso de la invención se puede realizar adecuadamente a una temperatura en el intervalo de 300 a 850 °C, en donde preferentemente dicha etapa de calcinación se realiza a una temperatura de 350 a 700 °C y más preferentemente de 400 a 600 °C. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, la calcinación en la etapa (6) se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de 450 a 550 °C.

Por lo tanto, se prefieren adicionalmente realizaciones del proceso de la invención, en donde dicho proceso comprende además

- 45 (4) aislar el material zeolítico, preferentemente por métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación y/o decantación;
y/o
(5) lavar el material zeolítico; y/o
(6) secar y/o calcinar el material zeolítico; y/o
50 (7) someter el material zeolítico a un procedimiento de intercambio iónico;
en donde uno o más de dichas etapas se repiten preferentemente una o más veces.

De acuerdo con el proceso de la invención, la mezcla cristalizada obtenida en la etapa (3) puede someterse directamente a cualquiera de la una o más de las etapas de tratamiento preferidas de aislamiento (4) y/o lavado (5) y/o secado y/o calcinación (6) y/o procedimiento de intercambio iónico (7). Como alternativa, la mezcla cristalizada obtenida en la etapa (3) puede someterse primero a un tratamiento antes de cualquiera de la una o más etapas (4),

(5), (6) y/o (7). En particular, de acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención que comprenden una o más etapas de tratamiento después de la cristalización en la etapa (3), se prefiere que el producto de cristalización obtenido en la etapa (3) y en particular la mezcla de cristalización obtenida directamente en dicha etapa se ajuste a un pH en el intervalo de 5 a 9 y más preferentemente de 6 a 8 e incluso más preferentemente de 6,5 a 7,5. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención que implican una o más etapas de tratamiento (4), (5), (6) y/o (7), se prefiere que el producto de cristalización obtenido en la etapa (3) y en particular la mezcla de cristalización obtenida de dicha etapa se neutralice primero antes de cualquiera de la una o más de las etapas de tratamiento y en particular que su pH se ajuste a un valor comprendido en el intervalo de 6,8 a 7,2, en donde los valores de pH se refieren preferentemente a los valores determinados a través de un electrodo de vidrio convencional como se define en la presente solicitud.

Por lo tanto, se prefieren aún más realizaciones del proceso de la invención, en donde después de la etapa (3) y antes de la etapa (4) el pH del producto de cristalización se ajusta a un pH en el intervalo de 5 a 9.

De acuerdo con el proceso de la invención, el material zeolítico cristalizado en la etapa (3) puede estar sujeto opcionalmente a al menos una etapa de un procedimiento de intercambio iónico en la etapa (7), en donde la expresión "intercambio iónico" de acuerdo con la presente invención en general se refiere a elementos iónicos y/o moléculas no estructurales contenidas en el material zeolítico que, en consecuencia, son intercambiados por otros iones, que generalmente se proporcionan desde una fuente externa.

En general, cualquier procedimiento de intercambio iónico concebible con todos los elementos y/o moléculas iónicos posibles puede realizarse sobre el material zeolítico. Preferentemente, como elementos iónicos, se emplea al menos un catión y/o un elemento catiónico, que se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , e iones metálicos catalíticamente activos. Preferentemente, el material zeolítico se intercambia iones en primer lugar con H^+ y/o NH_4^+ y más preferentemente con NH_4^+ , antes de someterse a otro procedimiento de intercambio iónico, más preferentemente antes de someterse a intercambio iónico con uno o más iones metálicos catalíticamente activos. Con respecto a realizaciones preferidas de la presente invención en donde se lleva a cabo un intercambio iónico del material zeolítico con NH_4^+ antes de someterse a un procedimiento de intercambio iónico adicional, esto también puede lograrse mediante la transformación de iones H^+ ya contenidos en el material zeolítico en iones NH_4^+ mediante el tratamiento adecuado con amoníaco o cualquier compuesto precursor del mismo.

De acuerdo con una realización adicional del proceso de la invención, el material zeolítico cristalizado en la etapa (3) se somete directamente a al menos una etapa de secado, preferentemente a secado por pulverización y/o granulación por pulverización, sin aislamiento, lavado o secado del material zeolítico de antemano. Someter directamente la mezcla obtenida de la etapa (3) del proceso de la invención a una etapa de secado por pulverización o granulación por pulverización tiene la ventaja de que el aislamiento y el secado se realizan en una sola etapa. En consecuencia, de acuerdo con esta realización de la presente invención, se proporciona un proceso aún más preferido en donde también se minimiza el número de etapas de tratamiento posterior a la síntesis, como resultado de lo cual el material zeolítico se puede obtener a partir de un proceso altamente simplificado.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el material zeolítico obtenido de la cristalización en la etapa (3) se somete a al menos una etapa de aislamiento en (4) antes de someterse a al menos un procedimiento de intercambio iónico, preferentemente a al menos una etapa de aislamiento en (4) seguida de al menos una etapa de lavado en (5) y más preferentemente a al menos una etapa de aislamiento en (4) seguida de al menos una etapa de lavado en (5) seguida de al menos una etapa de secado y/o calcinación en (6).

En general, el material zeolítico obtenido de acuerdo con el proceso de la invención puede ser cualquier material zeolítico concebible, en donde dicho material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 y preferentemente que además comprende X_2O_3 formado en la etapa (3) comprende una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón de tipo MFI. Entre los materiales zeolíticos preferidos que comprenden una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón de tipo MFI, no existe ninguna restricción particular ni con respecto al tipo y/o número de los mismos, ni con respecto a la cantidad de los mismos en el material zeolítico. De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, las una o más zeolitas que tienen la estructura de armazón de MFI comprenden una o más zeolitas seleccionadas de entre el grupo que consiste en ZSM-5, ZBM-10, [As-Si-O]-MFI, [Fe-Si-O]-MFI, [Ga-Si-O]-MFI, AMS-1B, AZ-1, Bor-C, boralita C, encillita, FZ-1, LZ-105, H-ZSM-5 monoclinica, B-ZSM-5, mutinaíta, NU-4, NU-5, silicalita, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQ-TB y mezclas de dos o más de las mismas, en donde más preferentemente el material zeolítico comprende silicalita, ZSM-5, TS-1, B-ZSM-5 o mezclas de dos o más de las mismas.

Además de un proceso para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 , también se divulga en el presente documento un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 , que se obtiene mediante el proceso de acuerdo con la presente invención o mediante cualquier proceso concebible que da lugar a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 , obtenible de acuerdo con el proceso de la invención, en donde, en particular, el proceso de la invención designa cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas del mismo como se definen en la presente

solicitud.

Con respecto al material zeolítico de la presente invención, el tipo de estructura de armazón es MFI, como se describe, por ejemplo, en "Atlas of Zeolite Framework Types", 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001). De nuevo, con respecto a las realizaciones preferidas, no existe ninguna restricción particular en cuanto al tipo y/o número de zeolitas que tienen una estructura de armazón de tipo MFI que pueden estar comprendidas en el material zeolítico, en donde preferentemente dichas una o más zeolitas se seleccionan de entre el grupo que consiste en ZSM-5, ZBM-10, [As-Si-O]-MFI, [Fe-Si-O]-MFI, [Ga-Si-O]-MFI, AMS-1B, AZ-1, Bor-C, boralita C, encilita, FZ-1, LZ-105, H-ZSM-5 monoclinica, B-ZSM-5, mutinaíta, NU-4, NU-5, silicalita, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ- 01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQ-TB y mezclas de dos o más de las mismas. De acuerdo con realizaciones de las mismas que son particularmente preferidas de acuerdo con la presente invención, el material zeolítico comprende una o más zeolitas seleccionadas de entre el grupo que consiste en silicalita, ZSM-5, TS-1, B-ZSM-5 y mezclas de dos o más de las mismas.

Dependiendo de las necesidades específicas de su aplicación, los materiales zeolíticos como se divulga en el presente documento pueden emplearse como tales, como en forma de un polvo, un polvo en aerosol o un granulado en aerosol obtenido mediante las técnicas de separación descritas anteriormente, por ejemplo, decantación, filtración, centrifugación o pulverización.

En muchas aplicaciones industriales, a menudo se desea por parte del usuario que no emplee el material zeolítico como polvo o material pulverizado, es decir, el material zeolítico obtenido mediante la separación del material de su agua madre, que incluye opcionalmente el lavado y el secado y calcinación posterior, sino un material zeolítico que se procesa aún más para dar piezas moldeadas. Dichas piezas moldeadas se requieren particularmente en muchos procesos industriales, por ejemplo, en muchos procesos en donde el material zeolítico de la presente invención se emplea como catalizador o adsorbente.

En consecuencia, también se divulga en el presente documento una pieza moldeada que comprende uno o más de los materiales zeolíticos de la invención.

En general, el polvo o el material pulverizado se pueden moldear sin ningún otro compuesto, por ejemplo, mediante compactación adecuada, para obtener piezas moldeadas de una geometría deseada, por ejemplo, comprimidos, cilindros, esferas o similares.

Preferentemente, el polvo o material pulverizado se mezcla o se recubre con un aglutinante refractario adecuado. En general, los aglutinantes adecuados son todos los compuestos que transmiten adherencia y/o cohesión entre las partículas de los uno o más materiales zeolíticos a unir, que va más allá de la fisiorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de dichos aglutinantes son los óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las arcillas de origen natural que pueden emplearse incluyen la familia de montmorillonita y caolín, cuyas familias incluyen las subbentonitas y los caolines comúnmente conocidos como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que el principal componente mineral es halloysita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Dichas arcillas se pueden usar en estado en bruto como originalmente se extrajeron o someterse inicialmente a calcinación, tratamiento con ácido o modificación química. Además, los uno o más de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se pueden componer con un material de matriz porosa tal como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-zirconia, sílice-toria, sílice-berilio y sílice-titanita así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-zirconia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-zirconia.

Por lo tanto, uno o más de los materiales zeolíticos divulgados en el presente documento también se pueden proporcionar en forma de materiales extruidos, aglomerados, comprimidos o partículas de cualquier otra forma adecuada, para su uso como un lecho lleno de catalizador en partículas o como piezas moldeadas tales como placas, monturas, tubos o similares.

También preferentemente, el polvo o el material pulverizado, opcionalmente después de mezclar o recubrir con un aglutinante refractario adecuado como se describe anteriormente, se forma en una suspensión, por ejemplo con agua, que se deposita sobre un portador refractario adecuado. La suspensión también puede comprender otros compuestos tales como, por ejemplo, estabilizantes, desespumantes, promotores o similares. Típicamente, el portador comprende un elemento, a menudo denominado portador "de panal", que comprende uno o más cuerpos refractarios que tienen una pluralidad de pasos de flujo de gas finos y paralelos que se extienden a través del mismo. Dichos portadores son bien conocidos en la técnica y pueden estar hechos de cualquier material adecuado tal como cordierita o similar.

En general, los materiales zeolíticos descritos anteriormente se pueden usar como tamiz molecular, adsorbente, catalizador, soporte de catalizador o aglutinante de los mismos. Por ejemplo, los materiales zeolíticos se pueden usar como tamiz molecular para secar gases o líquidos, para la separación molecular selectiva, por ejemplo, para la separación de hidrocarburos o aminas; como intercambiador de iones; como portador químico; como adsorbente, en particular como adsorbente para la separación de hidrocarburos o aminas; o como un catalizador. Lo más

preferentemente, los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente divulgación se usan como un catalizador y/o como un soporte de catalizador.

Por lo tanto, la presente divulgación se refiere además al uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones particulares y preferidas de la presente invención como un tamiz molecular, catalizador, soporte de catalizador y/o como un adsorbente, en donde el material zeolítico se usa preferentemente como una trampa molecular para compuestos químicos, como un catalizador y/o como un soporte de catalizador.

De acuerdo con la presente divulgación, uno o más de los materiales zeolíticos de la invención se pueden usar en un proceso catalítico, preferentemente como un catalizador y/o soporte de catalizador y más preferentemente como un catalizador. En general, el material zeolítico como se divulga en el presente documento puede usarse como un catalizador y/o soporte de catalizador en cualquier proceso catalítico concebible, en donde se prefiere un proceso que implica la conversión de al menos un compuesto orgánico, más preferentemente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono-carbono y/o carbono-oxígeno y/o carbono-nitrógeno, más preferentemente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono-carbono y/o carbono-oxígeno e incluso más preferentemente de compuestos orgánicos que comprenden al menos un enlace carbono-carbono.

Además, de acuerdo con la presente divulgación, se prefiere que uno o más de los materiales zeolíticos se usen como una trampa molecular para compuestos orgánicos. En general, cualquier tipo de compuesto orgánico puede quedar atrapado en los materiales zeolíticos, en donde se prefiere que el compuesto quede atrapado reversiblemente, de manera que se pueda liberar más tarde de los materiales zeolíticos, preferentemente en donde se libere el compuesto orgánico, preferentemente sin conversión del mismo, por un aumento de la temperatura y/o una disminución de la presión. Además, de acuerdo con la presente divulgación, se prefiere que uno o más de los materiales zeolíticos se usen para atrapar compuestos orgánicos cuyas dimensiones les permitan penetrar en el sistema microporoso de la estructura molecular. De acuerdo con otras realizaciones adicionales más divulgadas en el presente documento, se prefiere que los compuestos atrapados se liberen con al menos una conversión parcial de los mismos a un derivado químico y/o a un producto de descomposición de los mismos, preferentemente a un producto de descomposición térmica de los mismos.

Cuando se preparan composiciones catalíticas específicas o composiciones para diferentes fines, también es concebible mezclar uno o más de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente divulgación con al menos otro material catalíticamente activo o un material activo con respecto al fin previsto. También es posible mezclar al menos dos materiales de la invención diferentes que pueden diferir en su relación molar $YO_2:X_2O_3$, en donde los dos materiales de la invención diferentes, incluso más preferentemente en su relación molar $SiO_2:Al_2O_3$. También es posible mezclar al menos dos materiales de la invención diferentes con al menos otro material catalíticamente activo o un material activo con respecto al fin previsto.

Con respecto a las aplicaciones en las que se pueden emplear los materiales zeolíticos de la invención divulgados en el presente documento, estos se pueden usar de cualquier manera concebible, en donde se usan preferentemente como un tamiz molecular, como un adsorbente, para el intercambio iónico, como un catalizador y/o como un soporte de catalizador. Con respecto a las aplicaciones catalíticas específicas en las que se pueden emplear, no se aplica ninguna restricción particular siempre que se pueda lograr y/o mejorar un efecto catalítico, en donde los materiales zeolíticos se usan preferentemente como un catalizador para una reacción de oxidación y/o catalizada por ácido y más preferentemente como un catalizador para una o más de una reacción de isomerización, preferentemente la isomerización de uno o más hidrocarburos, una reacción de alquilación, una reacción de acilación, una reacción de epoxidación, una reacción de amoxidación y combinaciones de las mismas. De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el material zeolítico se usa como un catalizador de epoxidación.

Descripción de las figuras

Las Figuras 1, 5B y 6B respectivamente, muestran una micrografía electrónica de barrido (MEB) del producto de zeolita respectivo que se obtuvo de acuerdo con los Ejemplos 1, 5B y 6B, respectivamente, usando un aumento de 5.000:1. En la esquina inferior derecha de las micrografías MEB, una unidad de longitud correspondiente a 5 μm en la imagen se indica como una barra a cuadros con 5 subunidades de 1 μm , respectivamente.

Las Figuras 2-4 respectivamente, muestran el patrón de difracción de rayos X (medido usando radiación de Cu K alfa-1) de los materiales cristalinos obtenidos de acuerdo con los Ejemplos 2-4. En la figura, el ángulo 2 theta en $^\circ$ se muestra a lo largo de la abscisa y las intensidades se representan a lo largo de la ordenada. Para comparación, el patrón de línea de ZSM-5 se ha incluido en los espectros.

La Figura 5A muestra el patrón de difracción de rayos X (medido usando radiación Cu K alfa-1) del material cristalino obtenido de acuerdo con el Ejemplo 5. En la figura, el ángulo 2 theta en $^\circ$ se muestra a lo largo de la abscisa y las intensidades se representan a lo largo de la

ordenada. Para comparación, el patrón de línea de ZSM-5 se ha incluido en los espectros.

Las Figuras 6A y 7 respectivamente, muestran el patrón de difracción de rayos X (medido usando radiación de Cu K alfa-1) de los materiales cristalinos obtenidos de acuerdo con los Ejemplos 6 y 7. En las figuras respectivas, el ángulo 2 theta en ° se muestra a lo largo de la abscisa y las intensidades se representan a lo largo de la ordenada. Para comparación, el patrón de línea de TS-1 se ha incluido en los espectros respectivos.

La Figura 8 muestra el patrón de difracción de rayos X (medido usando radiación Cu K alfa-1) del material cristalino obtenido de acuerdo con el Ejemplo 8. En la figura, el ángulo 2 theta en ° se muestra a lo largo de la abscisa y las intensidades se representan a lo largo de la ordenada. Para comparación, el patrón de línea de ZSM-5 se ha incluido en el difractograma.

Ejemplos

15 **Ejemplo comparativo 1:** Síntesis de silicalita usando polvo de silicio

En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y sellado con la ayuda de un burbujeador de gas, se suspendieron 2,1 g de polvo de silicio (malla 325) en 170 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante 10 h, durante lo cual se disolvió el silicio hasta que quedó un residuo turbio de color gris claro en la solución. La solución se filtró antes de su transferencia a un autoclave. La mezcla de reacción así obtenida mostraba un pH de 15,27.

El autoclave se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 24 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado blanco. La suspensión se filtró y el sólido se lavó varias veces con agua. El sólido blanco se secó luego durante 24 h a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 2,261 g de un producto blanco.

25 La medición de la isoterma de adsorción de N₂ indicó que el material tenía un área de superficie de Langmuir de 625 m²/g.

Una imagen de la micrografía electrónica de barrido del producto resultante tomada con un aumento de 5.000:1 se muestra en la Figura 1.

Ejemplo comparativo 2: Síntesis de silicalita usando polvo de silicio

30 En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 250 ml y equipado con un condensador de reflujo y un burbujeador de gas, se suspendieron 2,1 g de polvo de silicio (malla 325) en 170 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante una noche mientras se conducía una corriente ligera de gas nitrógeno a través del aparato, durante la cual se disolvió el silicio. Después de la disolución completa, que se señaló al no observarse más formación de gas en la solución, quedó un residuo turbio de color gris claro. La solución se filtró luego por filtración por succión sobre un filtro de papel, proporcionando así una solución con un pH de 14,9. La mezcla de reacción así obtenida mostraba un pH de 15,27.

35 Se transfirieron 155,2 g de la solución a un autoclave, que luego se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 48 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado blanco. La suspensión se filtró por succión sobre un papel de filtro y el sólido se lavó con 500 ml de agua destilada. El sólido blanco se secó luego durante una noche a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 1,56 g de un producto marrón claro.

La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 2 muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de ZSM-5 que se ha incluido para comparación.

45 **Ejemplo comparativo 3:** Síntesis de silicalita usando polvo de silicio

En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 250 ml y equipado con un condensador de reflujo y un burbujeador de gas, se suspendieron 4,14 g de polvo de silicio (malla 325) en 170 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante una noche mientras se conducía una corriente ligera de gas nitrógeno a través del aparato, durante la cual se disolvió el silicio. Después de la disolución completa, que se señaló al no observarse más formación de gas en la solución, quedó un residuo turbio de color gris claro. La solución se filtró luego por filtración por succión sobre un filtro de papel, proporcionando así una solución con un pH de 14,9. La mezcla de reacción así obtenida mostraba un pH de 14,9.

5 Se transfirieron 157,1 g de la solución a un autoclave, que luego se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 48 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado blanco. La suspensión se filtró por succión sobre un papel de filtro y el sólido se lavó con 500 ml de agua destilada. El sólido blanco se secó luego durante una noche a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 5,01 g de un producto blanco.

Análisis elemental:
Si 45 % en peso

10 La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 3 muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de ZSM-5 que se ha incluido para comparación.

Ejemplo comparativo 4: Síntesis de silicalita usando polvo de silicio

15 Se repitió el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 3, en donde, después de preparar el gel de síntesis, se transfirieron 151,5 g de la solución filtrada a un autoclave, que luego se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 120 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado blanco. La suspensión se filtró por succión sobre un papel de filtro y el sólido se lavó con 1 litro de agua destilada. El sólido blanco se secó luego durante una noche a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 7,19 g de un producto beige.

Análisis elemental:
Si 45 % en peso

20 La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 4 muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de ZSM-5 que se ha incluido para comparación.

Ejemplo comparativo 5: Síntesis de ZSM-5 usando polvos de silicio y aluminio

25 En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y sellado con la ayuda de un burbujeador de gas, se suspendieron 2,1 g de polvo de silicio (malla 325) y 86 mg de polvo de aluminio en 170 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante 7 h, durante lo cual se disolvió el silicio hasta que quedó un residuo turbio de color gris claro en la solución. La solución se filtró antes de su transferencia a un autoclave. La mezcla de reacción así obtenida mostraba un pH de 15,30.

30 El autoclave se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 336 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado blanco. La suspensión se filtró y el sólido se lavó varias veces con agua. El sólido blanco se secó luego durante 24 h a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 1,823 g de un producto blanco.

35 La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 5A muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de ZSM-5 que se ha incluido para comparación.

Una imagen de micrografía electrónica de barrido del producto resultante tomada con un aumento de 5.000:1 se muestra en la Figura 5B.

Ejemplo 6: Síntesis de TS-1 usando polvos de silicio y titanio

40 En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y sellado con la ayuda de un burbujeador de gas, se suspendieron 2,1 g de polvo de silicio (malla 325) y 60 mg de polvo de titanio en 170 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante 7 h, durante lo cual se disolvió el silicio hasta que quedó un residuo turbio de color gris claro en la solución. La solución se filtró antes de su transferencia a un autoclave. La mezcla de reacción así obtenida mostraba un pH de 15,9.

45 El autoclave se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 24 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado blanco. La suspensión se filtró y el sólido se lavó varias veces con agua. El sólido blanco se secó luego durante 24 h a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 1,728 g de un producto blanco.

Análisis elemental:

Si	44 % en peso
Ti	0,9 % en peso

La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 6A muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de TS-1 que se ha incluido para comparación.

5 Una imagen de micrografía electrónica de barrido del producto resultante tomada con un aumento de 5.000:1 se muestra en la Figura 6B.

Ejemplo comparativo 7: Síntesis de TS-1 usando polvo de silicio y tetraetilortotitanato

10 En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 250 ml y equipado con un condensador de reflujo y un burbujeador de gas, se suspendieron 4,14 g de polvo de silicio (malla 325) en 161,3 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante una noche mientras se conducía una corriente ligera de gas nitrógeno a través del aparato, durante la cual se disolvió el silicio. Después de la disolución completa, que se señaló al no observarse más formación de gas en la solución, quedó un residuo turbio de color gris claro. La solución se filtró luego por filtración por succión sobre un filtro de papel.

15 Se colocaron 8,49 g de hidróxido de tetrapropilamonio acuoso (40 %) en un vaso de precipitados y se añadieron 2,7 g de tetraetilortotitanato mientras se agitaba la mezcla. Inicialmente, se formaron fibras blancas en la mezcla, que luego se disolvieron para proporcionar una solución transparente después de aproximadamente 1,5 h.

20 Las soluciones se unieron luego y se agitaron durante 10 min, obteniéndose así la mezcla de reacción con un pH de 14,8. Se transfirieron 148,5 g de la solución resultante a un autoclave, que luego se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 48 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado gris. La suspensión se diluyó hasta el doble de su volumen con agua y posteriormente se neutralizó a pH = 7 usando aproximadamente 300 g de ácido nítrico al 5 %. Durante la neutralización de la suspensión, un gel comienza a formarse a alrededor de pH = 11 para proporcionar una suspensión espesa que se filtró por succión sobre un papel de filtro y el sólido se lavó con agua destilada. El sólido se secó luego durante una noche a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 8,11 g de un producto blanco.

Análisis elemental:

Si	41 % en peso
Ti	6 % en peso

25 La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 7 muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de TS-1 que se ha incluido para comparación.

Conversión a la forma H:

30 En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 250 ml y equipado con un condensador de reflujo, se colocaron 80 g de una solución acuosa de ácido nítrico diluido (10 %), a la que se añadieron 4 g del producto calcinado. La mezcla resultante se agitó luego durante 1 h a reflujo de la solución. La suspensión blanca resultante se enfrió y el material de zeolita se retiró por filtración y se lavó cuatro veces con 250 ml de agua destilada. La torta de filtración se secó durante una noche a 120 °C y luego se calcinó durante 5 h a 650 °C en aire, proporcionando así 3,66 g de un producto cristalino blanco.

Prueba de óxido de propileno:

40 En la prueba de actividad catalítica, se introdujeron 0,5 g de zeolita TS-1 de titanio en la forma H preparada como se describió anteriormente junto con 45 ml de metanol en un reactor de vidrio resistente a la presión y se introdujeron 20 ml de propeno a 0 °C. Posteriormente se introdujeron 18 g de peróxido de hidrógeno (Merck, 30 % en peso en agua) mediante una bomba. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, la mezcla se despresurizó y la fase líquida se analizó mediante cromatografía de gases. La mezcla de reacción contenía 1,52 % en peso de óxido de propileno.

Ejemplo comparativo 8: Síntesis de Bor-ZSM-5 usando silicio y ácido bórico

En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 250 ml y equipado con un condensador de reflujo y un burbujeador de gas, se suspendieron 4,14 g de polvo de silicio (malla 325) en 161,3 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (40 %). La suspensión negra se agitó y se calentó a 50 °C durante una noche mientras

ES 2 728 232 T3

se conducía una corriente ligera de gas nitrógeno a través del aparato, durante la cual se disolvió el silicio. Después de la disolución completa, que se señaló al no observarse más formación de gas en la solución, quedó un residuo turbio de color gris claro. La solución se filtró luego por filtración por succión sobre un filtro de papel.

- 5 Se colocaron 8,49 g de hidróxido de tetrapropilamonio acuoso (40 %) en un vaso de precipitados y se añadieron 0,73 g de ácido bórico mientras se agitaba la mezcla. La mezcla se agitó luego adicionalmente para obtener una solución transparente después de 30 minutos.

- 10 Las soluciones se unieron luego y se agitaron durante 10 min, obteniéndose así la mezcla de reacción con un pH de 14,7. Se transfirieron 151,9 g de la solución resultante a un autoclave, que luego se calentó a 170 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 48 h. Después de enfriar, se obtuvo una solución transparente que contenía un precipitado gris. La suspensión se diluyó hasta el doble de su volumen con agua y posteriormente se neutralizó a pH = 7 usando aproximadamente 310 g de ácido nítrico al 5 %. Durante la neutralización de la suspensión, un gel comienza a formarse a alrededor de pH = 8 para proporcionar una suspensión espesa que se filtró por succión sobre un papel de filtro y el sólido se lavó con agua destilada. El sólido se secó luego durante una noche a 120 °C y se calcinó durante 5 h a 500 °C en aire para proporcionar 7,49 g de un producto blanco.

- 15 Análisis elemental:

Si	45 % en peso
B	0,17 % en peso

La caracterización del producto final por DRX como se muestra en la Figura 8 muestra que el producto tiene la estructura de armazón de tipo MFI, como se desprende del patrón de línea de TS-1 que se ha incluido para comparación.

REIVINDICACIONES

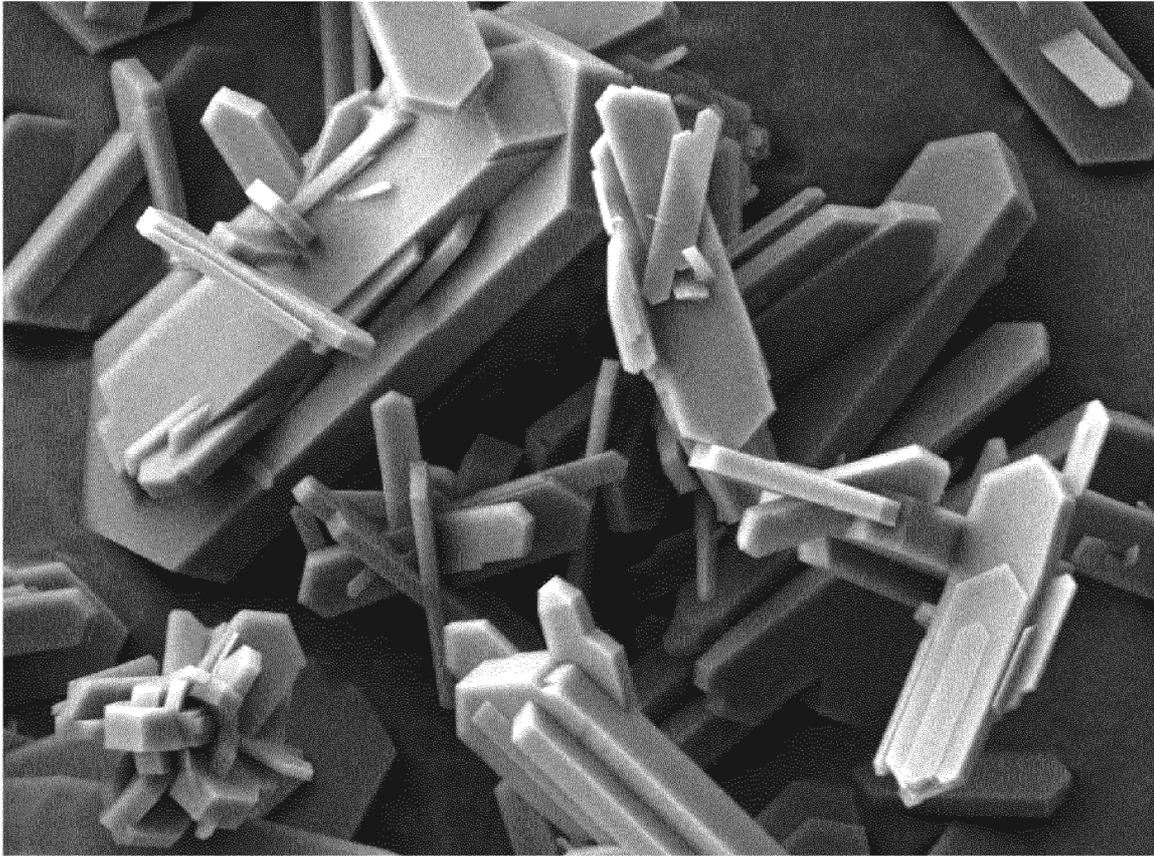
1. Un proceso de producción de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 , en donde dicho proceso comprende
- 5 (1) preparar una mezcla que comprende uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental, una o más sales de hidróxido orgánico y uno o más disolventes próticos; en donde las una o más sales de hidróxido orgánico comprenden uno o más moldes orgánicos catiónicos, en donde la sal de hidróxido orgánico es hidróxido de tetrapropilamonio; en donde los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental comprenden una mezcla de Si y Ti;
- 10 (2) hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (1) para convertir al menos parte de los uno o más elementos tetravalentes Y en una forma oxidica de los mismos que contiene uno o más enlaces simples Y-O y/o uno o más enlaces dobles Y=O; en donde después de la etapa (2) y antes de la etapa (3), se retira la materia sólida de la mezcla; y
- (3) cristalizar un material zeolítico a partir de la mezcla obtenida en la etapa (2);
- 15 en donde la cristalización en la etapa (3) implica el calentamiento de la mezcla; en donde la cristalización en la etapa (3) se realiza en condiciones solvotérmicas, en donde el pH de la mezcla usada para la cristalización en la etapa (3) varía de 13 a 16; y en donde los uno o más disolventes próticos comprenden uno o más disolventes seleccionados entre el grupo que consiste en alcanoles, agua y mezclas de dos o más de los mismos.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla preparada en la etapa (1) comprende adicionalmente uno o más elementos trivalentes X en forma elemental para producir un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 y X_2O_3 y en donde en la etapa (2) al menos parte de los uno o más elementos trivalentes X se convierte en una forma oxidica de los mismos.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 2, en donde los uno o más elementos trivalentes X en forma elemental se seleccionan de entre el grupo que consiste en Al, B, In, Ga y mezclas de dos o más de los mismos.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde después de la etapa (2) y antes de la etapa (3) una o más fuentes para YO_2 se añaden adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2).
- 25 5. El proceso de la reivindicación 4, en donde Y en la una o más fuentes para YO_2 se selecciona de entre el grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y mezclas de dos o más de los mismos.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde después de la etapa (2) y antes de la etapa (3), una o más fuentes para X_2O_3 se añaden adicionalmente a la mezcla obtenida en la etapa (2) para producir un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MFI que comprende YO_2 y X_2O_3 .
- 30 7. El proceso de la reivindicación 6, en donde X en la una o más fuentes para X_2O_3 se selecciona de entre el grupo que consiste en Al, B, In, Ga y mezclas de dos o más de los mismos.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde en la mezcla cristalizada en la etapa (3) la relación molar de la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y a la cantidad total de los uno o más elementos trivalentes X varía de 1 a 1.000.
- 35 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la mezcla cristalizada en la etapa (3) contiene el 1 % en peso o menos de uno o más elementos M basado en el 100 % en peso de los uno o más elementos tetravalentes Y calculada como elementos, en donde M representa sodio o potasio.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde M representa sodio y potasio.
- 40 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en la mezcla preparada en la etapa (1) la relación molar de la cantidad total de la una o más sales de hidróxido orgánico a la cantidad total de los uno o más elementos tetravalentes Y en forma elemental varía de 0,1 a 15.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la reacción de la mezcla en la etapa (2) implica el calentamiento de la mezcla.
- 45 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo dicho proceso además
- (4) aislar el material zeolítico;
y/o

- (5) lavar el material zeolítico;
y/o
- (6) secar y/o calcinar el material zeolítico;
y/o
- 5 (7) someter el material zeolítico a un procedimiento de intercambio iónico.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde después de la etapa (3) y antes de la etapa (4) el pH del producto de cristalización se ajusta a un pH en el intervalo de 5 a 9.

15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la calcinación en la etapa (6) se realiza a una temperatura en el intervalo de 300 a 850 °C.

Fig. 1



5000 : 1

5µm

Fig. 2

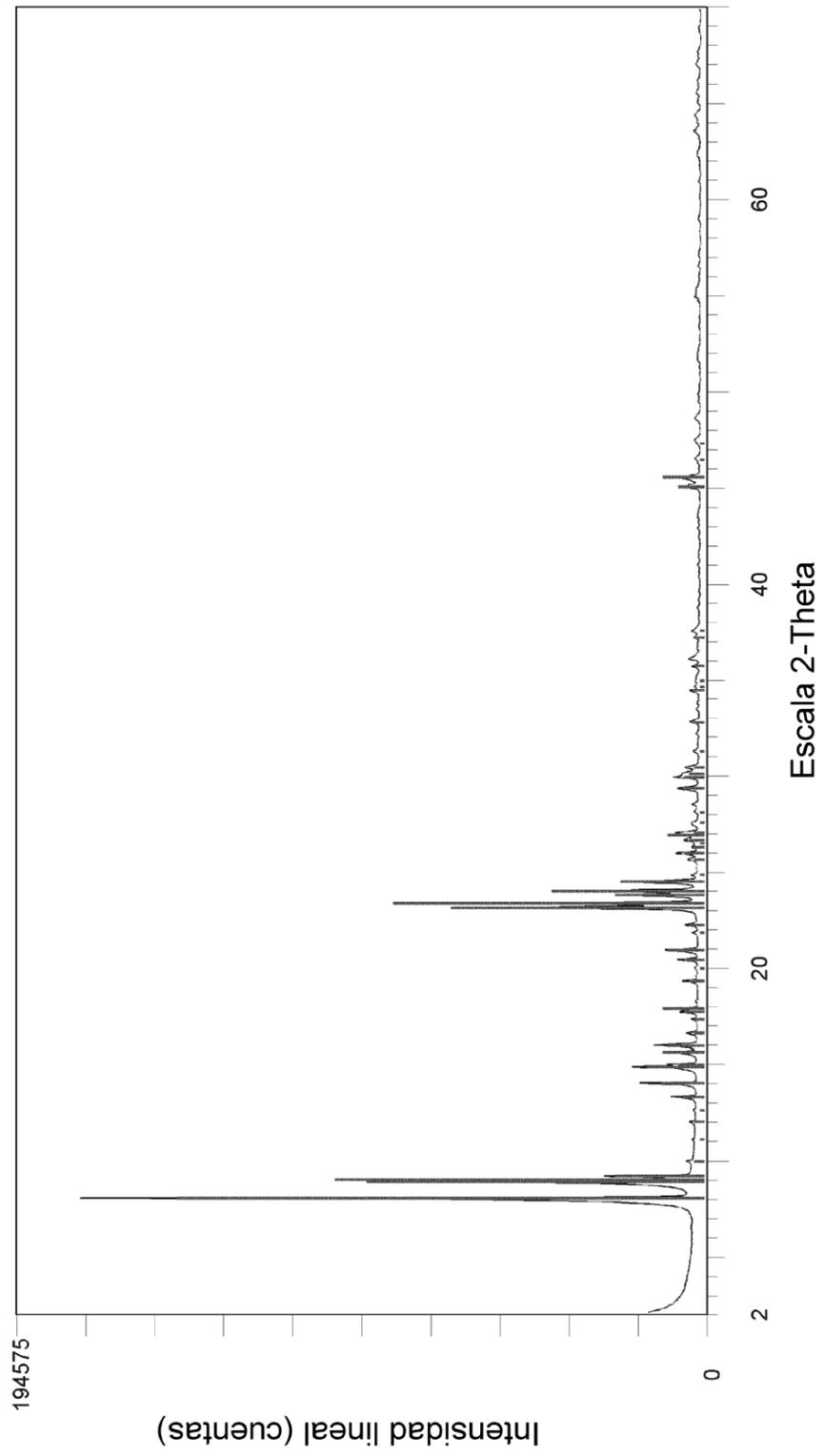


Fig. 3

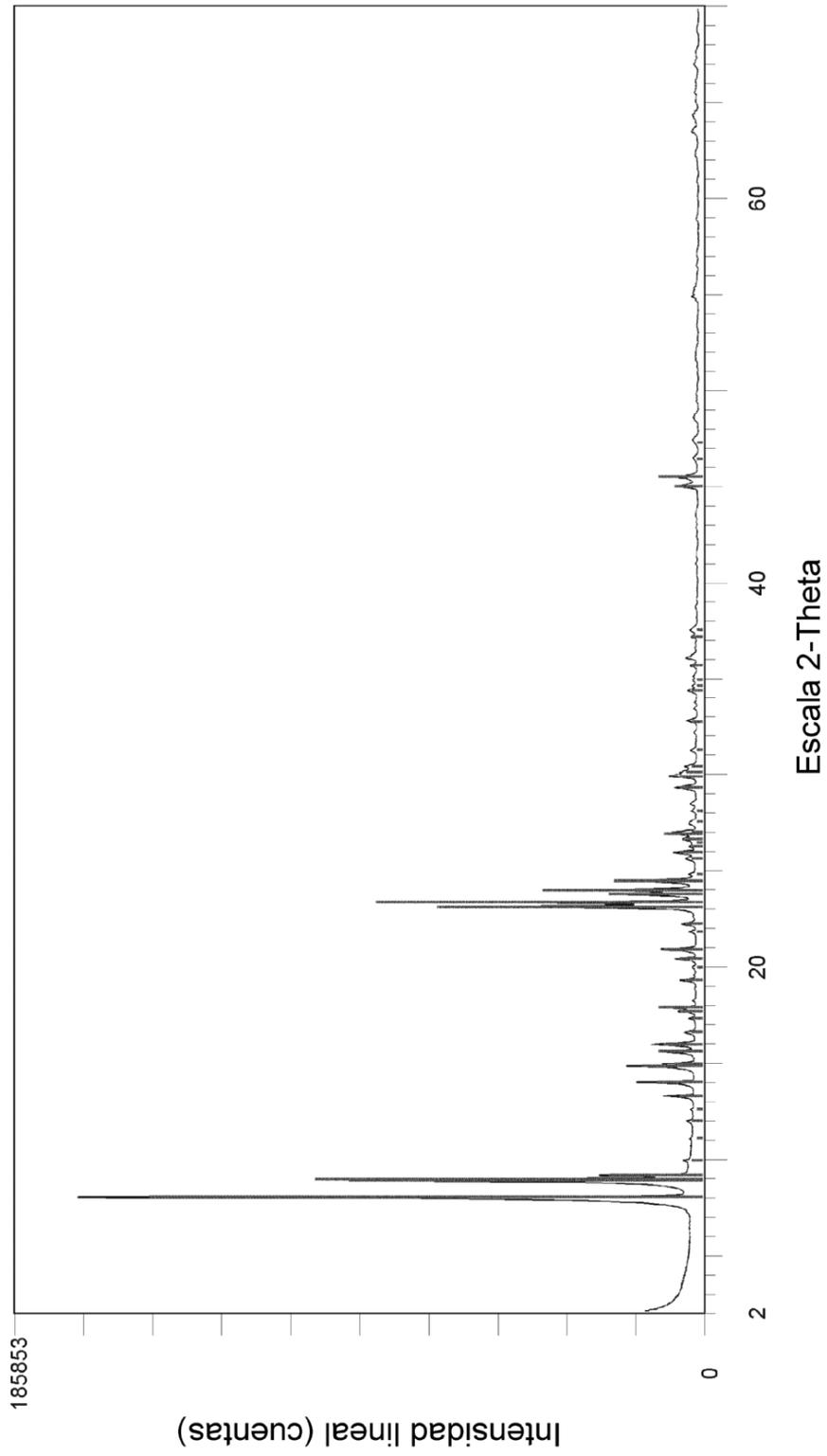


Fig. 4

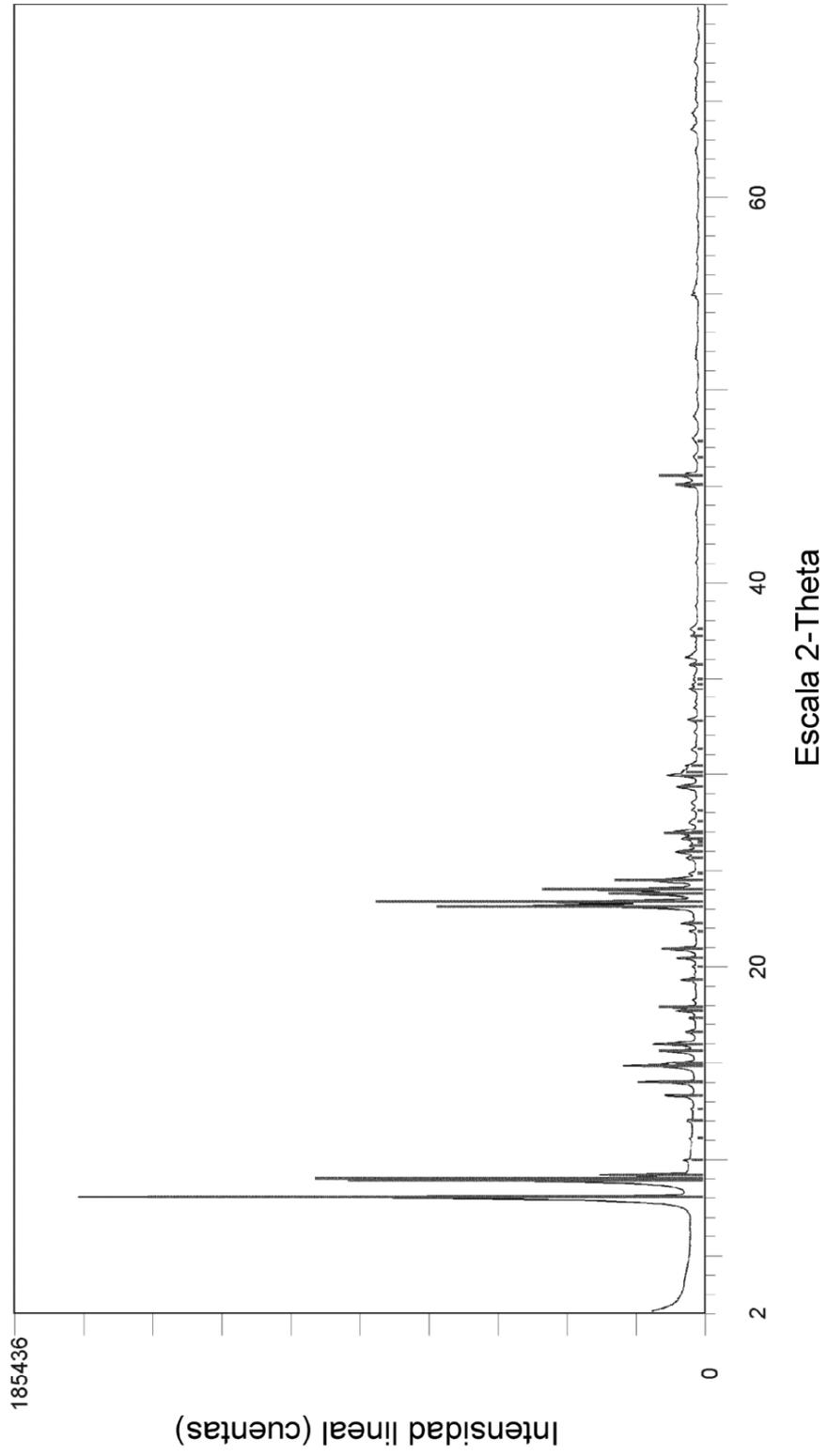


Fig. 5A

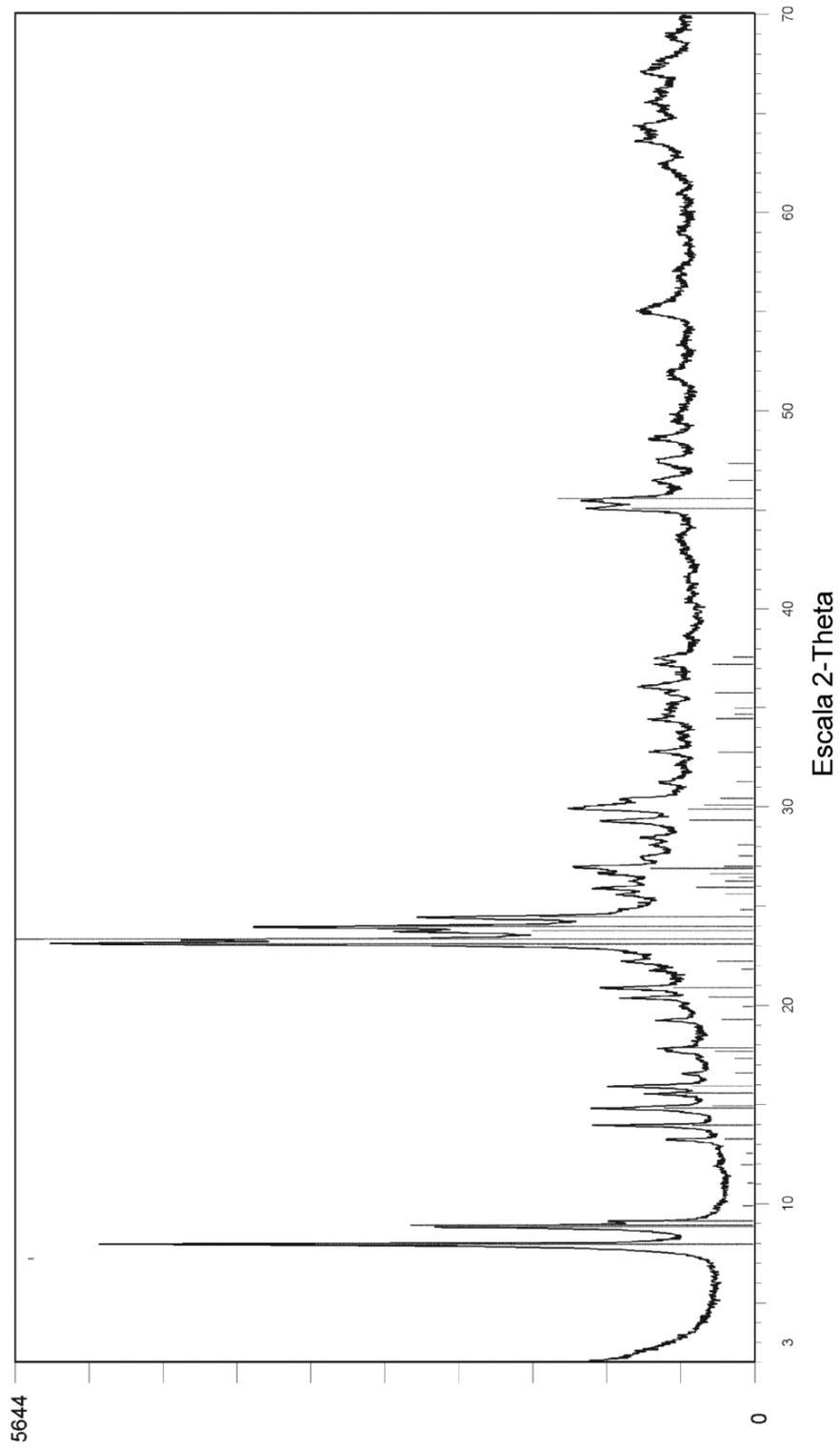
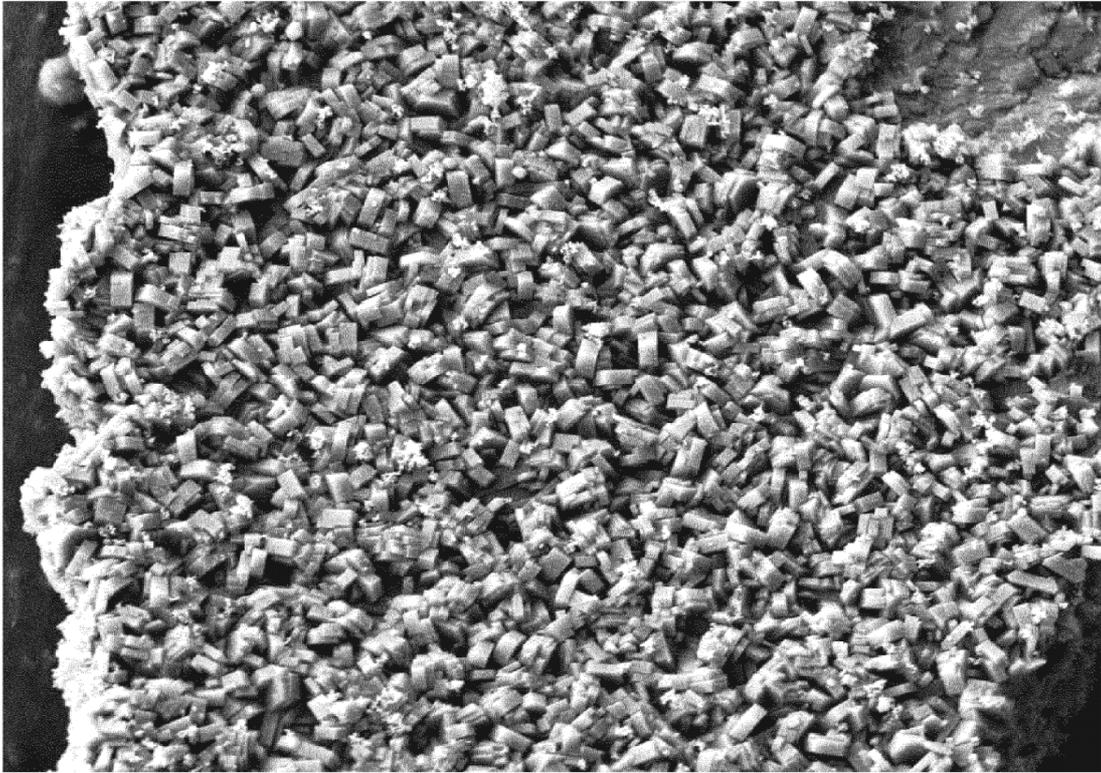


Fig. 5B



5000 : 1

5µm

Fig. 6A

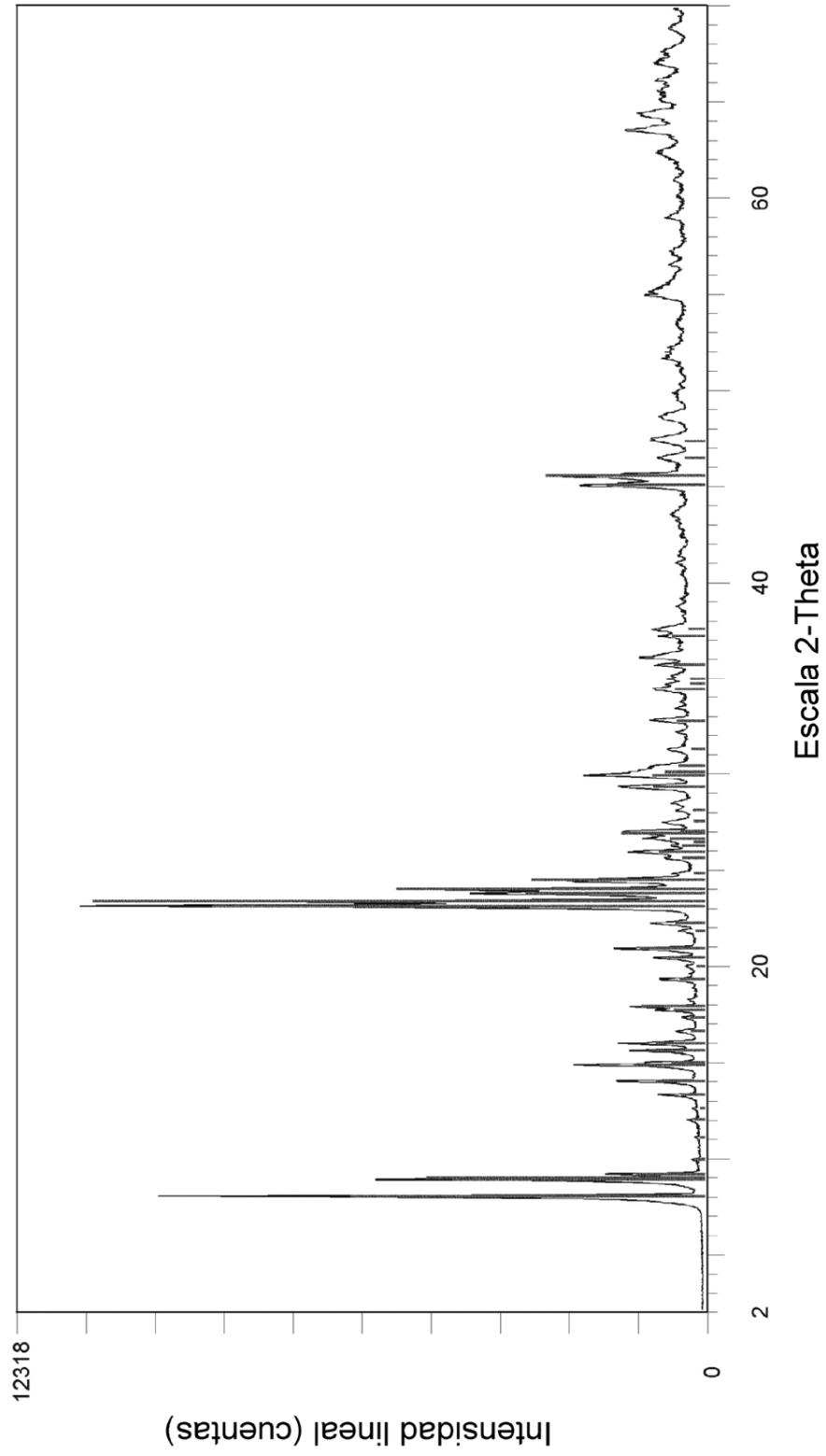
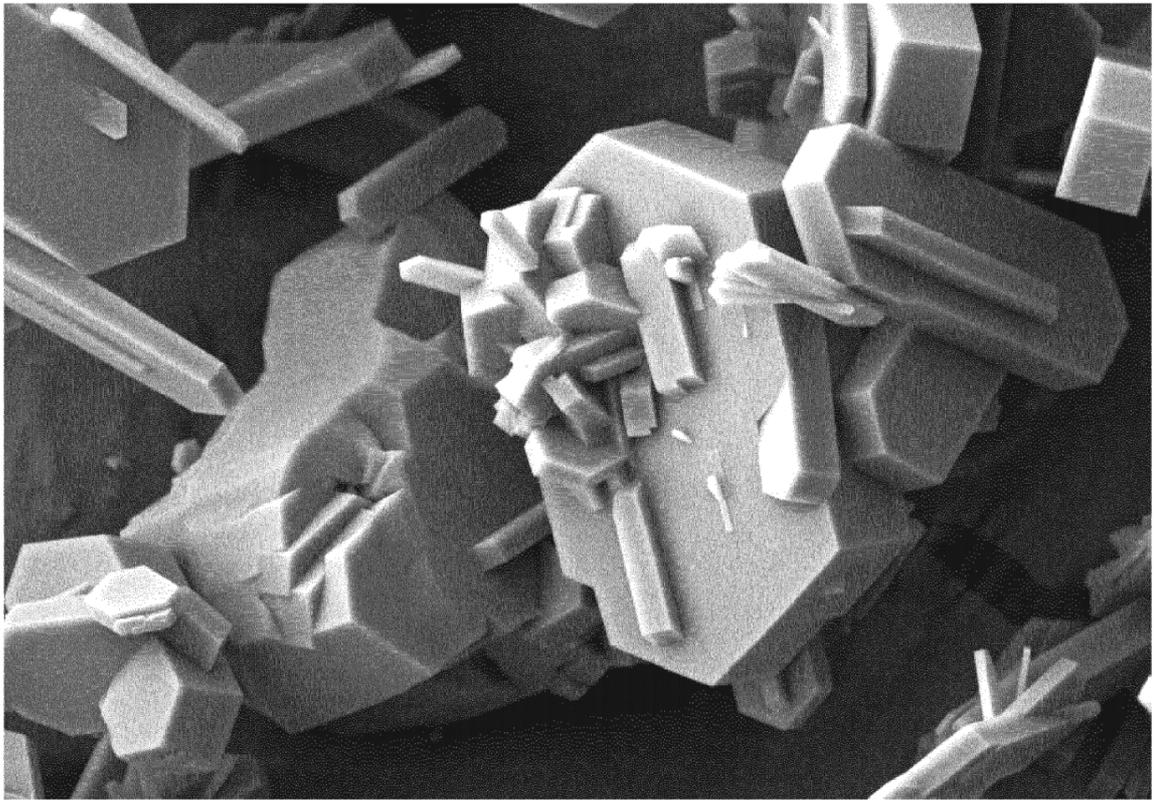


Fig. 6B



5000 : 1

5µm

Fig. 7

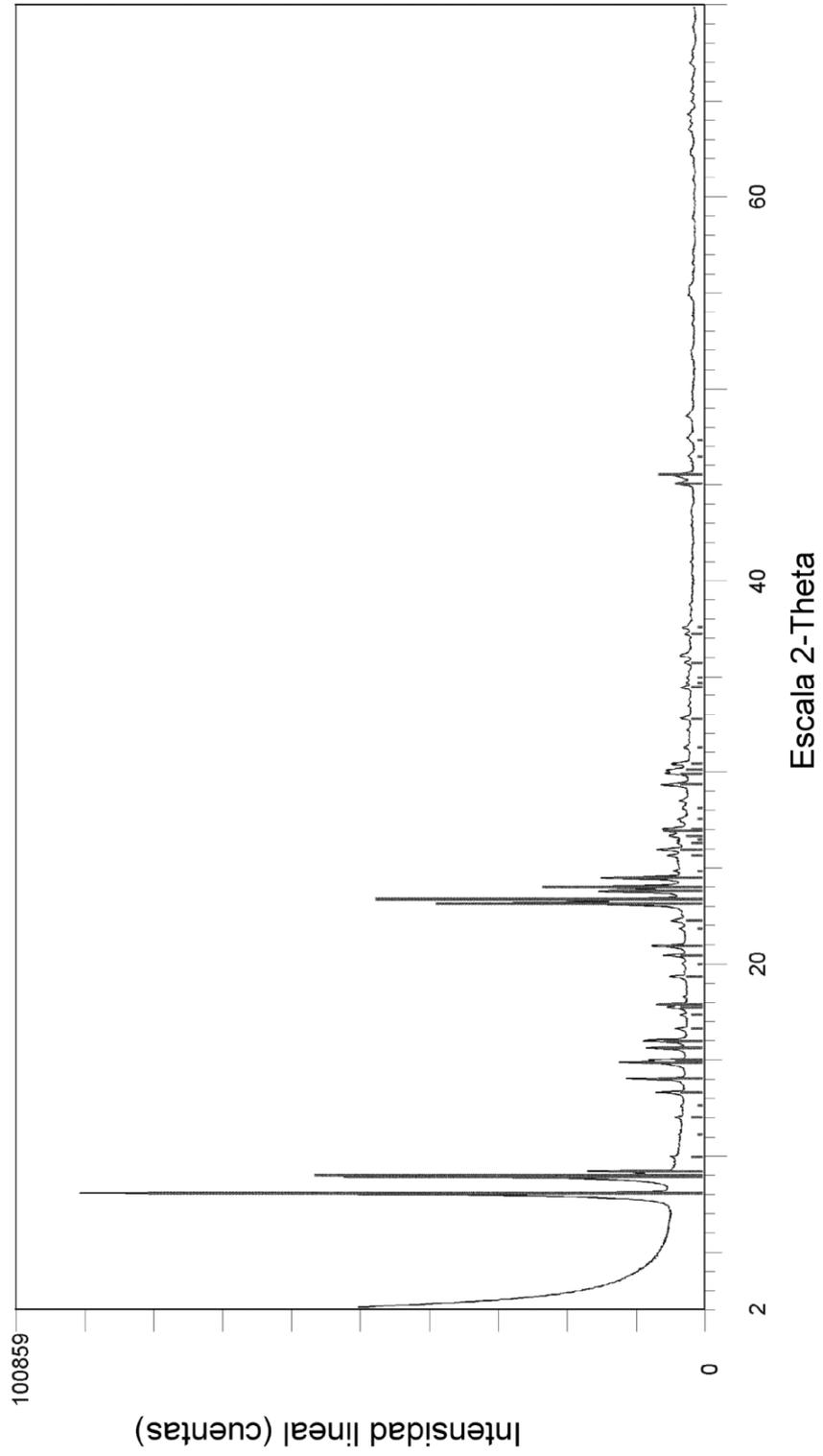


Fig. 8

