

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 327**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2018 PCT/EP2018/082212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019 WO19101854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2018 E 18803716 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3713668**

54 Título: **Síntesis de zeolitas en un reactor con perfil de velocidad controlado**

30 Prioridad:

22.11.2017 EP 17203017

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

21.11.2023

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Str. 38
67069 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**RIEMANN, CHRISTIAN;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
BOEHLING, RALF;
MUELLER, ULRICH;
LUETZEL, HANS-JUERGEN;
CLADE, STEFANIE y
SCHAPPERT, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 954 327 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

Síntesis de zeolitas en un reactor con perfil de velocidad controlado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material zeolítico, así como a un catalizador per se obtenible u obtenido según dicho procedimiento. Además, la presente invención se refiere al uso del material zeolítico, en particular como catalizador.

INTRODUCCIÓN

10 La síntesis de materiales zeolíticos a partir de compuestos de partida simples implica un procedimiento complejo de autoorganización que a menudo requiere condiciones especiales, como temperaturas y/o presiones elevadas, en las que dichas reacciones suelen requerir el calentamiento de los materiales de partida bajo presión autógena para obtener el material zeolítico tras tiempos de reacción prolongados que van desde días a varias semanas. En consecuencia, debido a las condiciones de reacción a menudo duras y a los largos tiempos de reacción, la síntesis por lotes ha sido durante mucho tiempo el procedimiento elegido para sintetizar materiales zeolíticos. Sin embargo, las reacciones por lotes presentan numerosas limitaciones, en particular en relación con los niveles de espacio-tiempo-
15 rendimiento que pueden alcanzarse.

En consecuencia, se han invertido esfuerzos en encontrar procedimientos de reacción por lotes mejorados, así como metodologías alternativas que ofrezcan ventajas a los procedimientos sintéticos por lotes clásicos empleados para la síntesis de materiales zeolíticos. Un procedimiento que se ha investigado a este respecto implica el uso de reactores continuos de tanque agitado en los que los reactivos fluidos se introducen continuamente en la parte superior de un reactor de tanque, y el efluente que contiene el producto de reacción sólido se elimina continuamente de la parte inferior del reactor de tanque. Aunque dichas metodologías eliminan la necesidad de vaciar el recipiente de reacción entre lotes en condiciones no continuas, los tiempos de reacción necesarios para la cristalización siguen siendo largos.
20

En vista de ello, se han concebido geometrías de reactor que permiten una síntesis rápida de materiales zeolíticos. Así, US 2016/0115039 A1 se refiere a un procedimiento para la producción continua de una zeolita en un reactor tubular que presenta una baja relación entre el volumen y la superficie lateral. Del mismo modo, Liu et al. en Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 5683-5687 divulga una síntesis continua de zeolita de alto contenido en sílice SSZ-13 empleando tiempos de reacción muy cortos. Ju, J. et al. en Chemical Engineering Journal 2006, 116, 115-121 así como Vandermeersch, T. et al. en Microporous and Mesoporous Materials 2016, 226, 133-139 divulgan respectivamente la síntesis rápida de zeolita NaA de tamaño micrométrico en una configuración de reactor de flujo continuo. Liu, Z. et al. en Chemistry of Materials 2014, 26, 2327-2331 se refiere a una síntesis ultrarrápida de flujo continuo de aluminofosfato microporoso cristalino APO₄. Slangen et al. "Continuous Synthesis of Zeolites using a Tubular Reactor", 12th International Zeolite Conference, Materials Research Society 1999 se refiere a la síntesis continua de zeolita NaA, zeolita NaY y silicalita-1 en un reactor tubular de 6 mm de diámetro exterior (~3 mm de diámetro interior) y longitud variable. Bebon, C. et al. en Microporous and Mesoporous Materials 2002, 53, 13-20 se refiere a un procedimiento para la síntesis de zeolitas que emplea un tubo guía contenido en un autoclave, en el que la mezcla de reacción se transporta a través del tubo guía con la ayuda de un tornillo de Arquímedes colocado dentro del tubo guía a lo largo de su eje. KR 2015/0093320 A se refiere a un reactor de coprecipitación, y más particularmente, a un reactor de coprecipitación con un reactor Couette-Taylor para un procedimiento de preparación de un precursor para la fabricación de un material activo catódico para una pila secundaria. EP 1504808 A1 se refiere a un dispositivo rotatorio de agitación y/o alcance particularmente adecuado para pasos de mezclado que requieren una distribución sustancialmente estrecha de la tasa de disipación de energía, en particular para reactores o mezcladores que se utilizarán en reacciones bio(químicas) para la producción de productos biológicamente activos para aplicaciones farmacéuticas.
30
35
40

Para reacciones que no requieren alta presión, se han investigado procedimientos asistidos por microondas, tales como Bonaccorsi, L. et al. en Microporous and Mesoporous Materials 2008, 112, 481-493 que se refiere a la síntesis continua de zeolita LTA. Del mismo modo, US 2001/0054549 A1 se refiere a un procedimiento continuo y a un aparato para preparar materiales inorgánicos empleando microondas.
45

Aunque se han realizado progresos considerables en cuanto a la eficacia de la reacción mediante el uso de reactores continuos de tanque agitado y de múltiples etapas, los progresos realizados en cuanto a la reducción de los tiempos de reacción se han limitado a las geometrías de reactor aplicadas a escala de laboratorio. Además, los esfuerzos realizados con respecto a la reducción de los tiempos de reacción siguen siendo muy limitados con respecto a duraciones de funcionamiento económicamente viables debido a la obstrucción del reactor, en particular debido a los pronunciados cambios en la reología de la mezcla de reacción que se producen durante la síntesis de zeolita. Más concretamente, al calentarse en un reactor tubular con flujo laminar, el gel de síntesis mostrará típicamente altas tasas de cizallamiento en la región cercana a la pared, mientras que el núcleo no mostrará casi ninguna tasa de cizallamiento debido a la lenta tasa de transferencia de calor hacia el núcleo, en parte debido a un efecto aislante del gel de síntesis en la región cercana a la pared. Como resultado, el gel de síntesis muestra grandes gradientes de temperatura desde la región de la pared hacia el núcleo, y se observan grandes tiempos de distribución de residencia. En vista del
50
55

tratamiento poco homogéneo del gel de síntesis resultante de esta situación, sería necesario emplear reactores muy largos para obtener grados de cristalización satisfactorios.

5 Por lo tanto, a pesar de los progresos realizados en la síntesis continua de materiales zeolíticos, sigue existiendo la necesidad de un procedimiento que evite los problemas de la escasa transferencia de calor y las consiguientes condiciones de reacción no homogéneas que experimenta un gel de síntesis en los reactores.

Descripción detallada

10 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar un material zeolítico que permita una tasa de cizallamiento y un gradiente de temperatura homogéneos del gel de síntesis en un reactor, en particular a escala industrial. Así, sorprendentemente se ha descubierto que dependiendo de si la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento o de espesamiento por cizallamiento durante el procedimiento de cristalización, utilizando un régimen de flujo con un perfil de velocidad específico en un reactor, es posible obtener una homogeneidad mejorada con respecto al gradiente de temperatura y tasa de cizallamiento dentro del gel de síntesis en la dirección del flujo. En particular, se ha descubierto de manera bastante inesperada que generando un perfil de velocidad de la mezcla de reacción dentro del reactor que es esencialmente opuesto al perfil de velocidad generado por el flujo laminar de la misma mezcla de reacción a través de un reactor tubular, se obtiene una homogeneidad mejorada para la tasa de cristalización dentro de la mezcla del reactor, así como con respecto a la tasa de transporte de la mezcla dentro del reactor, para evitar las considerables desventajas de la cristalización no homogénea y la transferencia de masa que se producen en la síntesis convencional de materiales zeolíticos, en particular en las metodologías de síntesis continua..

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material zeolítico que tiene una estructura de armazón que comprende YO_2 y opcionalmente comprende X_2O_3 , donde Y es Si o Si y Ti y X es Al, comprendiendo dicho procedimiento

(i) preparar una mezcla que comprenda una fuente de YO_2 , opcionalmente una fuente de X_2O_3 , y un sistema disolvente líquido;

25 (ii) introducir la mezcla preparada en i) como mezcla de reacción en un reactor;

(iii) calentar la mezcla de reacción en el reactor para obtener una mezcla reaccionada que contenga un material zeolítico con una estructura marco que comprenda YO_2 y opcionalmente comprenda X_2O_3 ; y

30 (iv) recoger la mezcla reaccionada obtenida en iii) que contiene el material zeolítico como efluente del reactor; en el que el reactor es un reactor Taylor-Couette que comprende un cilindro interior y un cilindro exterior alineados coaxialmente.

35 En (iii), la mezcla de reacción se somete preferentemente a cizallamiento para crear un flujo de la mezcla de reacción con respecto a la pared exterior del reactor con la que la mezcla de reacción está en contacto, y en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica), el perfil de velocidad $v(r)$ de la mezcla de reacción en la dirección de flujo cumple la condición según (I):

$$v(r) \leq ((v(r_1) - v_{\min}) \cdot (r / r_1)) + v_{\min} \quad (I)$$

y en el que en(iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestre una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), el perfil de velocidad $v(r)$ de la mezcla de reacción en la dirección de flujo cumple la condición según (II):

40
$$v(r) \geq ((v(r_1) - v_{\min}) \cdot (r / r_1)) + v_{\min} \quad (II)$$

en el que r define la longitud de una línea recta en la sección transversal del espacio del reactor perpendicular a la dirección del flujo de la mezcla de reacción en el reactor, donde dicha línea recta se extiende desde un primer punto en la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla, donde en dicho primer punto r_0 se define como 0 y v exhibe su valor mínimo ($v_{\min} = v(r_0)$), hasta un segundo punto donde r se define como r_{\max} y v exhibe su valor máximo ($v_{\max} = v(r_{\max})$), donde $r_1 = r_{\max}/x$, y $x = 5$, preferentemente $x = 4$, más preferentemente $x = 3$, más preferentemente $x = 2.5$, más preferentemente $x = 2$, más preferentemente $x = 1.8$, más preferentemente $x = 1.6$, más preferentemente $x = 1.5$, más preferentemente $x = 1.4$, más preferentemente $x = 1.3$, más preferentemente $x = 1.2$, más preferentemente $x = 1.1$, más preferentemente $x \geq 1$, siendo más preferentemente $r = r_{\max}$.

50 La línea recta r es preferentemente perpendicular a la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla de reacción.

Preferentemente, en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica), la segunda derivada $v''(r)$ del perfil de velocidad cumple la condición según (III):

$$v''(r) \geq 0 \quad (\text{III})$$

5 y en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestre una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), la segunda derivada $v''(r)$ del perfil de velocidad cumple la condición según (IV):

$$v''(r) \leq 0 \quad (\text{IV}).$$

10 En los casos en que la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica), preferentemente el perfil de velocidad $v(r)$ de la mezcla de reacción en la dirección de flujo cumple la condición según (V):

$$v(r) < ((v(r_1) - v_{\text{mín}}) \cdot (r / r_1)) + v_{\text{mín}} \quad (\text{V})$$

para $0 < r < r_{\text{máx}}$, y en los casos en que la mezcla de reacción presente una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), el perfil de velocidad $v(r)$ de la mezcla de reacción en la dirección de flujo cumple la condición según (VI):

$$15 \quad v(r) > ((v(r_1) - v_{\text{mín}}) \cdot (r / r_1)) + v_{\text{mín}} \quad (\text{VI})$$

para $0 < r < r_{\text{máx}}$.

Preferentemente, en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica), la segunda derivada $v''(r)$ del perfil de velocidad cumple la condición según (VII):

$$20 \quad v''(r) > 0 \quad (\text{VII})$$

para $0 < r < r_{\text{máx}}$, y en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestre una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), la segunda derivada $v''(r)$ del perfil de velocidad cumple la condición según (VIII):

$$v''(r) < 0 \quad (\text{VIII})$$

para $0 < r < r_{\text{máx}}$.

25 En (iii), preferentemente el régimen de flujo en al menos una porción P del volumen del reactor es laminar, donde la porción P es preferentemente una porción ininterrumpida del volumen del reactor. Preferentemente, en (iii) el número de Reynolds (Re) en al menos la porción P del volumen del reactor que contiene la mezcla de reacción es de 2.500 o menos, más preferentemente de 2.000 o menos, más preferentemente de 1.500 o menos, más preferentemente de 1.000 o menos, más preferentemente de 500 o menos, más preferentemente de 300 o menos, más preferentemente de 200 o menos, más preferentemente de 100 o menos, más preferentemente de 80 o menos, más preferentemente de 60 o menos, más preferentemente de 40 o menos, más preferentemente de 20 o menos, más preferentemente de 10 o menos, más preferentemente de 5 o menos, más preferentemente de 3 o menos, y más preferentemente de 1 o menos. El término número de Reynolds (Re), tal como se utiliza en el presente documento, significa $Re = u_{\text{ax}} \cdot d_{\text{gap}} / \eta$; donde u_{ax} es la velocidad axial del líquido utilizado, η es la viscosidad dinámica y d_{gap} es la anchura de separación en el reactor, preferentemente la anchura de separación entre los cilindros giratorios del reactor; donde axial es en el sentido de estar alineado con el eje de rotación de los cilindros del reactor.

Preferentemente en (iii) el número de Taylor (Ta), más preferentemente el número de Taylor tangencial, en al menos la porción P del volumen del reactor que contiene la mezcla de reacción cumple la condición según (III):

$$Ta \leq (1.52 \cdot Re) + n \quad (\text{III})$$

40 donde $n \leq 102$, preferentemente ≤ 100 , más preferentemente ≤ 98 , más preferentemente ≤ 95 , más preferentemente ≤ 90 , más preferentemente ≤ 80 , más preferentemente ≤ 60 , más preferentemente ≤ 40 , más preferentemente ≤ 20 , más preferentemente ≤ 10 , más preferentemente ≤ 5 , y más preferentemente ≤ 1 . El término número de Taylor (Ta) utilizado aquí significa $Ta = r_i \cdot \omega_i \cdot d_{\text{gap}} / \eta$, donde η es la viscosidad dinámica, r_i es el radio del cilindro interior, ω_i es la velocidad de rotación del cilindro interior, d_{gap} es la anchura de la separación en el reactor, preferentemente la anchura de la separación entre los cilindros giratorios del reactor. Por número de Taylor tangencial, tal como se utiliza en el presente documento, se entiende el número de Taylor (Ta) que se define además para el flujo tangencial con respecto a la pared cilíndrica giratoria del reactor.

- 5 Preferentemente, la porción ininterrumpida P del volumen del reactor constituye preferentemente del 5 al 100 % del volumen total del reactor que contiene la mezcla de reacción, más preferentemente del 10 al 95 %, más preferentemente del 20 al 90 %, más preferentemente del 30 al 85 %, más preferentemente del 40 al 80 %, más preferentemente del 50 al 75 %, y más preferentemente del 60 al 70 % del volumen total del reactor que contiene la mezcla de reacción.
- Preferentemente, la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica) o donde la mezcla de reacción muestra una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), donde preferentemente la mezcla de reacción muestra una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica).
- 10 En cuanto a la etapa (iii), la mezcla se calienta a una temperatura preferentemente comprendida entre 100 y 300 °C, más preferentemente entre 120 y 280 °C, más preferentemente entre 140 y 260 °C, más preferentemente entre 160 y 250 °C, más preferentemente entre 180 y 240 °C, más preferentemente entre 190 y 230 °C, y más preferentemente entre 200 y 220 °C.
- 15 En cuanto al reactor, el volumen del reactor que contiene la mezcla de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 cm³ a 1 m³, más preferentemente de 10 cm³ a 1 m³, más preferentemente de 20 cm³ a 0,5m³, más preferentemente de 30 cm³ a 0,1 m³, más preferentemente de 50 cm³ a 0,05 m³, más preferentemente de 100 cm³ a 5.000 cm³, más preferentemente de 120 cm³ a 3.000 cm³, más preferentemente de 150 cm³ a 1.000 cm³.05m³, más preferentemente de 80 cm³ a 0,01 m³, más preferentemente de 100 a 5.000 cm³, más preferentemente de 120 a 3.000 cm³, más preferentemente de 150 a 1.000 cm³, más preferentemente de 200 a 700 cm³, más preferentemente de 230 a 500 cm³, y más preferentemente de 250 a 300 cm³. Preferentemente, la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla está hecha de un material metálico, en el que el material metálico comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ta, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, Mo, y combinaciones y/o aleaciones de dos o más de ellos, más preferentemente del grupo que consiste en Ta, Cr, Fe, Ni, Mo, y combinaciones y/o aleaciones de dos o más de ellos, preferentemente del grupo que consiste en Cr, Fe, Ni, Mo, y combinaciones y/o aleaciones de dos o más de ellos, en el que preferentemente el material metálico comprende una aleación de níquel, una aleación de níquel-molibdeno, y más preferentemente una aleación de níquel-molibdeno-cromo. Preferentemente, la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla está revestida con un material polimérico orgánico, en el que el material polimérico orgánico comprende más preferentemente uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en polialquilenos fluorados y mezclas de dos o más de los mismos, preferentemente del grupo que consiste en (C₂-C₃)polialquilenos y mezclas de dos o más de los mismos, preferentemente del grupo que consiste en polietilenos fluorados y mezclas de dos o más de los mismos, donde más preferentemente el material polimérico comprende poli(tetrafluoroetileno), donde más preferentemente la pared interior del reactor está revestida con poli(tetrafluoroetileno).
- 20 a 500 cm³, y más preferentemente de 250 a 300 cm³. Preferentemente, la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla está hecha de un material metálico, en el que el material metálico comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ta, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, Mo, y combinaciones y/o aleaciones de dos o más de ellos, más preferentemente del grupo que consiste en Ta, Cr, Fe, Ni, Mo, y combinaciones y/o aleaciones de dos o más de ellos, preferentemente del grupo que consiste en Cr, Fe, Ni, Mo, y combinaciones y/o aleaciones de dos o más de ellos, en el que preferentemente el material metálico comprende una aleación de níquel, una aleación de níquel-molibdeno, y más preferentemente una aleación de níquel-molibdeno-cromo. Preferentemente, la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla está revestida con un material polimérico orgánico, en el que el material polimérico orgánico comprende más preferentemente uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en polialquilenos fluorados y mezclas de dos o más de los mismos, preferentemente del grupo que consiste en (C₂-C₃)polialquilenos y mezclas de dos o más de los mismos, preferentemente del grupo que consiste en polietilenos fluorados y mezclas de dos o más de los mismos, donde más preferentemente el material polimérico comprende poli(tetrafluoroetileno), donde más preferentemente la pared interior del reactor está revestida con poli(tetrafluoroetileno).
- 25 En cuanto al paso (iii), preferentemente en (iii) la mezcla de reacción se calienta bajo presión autógena, donde preferentemente la presión está en el intervalo de 0,1 a 9 M Pa, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 7 MPa, más preferentemente de 0,8 a 5 MPa, más preferentemente de 1,3 a 3 MPa, más preferentemente de 1,4 a 2 MPa, más preferentemente de 1,5 a 1,7 MPa.
- 30 El reactor consta preferentemente de una sola etapa. Preferentemente, no se añade materia a y/o se retira materia de la mezcla de reacción durante su paso por el reactor en (iii), donde más preferentemente no se añade materia, donde más preferentemente no se añade materia y no se retira materia de la mezcla de reacción durante su paso por el reactor en (iii).
- 35 Preferentemente, antes de (ii) la mezcla preparada en (i) se envejece a una temperatura comprendida entre 40 y 120 °C, más preferentemente entre 50 y 110 °C, más preferentemente entre 60 y 105 °C, más preferentemente entre 70 y 100 °C, más preferentemente entre 75 y 95 °C, y más preferentemente entre 80 y 90 °C. Preferentemente, en (i) y antes de (ii) la mezcla preparada en (i) no se calienta a una temperatura de 40 °C o superior, más preferentemente de 35 °C o superior, más preferentemente de 30 °C o superior, en donde más preferentemente en (i) y antes de (ii) la mezcla preparada en (i) no se somete a una etapa de calentamiento. Preferentemente, antes de (ii), la mezcla preparada en (i) se envejece durante un tiempo comprendido entre 1 y 72 h, más preferentemente entre 6 y 62 h, más preferentemente entre 12 y 56 h, más preferentemente entre 24 y 50 h, más preferentemente entre 36 y 44 h, y más preferentemente entre 38 y 42 h.
- 40 Preferentemente, la mezcla preparada en (i) se introduce directamente en el reactor en (ii), donde mientras se introduce en el reactor en (ii), la mezcla preparada en (i) se precalienta, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferentemente de 100 a 280 °C, más preferentemente de 140 a 260 °C, más preferentemente de 160 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 240 °C, más preferentemente de 190 a 230 °C, y más preferentemente de 200 a 220 °C.
- 45 En cuanto a la recolección de la mezcla reaccionada en (iv), esto incluye preferentemente el enfriamiento del efluente de la mezcla reaccionada que sale del reactor en (iii) con un líquido que comprende uno o más disolventes y/o mediante expansión del efluente de la mezcla reaccionada. Preferentemente, el líquido para el enfriamiento
- 50
- 55

comprende uno o más disolventes seleccionados del grupo que consiste en disolventes próticos polares y mezclas de los mismos,

más preferentemente del grupo que consiste en n-butanol, isopropanol, propanol, etanol, metanol, agua y sus mezclas,

- 5 más preferentemente del grupo que consiste en etanol, metanol, agua y mezclas de los mismos, donde más preferentemente el líquido comprende agua, y donde más preferentemente se utiliza agua como líquido, preferentemente agua desionizada.

En el contexto de la presente invención, el procedimiento comprende preferentemente además

(v) aislar el material zeolítico obtenido en (iii) o (iv); y/o, preferentemente y,

- 10 (vi) lavar el material zeolítico obtenido en (iii), (iv) o (v); y/o, preferentemente y,

(vii) secado del material zeolítico obtenido en (iii), (iv), (v), o (vi); y/o, preferentemente y,

(viii) calcinar el material zeolítico obtenido en (iii), (iv), (v), (vi) o (vii).

- 15 Si se lleva a cabo la etapa (v), en (v) preferentemente el material zeolítico se aísla de la mezcla reaccionada obtenida de (iii) o (iv) mediante procedimientos de filtración, centrifugación y/o decantación, más preferentemente mediante microfiltración y/o ultrafiltración, donde más preferentemente la microfiltración y/o ultrafiltración se consigue mediante filtración por membrana. El sobrenadante obtenido del aislamiento del material zeolítico en (v), preferentemente se recicla a (i) y/o (ii), más preferentemente a (i).

Si se lleva a cabo el paso (vii), en (vii) preferentemente el material zeolítico se seca mediante radiación de microondas y/o secado instantáneo del material zeolítico obtenido en (iii), (iv), (v), o (vi).

- 20 Si se llevan a cabo los pasos (vii) y (viii), el secado en (vii) y la calcinación en (viii) se consiguen preferentemente mediante uno o más pasos de calcinación del material zeolítico obtenido en (iii), (iv), (v), o (vi).

Si se lleva a cabo la etapa (v), en (v) el aislamiento del material zeolítico incluye preferentemente una etapa de secado por pulverización del material zeolítico obtenido en (iii) o (iv), y/o en el que en (vii) el secado del material zeolítico incluye una etapa de secado por pulverización del material zeolítico obtenido en (iii), (iv), (v), o (vi).

- 25 Si se lleva a cabo la etapa (vii), el secado en (vii) se efectúa preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 220 °C, más preferentemente entre 70 y 180 °C, más preferentemente entre 80 y 150 °C, más preferentemente entre 90 y 130 °C, más preferentemente entre 100 y 125 °C, y más preferentemente entre 110 y 120 °C.

Si se lleva a cabo la etapa (viii), la calcinación en (viii) se efectúa preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 300 a 800 °C, más preferentemente de 350 a 750 °C, más preferentemente de 400 a 725 °C, más preferentemente de 450 a 700 °C, más preferentemente de 500 a 675 °C, y más preferentemente de 550 a 650 °C.

- 35 Generalmente, es posible que según el procedimiento de la presente invención se comprendan en el mismo cristales de semillas. Preferentemente, la mezcla preparada en (i) comprende además cristales de semilla, en los que la cantidad de cristales de semilla en la mezcla preparada en (i) oscila preferentemente entre 0,1 y 20 % en peso basado en 100 % en peso de Y calculado como YO₂ contenido en la mezcla preparada en (i), más preferentemente entre 0,3 y 10 % en peso %, más preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, más preferentemente de 1 a 3 % en peso, y aún más preferentemente de 1,5 a 2,5 % en peso sobre 100 % en peso de Y calculado como YO₂ contenido en la mezcla preparada en (i). Preferentemente, los cristales semilla comprenden una o más zeolitas que tienen una estructura marco seleccionada del grupo que consiste en AEI, AFX, ANA, BEA, BEC, CAN, CHA, CDO, EMT, ERI, EUO, FAU, FER, GME, HEU, ITH, ITW, KFI, LEV, MEI, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW, OFF, RRO, RTH, SAV, SFW, SZR, y TON,
- 40 incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, más preferentemente del grupo que consiste en CAN, AEI, EMT, SAV, SZR, KFI, ERI, OFF, RTH, GME, AFX, SFW, BEA, CHA, FAU, FER, HEU, LEV, MEI, MEL, MFI, MOR, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, más preferentemente del grupo que consiste en AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, FAU, FER, GME, LEV, MEL, MFI, MOR, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, más preferentemente del grupo que consiste en AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, FER, GME, MEL, MFI, MOR, y MWW,
- 45 incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, más preferentemente del grupo que consiste en AEI, BEA, CHA, ERI, MFI, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, y más preferentemente del grupo que consiste en AEI, BEA, CHA, MFI, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, donde más preferentemente los cristales semilla comprenden una o más zeolitas que tienen la estructura marco CHA y/o AEI.

- 50 Generalmente, es posible que según el procedimiento de la presente invención que las organoplantillas estén comprendidos en el mismo. Preferentemente, la mezcla preparada en (i) comprende además una o más organoplantillas. La una o más organoplantillas se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en compuestos del tetraalquilamonio, 1N-alquil-3-quinuclidinol, o N,N,N-trialquil-exo-aminonorbornano, y mezclas de dos o más de ellos,

más preferentemente del grupo que consiste en compuestos de 1-adamantiltril(C₁-C₃)alquil-amonio, compuestos de N,N,N-tri(C₁-C₂)alquil-(C₅-C₆)cicloalquilamonio, compuestos de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio y mezclas de dos o más de ellos,

5 más preferentemente del grupo formado por compuestos de 1-adamiltril(C₁-C₂)alquil-amonio, compuestos de N,N,N-tri(C₁-C₂)alquil-ciclopentilamonio, compuestos de N,N,N-tri(C₁-C₂)alquil-ciclohexilamonio y mezclas de dos o más de ellos,

10 más preferentemente del grupo que consiste en compuestos de 1-adamantiltrietil-amonio, compuestos de 1-adamantildietil-metilalquilamonio, compuestos de 1-adamantiletal-dimetilamonio, compuestos de 1-adamantiltrimetilamonio, compuestos de N,N,N-trietil-ciclohexilamonio, compuestos de N,N-dietil-N-metil-ciclohexilamonio, compuestos de N,N-dimetil-N-etil-ciclohexilamonio, compuestos de N,N,N-trimetil-ciclohexilamonio y mezclas de dos o más de ellos,

donde más preferentemente la una o más organoplantillas comprende uno o más compuestos de 1-adamantiltrimetilamonio y/o uno o más compuestos de N,N,N-trimetil-ciclohexilamonio,

15 donde más preferentemente la una o más organoplantillas comprende uno o más compuestos de N,N,N-trimetil-ciclohexilamonio. Preferentemente, independientemente unos de otros los compuestos de tetraalquilamonio son sales, más preferentemente una o más sales seleccionadas del grupo que consiste en haluros, preferentemente cloruro y/o bromuro, más preferentemente cloruro, hidróxido, sulfato, nitrato, fosfato, acetato, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferentemente del grupo que consiste en cloruro, hidróxido, sulfato, y mezclas de dos o más de los mismos, en donde más preferentemente el uno o
20 más compuestos de tetraalquilamonio son hidróxidos y/o cloruros de tetraalquilamonio, y aún más preferentemente hidróxidos de tetraalquilamonio.

Alternativamente, la una o más organoplantillas se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en compuestos de tetraalquilfosfonio, más preferentemente del grupo que consiste en compuestos de tetra(C₁-C₆)alquilfosfonio, más preferentemente del grupo que consiste en compuestos de tetra(C₁-C₅)alquilfosfonio, más
25 preferentemente del grupo que consiste en compuestos de tetra(C₁-C₄)alquilfosfonio, más preferentemente del grupo que consiste en compuestos de tetra(C₂-C₃)alquilfosfonio, más preferentemente del grupo que consiste en compuestos de tetrametilfosfonio, compuestos de etiltrimetilfosfonio, compuestos de dietildimetilfosfonio, compuestos de metiltrietilfosfonio, compuestos de tetraetilfosfonio y mezclas de dos o más de ellos, en los que más preferentemente la una o más organoplantillas se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de tetraetilfosfonio.

30 Preferentemente, la mezcla preparada en (i) y calentada en (iii) no comprende una o más organoplantillas.

En el contexto de la presente invención Y es Si o Si y Ti. Generalmente, según (i), puede utilizarse cualquier fuente adecuada de YO₂. Preferentemente, la fuente de YO₂ comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sílice pirógena, hidrosoles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, ácido silícico, vidrio de agua, hidrato de metasilicato de sodio, sesquisilicato, disilicato, sílice coloidal, ésteres de ácido silícico, y mezclas
35 de dos o más de ellos, más preferentemente del grupo que consiste en sílice pirógena, hidrosoles de sílice, más preferentemente del grupo que consiste en sílice coloidal, ésteres de ácido silícico, y mezclas de dos o más de los mismos, más preferentemente del grupo que consiste en sílice pirógena, hidrosoles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, ésteres de ácido silícico, y mezclas de dos o más de los mismos, más
40 preferentemente del grupo que consiste en sílice pirógena, hidrosoles de sílice, sílices sólidas amorfas reactivas, gel de sílice, sílice coloidal, y mezclas de dos o más de los mismos, donde aún más preferentemente la fuente de YO₂ comprende sílice pirógena y/o sílice coloidal, preferentemente sílice coloidal.

En el contexto de la presente invención X es Al. Generalmente, según (i), puede utilizarse cualquier fuente adecuada de X₂O₃. Preferentemente, la fuente de X₂O₃ comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en alúmina, aluminatos, sales de aluminio y mezclas de dos o más de los mismos, más preferentemente del grupo que consiste en alúmina, sales de aluminio y mezclas de dos o más de los mismos, más preferentemente del grupo
45 que consiste en alúmina, tri(C₁-C₅)alcóxido de aluminio, AlO(OH), Al(OH)₃, haluros de aluminio, preferentemente fluoruro y/o cloruro y/o bromuro de aluminio, y más preferentemente fluoruro y/o cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, fosfato de aluminio, fluorosilicato de aluminio, sales que contengan [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, aluminatos de metales alcalinos, y mezclas de dos o más de ellos, más preferentemente del grupo que consiste en tri(C₂-C₄)alcóxido de aluminio, AlO(OH), Al(OH)₃, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, fosfato de aluminio, sales que contengan [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, aluminato de sodio, aluminato de potasio, y mezclas de dos o más de ellos, más
50 preferentemente del grupo que consiste en tri(C₂-C₃)alcóxido de aluminio, AlO(OH), Al(OH)₃, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, sales que contengan [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, aluminato de sodio, y mezclas de dos o más de ellos, más preferentemente del grupo que consiste en tripropóxidos de aluminio, AlO(OH), sulfato de aluminio, sales que contienen [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, aluminato de sodio y mezclas de dos o más de ellos, y más preferentemente
55 del grupo que consiste en tripropóxidos de aluminio, AlO(OH), Al(OH)₃, sulfato de aluminio, aluminato de sodio y mezclas de dos o más de ellos.

Preferentemente, la mezcla preparada en (i) comprende además al menos una fuente de OH⁻, en la que dicha al menos una fuente de OH⁻ comprende preferentemente un hidróxido metálico, más preferentemente un hidróxido de un metal alcalino M, más preferentemente hidróxido sódico y/o potásico, y más preferentemente hidróxido sódico.

5 En la mezcla preparada en (i), que comprende una fuente de YO₂, opcionalmente una fuente de X₂O₃, y un sistema disolvente líquido, el YO₂: La relación molar X₂O₃ de la mezcla preparada en (i) no está sujeta a ninguna restricción específica. Preferentemente, el YO₂: La relación molar X₂O₃ de la mezcla preparada en (i) oscila entre 1 y 1.000, más preferentemente entre 2 y 500, más preferentemente entre 4 y 200, más preferentemente entre 5 y 150, más preferentemente entre 20 y 100, más preferentemente entre 30 y 80, más preferentemente entre 40 y 60, e incluso más preferentemente entre 45 y 55.

10 Preferentemente, el sistema de disolvente líquido en la mezcla preparada en (i) comprende uno o más disolventes, en el que el sistema de disolvente líquido comprende preferentemente uno o más disolventes seleccionados del grupo que consiste en disolventes próticos polares y mezclas de los mismos,

más preferentemente del grupo que consiste en n-butanol, isopropanol, propanol, etanol, metanol, agua y sus mezclas,

15 más preferentemente del grupo que consiste en etanol, metanol, agua y mezclas de los mismos, donde más preferentemente el sistema disolvente líquido comprende agua, y donde más preferentemente se utiliza agua como sistema disolvente líquido, preferentemente agua desionizada. Preferentemente, en (i) el sistema disolvente líquido comprende agua, en la que el H₂O: La relación molar YO₂ de la mezcla preparada en (i) oscila preferentemente entre 1 y 400, más preferentemente entre 1 y 300, más preferentemente entre 2 y 200, más preferentemente entre 2 y 150, más preferentemente entre 2 y 100, más preferentemente entre 3 y 50, más preferentemente entre 4 y 30, más preferentemente entre 4,5 y 20, más preferentemente entre 5 y 15, más preferentemente entre 5,5 y 12, e incluso más preferentemente entre 6 y 10.

25 En cuanto al paso (iii), se prefiere que el material zeolítico obtenido en (iii) tenga una estructura marco seleccionada del grupo que consiste en AEI, AFX, ANA, BEA, BEC, CAN, CHA, CDO, EMT, ERI, EUO, FAU, FER, GME, HEU, ITH, ITW, KFI, LEV, MEI, MEL, MFI, MOR, MTN, MWW, OFF, RRO, RTH, SAV, SFW, SZR, y TON, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, más preferentemente del grupo que consiste en CAN, AEI, EMT, SAV, SZR, KFI, ERI, OFF, RTH, GME, AFX, SFW, BEA, CHA, FAU, FER, HEU, LEV, MEI, MEL, MFI, MOR, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, más preferentemente del grupo que consiste en BEA, CHA, FAU, FER, GME, LEV, MFI, MOR, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellos, más preferentemente del grupo que consiste en BEA, CHA, GME, MFI, MOR, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellos, y más preferentemente del grupo que consiste en BEA, CHA, MFI, y MWW, incluyendo estructuras mixtas de dos o más de ellas, donde más preferentemente el material zeolítico obtenido en (iii) tiene la estructura marco CHA y/o BEA, preferentemente la estructura marco CHA.

35 Preferentemente, la mezcla preparada en (i) y calentada en (iii) consiste en una única fase líquida que contiene opcionalmente una fase sólida. Preferentemente, la mezcla calentada en (iii) en el reactor se agita mecánicamente, donde más preferentemente la agitación mecánica se consigue mediante partes móviles contenidas en el reactor.

40 Preferentemente, el reactor Taylor-Couette tiene una configuración rotor-estator, con el cilindro exterior como estator. Preferentemente, los dos cilindros coaxiales giran a una velocidad comprendida entre 5 y 5.000 rpm uno respecto del otro, más preferentemente entre 10 y 3.000 rpm, más preferentemente entre 30 y 2.500 rpm, más preferentemente entre 50 y 2.000 rpm, más preferentemente entre 100 y 1.500 rpm, más preferentemente de 150 a 1.200 rpm, más preferentemente de 200 a 1.000 rpm, más preferentemente de 250 a 800 rpm, más preferentemente de 300 a 700 rpm, más preferentemente de 350 a 650 rpm, más preferentemente de 400 a 600 rpm, y más preferentemente de 450 a 550 rpm. Preferentemente, la separación entre los dos cilindros coaxiales está comprendida entre 0,3 y 50 cm, más preferentemente entre 0,4 y 30 cm, más preferentemente entre 0,5 y 25 cm, más preferentemente entre 0,6 y 20 cm, más preferentemente entre 0,6 y 15 cm, más preferentemente entre 0,7 y 10 cm, más preferentemente entre 0,7 y 5 cm, más preferentemente entre 0,8 y 3 cm, más preferentemente entre 0,8 y 2 cm, más preferentemente entre 0,9 y 2 cm.7 a 10 cm, más preferentemente de 0,7 a 5 cm, más preferentemente de 0,8 a 3 cm, más preferentemente de 0,8 a 2 cm, más preferentemente de 0,9 a 1,5 cm, más preferentemente de 0,9 a 1,2 cm, y más preferentemente de 1,0 a 1,1 cm. Preferentemente, el diámetro del cilindro interior está comprendido entre 0,5 y 100 cm, más preferentemente entre 1 y 50 cm, más preferentemente entre 1,5 y 30 cm, más preferentemente entre 2 y 20 cm, más preferentemente entre 2,5 y 15 cm, más preferentemente entre 3 y 10 cm, más preferentemente entre 3,5 y 8 cm, más preferentemente entre 4 y 7 cm, más preferentemente entre 4,5 y 6 cm, y más preferentemente entre 5 y 5,5 cm. La longitud de los dos cilindros coaxiales está comprendida preferentemente entre 5 y 500 cm, más preferentemente entre 8 y 300 cm, más preferentemente entre 10 y 200 cm, más preferentemente entre 12 y 150 cm, más preferentemente entre 15 y 100 cm, más preferentemente entre 18 y 80 cm, más preferentemente entre 20 y 50 cm, más preferentemente entre 23 y 35 cm, y más preferentemente entre 25 y 30 cm. Preferentemente, el cilindro interior y/o el exterior, y más preferentemente el cilindro exterior, se calienta a una temperatura comprendida entre 120 y 310 °C, preferentemente entre 140 y 290 °C, más preferentemente entre 160 y 270 °C, más preferentemente entre 180 y 260 °C, más preferentemente entre 200 y 250 °C, más preferentemente entre 210 y 240 °C, y más preferentemente entre 220 y 230 °C.

En general, es posible que el procedimiento de la presente invención se lleve a cabo en modo continuo o en modo discontinuo. Preferentemente, la alimentación de la mezcla en (ii) y la recogida de la mezcla reaccionada en (iv) se llevan a cabo en modo continuo y/o en modo discontinuo, más preferentemente en modo continuo. Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo en modo continuo y/o en modo discontinuo, más preferentemente en modo continuo.

La alimentación de la mezcla en (ii) y la recogida de la mezcla reaccionada en (iv) se realizan preferentemente en modo continuo, y la velocidad del espacio horario líquido está en el intervalo de 0,3 a 250 h⁻¹, más preferentemente de 0,5 a 150 h⁻¹, más preferentemente de 1 a 100 h⁻¹, más preferentemente de 2 a 70 h⁻¹, más preferentemente de 5 a 50 h⁻¹, más preferentemente de 8 a 30 h⁻¹, más preferentemente de 10 a 20 h⁻¹, y más preferentemente de 12 a 14 h⁻¹. Preferentemente, en (ii) la mezcla se alimenta continuamente en el reactor durante una duración de al menos 1 h a 10 años, y más preferentemente durante una duración que va de 6 h a 8 años, más preferentemente de 12 h a 7 años, más preferentemente de 1 día a 6 años, más preferentemente de 7 días a 5 años, más preferentemente de 15 días a 4 años, más preferentemente de 1 mes a 3,5 años, más preferentemente de 2 meses a 3 años, más preferentemente de 4 meses a 2,5 años, más preferentemente de 6 meses a 2 años, más preferentemente de 8 meses a 18 meses, y más preferentemente de 10 a 14 meses.

15 Descripción de las figuras

Figura 1: muestra la configuración general del reactor Taylor-Couette en el que la entrada de la mezcla de reacción se representa en la parte superior derecha del reactor y la salida se representa en la parte inferior izquierda del reactor. En la figura, las flechas describen la dirección incremental del flujo de la mezcla de reacción en el hueco entre el rotor interior del reactor, representado como un tubo hueco, y el manto exterior (estator), representado como una carcasa transparente para mostrar el volumen del reactor entre el rotor y el estator. La escala de la parte inferior de la figura muestra las dimensiones del reactor utilizado para la simulación en metros.

Figura 2: muestra la reología de la mezcla de reacción utilizada para la simulación en la sección experimental, en la que la viscosidad en Pa · s se traza a lo largo de la abscisa, y la tasa de cizallamiento en s⁻¹ se traza a lo largo de la ordenada. En la figura se muestra la función del comportamiento de la viscosidad en función de la tasa de cizallamiento.

Figura 3: muestra el contorno de la velocidad de la mezcla de reacción en el reactor Taylor-Couette para la simulación del Ejemplo 1, en el que la escala de la figura indica la velocidad en m · s⁻¹, que oscila entre 0 y 0,6177 m · s⁻¹. La escala de la parte inferior de la figura muestra las dimensiones del reactor utilizado para la simulación en metros.

Figuras 4, 6 y 8 muestran el contorno de temperatura de la mezcla de reacción en el reactor Taylor-Couette para la simulación de los Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente, donde la escala de la figura indica la temperatura en grados kelvin (K), que oscila entre 300 y 500 K. La escala de la parte inferior de la figura muestra las dimensiones del reactor utilizado para la simulación en metros.

Figura 5: muestra el contorno de la velocidad de la mezcla de reacción en el reactor Taylor-Couette para la simulación del Ejemplo 2, en el que la escala de la figura indica la velocidad en m · s⁻¹, que oscila entre 0 y 0,7616 m · s⁻¹. La escala de la parte inferior de la figura muestra las dimensiones del reactor utilizado para la simulación en metros.

Figura 7: muestra el contorno de la velocidad de la mezcla de reacción en el reactor Taylor-Couette para la simulación del Ejemplo 3, en el que la escala de la figura indica la velocidad en m · s⁻¹, que oscila entre 0 y 0,82965 m · s⁻¹. La escala de la parte inferior de la figura muestra las dimensiones del reactor utilizado para la simulación en metros.

Figura 9: muestra los resultados de las mediciones de viscosidad obtenidas en el Ejemplo de Referencia 1 para diferentes velocidades de cizallamiento. En la figura, los puntos de medición de la temperatura se muestran con "■" y los puntos de medición de la viscosidad con "●", en los que los valores de temperatura en °C se trazan a lo largo de la abscisa derecha, y los valores de viscosidad en Pa · s se trazan a lo largo de la abscisa izquierda. La duración de la medición de la viscosidad en minutos se traza a lo largo de la ordenada. En la leyenda se indican los diferentes puntos de medición de la viscosidad para velocidades de cizallamiento de 250, 500 y 750 s⁻¹, donde la medición para la tasa de cizallamiento de 250 s⁻¹ se interrumpió después de 119 minutos, y la medición para la tasa de cizallamiento de 750 s⁻¹ se interrumpió después de 142 minutos. La línea de puntos de la figura indica el nivel de viscosidad de la mezcla de reacción al comienzo de la medición antes del calentamiento.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los experimentos aquí descritos se llevaron a cabo con el programa de simulación Ansys® Fluent® v17.0.0. Las simulaciones se basaron en una configuración de reactor Taylor-Couette, como se muestra en la Figura 1, con un rotor interior y un estator exterior, en el que la mezcla de reacción se introdujo en un extremo del reactor (parte superior derecha del reactor en la Figura 1) y se permitió que fluyera concéntricamente alrededor del rotor dentro del volumen del reactor, y que descendiera en espiral hasta la salida del reactor (parte inferior izquierda del reactor en la Figura 1). Los parámetros utilizados para la simulación son los siguientes:

Geometría del cilindro:

Longitud = 25 cm

$D_{\text{interior}} = 5 \text{ cm}$

$D_{\text{exterior}} = 6 \text{ cm}$

Volumen = $0,00027 \text{ m}^3$, Superficie = $0,09 \text{ m}^2$

5 Tiempo de reacción objetivo:

$\tau = 5 \text{ min (300 s)}$

Alimentación = $0,6 \text{ g/s (36 ml/min)}$

Temperaturas:

Pared $500 \text{ K (227 } ^\circ\text{C)}$

10 Alimentación $300 \text{ K (27 } ^\circ\text{C)}$

Caída de presión: 1550 Pa

Propiedades de los materiales (comportamiento no newtoniano):

Índice de coherencia 1.1

Índice Power-Law 0,252

15 En la Figura 2 se muestran las características de viscosidad de la mezcla de reacción utilizada en las simulaciones.

Ejemplo 1: Simulación con un número de Taylor bajo

Se realizó una simulación con la configuración de reacción descrita anteriormente, en la que la tasa de cizallamiento del reactor Taylor-Couette se fijó de tal manera que el número de Reynolds (Re) de la mezcla de reacción fue $Re = 2,3$, y el número de Taylor (Ta) de la mezcla de reacción fue $Ta = 1$. En la figura 3 se muestra el contorno de velocidad obtenido según la simulación, y en la figura 4, el contorno de temperatura. Así, como puede deducirse de los resultados de la simulación mostrados en la Figura 3, en las condiciones elegidas la mezcla de reacción presenta un perfil de velocidad sustancialmente homogéneo a lo largo de toda la longitud del volumen del reactor, con valores en torno a $0,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, lo que indica un régimen de flujo laminar de la mezcla de reacción sustancialmente a lo largo de toda la longitud del reactor. Como puede deducirse del contorno de temperatura mostrado en la Figura 4, la mezcla de reacción muestra un aumento gradual de la temperatura desde la región superior de entrada, que muestra valores de temperatura de alrededor de 350 K , hasta la región inferior de salida, que muestra valores de alrededor de 460 K .

Ejemplo 2: Simulación con un número de Taylor elevado

Se realizó otra simulación con la configuración de reacción descrita anteriormente, en la que la tasa de cizallamiento del reactor Taylor-Couette se fijó de tal forma que el número de Reynolds (Re) de la mezcla de reacción fuera $Re = 2,6$, y el número de Taylor (Ta) de la mezcla de reacción fuera $Ta = 111$. En la figura 5 se muestra el contorno de velocidad obtenido según la simulación, y en la figura 6, el contorno de temperatura. Así, como puede deducirse de los resultados de la simulación mostrados en la Figura 5, en las condiciones elegidas la mezcla de reacción presenta un perfil de velocidad irregular a lo largo del volumen del reactor, en el que la velocidad oscila regularmente entre valores en torno a $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y valores en torno a $0,7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. A diferencia de los resultados obtenidos en el Ejemplo 1, dicho contorno de velocidad es indicativo de un régimen de flujo al menos intermitente, si no sustancialmente turbulento, de la mezcla de reacción a lo largo de toda la longitud del reactor. Además, como puede deducirse del contorno de temperatura mostrado en la Figura 6, a diferencia de los resultados obtenidos en el Ejemplo 1, en estas condiciones de simulación puede obtenerse un gradiente de temperatura sustancialmente nulo, siendo la temperatura de unos 500 K a lo largo de toda la longitud del volumen del reactor.

Ejemplo 3: Simulación de un cambio de la mezcla de reacción de solución acuosa a gel

Se llevó a cabo una simulación adicional, en la que se varió la reología de la mezcla de reacción para simular una transición de la reología de una solución acuosa a la reología de un gel como se encuentra típicamente durante el curso de la cristalización de materiales zeolíticos a partir de una solución acuosa o lechada que contiene los compuestos precursores. En particular, la reología se simuló de tal manera que en el primer tercio del volumen del reactor desde el extremo de entrada presentaba una reología típica de una solución acuosa, y los dos últimos tercios del volumen del reactor hasta la salida del mismo presentaban una reología típica de un gel. Para ello, no se aplicó ningún calentamiento de la mezcla de reacción en el primer tercio del volumen del reactor, calentándose únicamente los dos últimos tercios hasta la salida. Además, la alimentación de la mezcla de reacción se aumentó a 60 ml/min , y la velocidad de rotación

Así, como puede deducirse de los resultados de la simulación mostrada en la Figura 7, en las condiciones elegidas la mezcla de reacción muestra un perfil de velocidad irregular a lo largo del primer tercio del volumen del reactor, en el que la velocidad oscila regularmente entre valores de alrededor de $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y valores de alrededor de $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, lo que indica un régimen de flujo al menos intermitente, si no sustancialmente turbulento. Sin embargo, dicho contorno de velocidad disminuye hasta hacerse constante en valores de alrededor de $0,45 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, lo que se observa a continuación en toda la longitud restante del volumen del reactor hasta la salida y es de nuevo indicativo de un régimen de flujo laminar dentro de esa porción del volumen del reactor. Además, como puede deducirse del contorno de temperatura mostrado en la figura 8, el primer tercio de la longitud del reactor no se calienta y, por tanto, muestra una temperatura de 300 K, que es la temperatura que tiene la mezcla de reacción antes de entrar en el reactor. En los dos últimos tercios de la longitud del reactor en los que se calienta la mezcla de reacción, el segundo tercio muestra un aumento gradual hasta valores de alrededor de 480 K, manteniéndose entonces dicha temperatura en el último tercio de la longitud del reactor hasta la salida. Así, la mezcla de reacción en los dos últimos tercios del volumen del reactor muestra un contorno de velocidad y temperatura que se asemeja a los resultados obtenidos en el Ejemplo 1.

Ejemplo de referencia 1: Mediciones de viscosidad realizadas en una mezcla de reacción para producir chabazita

Se preparó una mezcla de reacción para la síntesis de chabazita empleando hidróxido de N,N,N-trimetilciclohexilamonio como se describe en WO 2013/182974 A1. A continuación, se midieron las características de viscosidad de dicha mezcla de reacción en condiciones de reacción, colocando la mezcla en un viscosímetro rotacional (Anton Paar, Physica MCR301) utilizando una célula presurizada de geometría cilíndrica (DG35, 12/PR). Tras colocar una muestra de la mezcla de reacción en la célula de medición, se presurizó con gas nitrógeno a una presión de 8 bares. A continuación se midió la viscosidad, para lo cual se calentó la muestra desde la temperatura ambiente a una velocidad de reacción de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto hasta $170 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego se mantuvo constantemente a esa temperatura. Se midieron tres muestras a velocidades de cizallamiento respectivas de 250 s^{-1} , 500 s^{-1} y 750 s^{-1} , interrumpiéndose la medición para la tasa de cizallamiento de 250 s^{-1} después de 119 minutos, la medición para la tasa de cizallamiento de 750 s^{-1} después de 142 minutos y la tasa de cizallamiento de 500 s^{-1} después de 300 minutos. Los resultados de la prueba de viscosidad dinámica se muestran en la Tabla 9. Así, como puede deducirse de los resultados, la viscosidad disminuye gradualmente durante la fase de calentamiento inicial, mientras que al alcanzar la temperatura máxima aumenta repentinamente de forma considerable, y después se estabiliza hasta el final de la reacción de cristalización, momento en el que se observa un nuevo aumento considerable de la viscosidad.

Por consiguiente, la medición de la viscosidad de la cristalización de la mezcla de reacción confirma la evolución de la reología de la mezcla de reacción durante la preparación de un material zeolítico tal como se simula en el Ejemplo 3.

Bibliografía citada del estado de la técnica:

- C9/0115039 A1
- Liu et al. en Angew. Chem. Int. Ed. 2015(54):5683-5687.
- Ju, J. et al. en Chemical Engineering Journal 2006, 116, 115-121
- Vandermeersch, T. et al. in Microporous and Mesoporous Materials 2016, 226, 133-139
- Liu, Z. et al. en Chemistry of Materials 2014, 26, 2327-2331
- Slangen et al. "Continuous Synthesis of Zeolites using a Tubular Reactor", 12th International Zeolite Conference, Materials Research Society 1999
- Bonaccorsi, L. et al. en Microporous and Mesoporous Materials 2008, 112, 481-493
- C9/0054549 A1
- KR 2015/6T
- 1504808 (A1):
- Bebon, C. et al. en Microporous and Mesoporous Materials 2002, 53, 13-20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un material zeolítico que tiene una estructura marco que comprende YO_2 y opcionalmente que comprende X_2O_3 , en el que Y es Si o Ti, y en el que X es Al, comprendiendo dicho procedimiento

- 5 (i) preparar una mezcla que comprenda una fuente de YO_2 , opcionalmente una fuente de X_2O_3 , y un sistema disolvente líquido;
- (ii) introducir la mezcla preparada en i) como mezcla de reacción en un reactor;
- (iii) calentar la mezcla de reacción en el reactor para obtener una mezcla reaccionada que contenga un material zeolítico con una estructura marco que comprenda YO_2 y opcionalmente comprenda X_2O_3 ; y
- (iv) recoger la mezcla reaccionada obtenida en iii) que contiene el material zeolítico como efluente del reactor;

10 en el que el reactor es un reactor Taylor-Couette que comprende un cilindro interior y un cilindro exterior alineados coaxialmente.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el reactor Taylor-Couette tiene una configuración rotor-estator, con el cilindro exterior como estator.

15 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que en (iii) la mezcla de reacción se somete a un cizallamiento tal que se crea un flujo de la mezcla de reacción con respecto a la pared exterior del reactor con la que la mezcla de reacción está en contacto, y

en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestre una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica), el perfil de velocidad $v(r)$ de la mezcla de reacción en la dirección de flujo cumple la condición según (I):

$$20 \quad v(r) \leq ((v(r_1) - v_{\min}) \cdot (r / r_1)) + v_{\min} \quad (I)$$

y en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestre una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), el perfil de velocidad $v(r)$ de la mezcla de reacción en la dirección de flujo cumple la condición según (II):

$$25 \quad v(r) \geq ((v(r_1) - v_{\min}) \cdot (r / r_1)) + v_{\min} \quad (II)$$

en el que r define la longitud de una línea recta en la sección transversal del espacio del reactor perpendicular a la dirección del flujo de la mezcla de reacción en el reactor, en el que dicha línea recta se extiende desde un primer punto en la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla, en el que en dicho primer punto r_0 se define como 0 y v presenta su valor mínimo ($v_{\min} = v(r_0)$), hasta un segundo punto en el que r se define como r_{\max} y v presenta su valor máximo ($v_{\max} = v(r_{\max})$), en el que $r_1 = r_{\max}/X$, y $X = 5$.

30 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la línea recta r es perpendicular a la superficie interior de la pared del reactor en contacto con la mezcla de reacción.

5. El procedimiento de la reivindicación 3 o 4, en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción presenta una reología de adelgazamiento por cizallamiento (reología pseudoplástica), la segunda derivada $v''(r)$ del perfil de velocidad cumple la condición según (III):

$$35 \quad v''(r) \geq 0 \quad (III)$$

y en el que en (iii) en los casos en que la mezcla de reacción muestre una reología de espesamiento por cizallamiento (reología dilatante), la segunda derivada $v''(r)$ del perfil de velocidad cumple la condición según (IV):

$$v''(r) \leq 0 \quad (IV).$$

40 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en (iii) el régimen de flujo en al menos una porción P del volumen del reactor es laminar.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en (iii) el número de Reynolds (Re) en al menos la porción P del volumen del reactor que contiene la mezcla de reacción es 2.500 o inferior.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que en (iii) el número de Taylor (Ta), en al menos la porción P del volumen del reactor que contiene la mezcla de reacción cumple la condición según (III):

$$45 \quad Ta \leq (1.52 \cdot Re) + n \quad (III)$$

en el que $n \leq 102$.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mezcla se calienta a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C.

5 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el volumen del reactor que contiene la mezcla de reacción está en el intervalo de 5 cm³ a 1 m³.

11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en (iii) la mezcla de reacción se calienta bajo presión autógena.

12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el procedimiento se lleva a cabo en modo continuo y/o en modo discontinuo.

Fig. 1

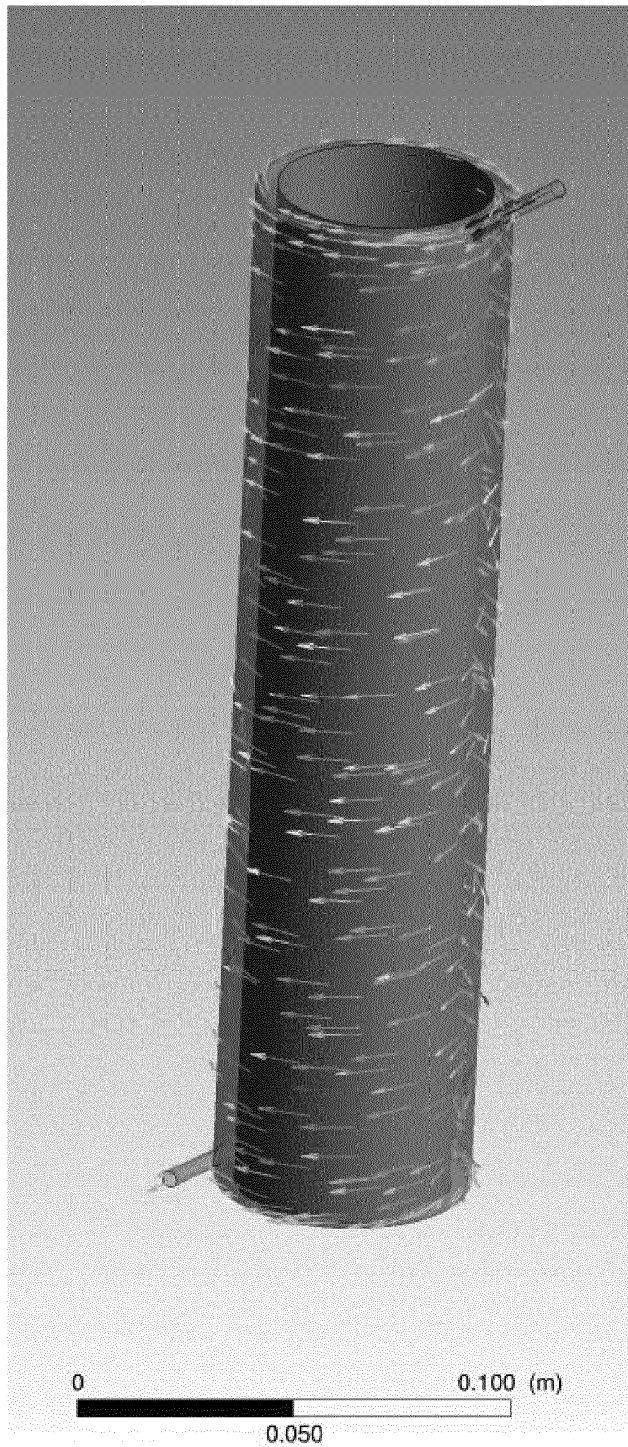
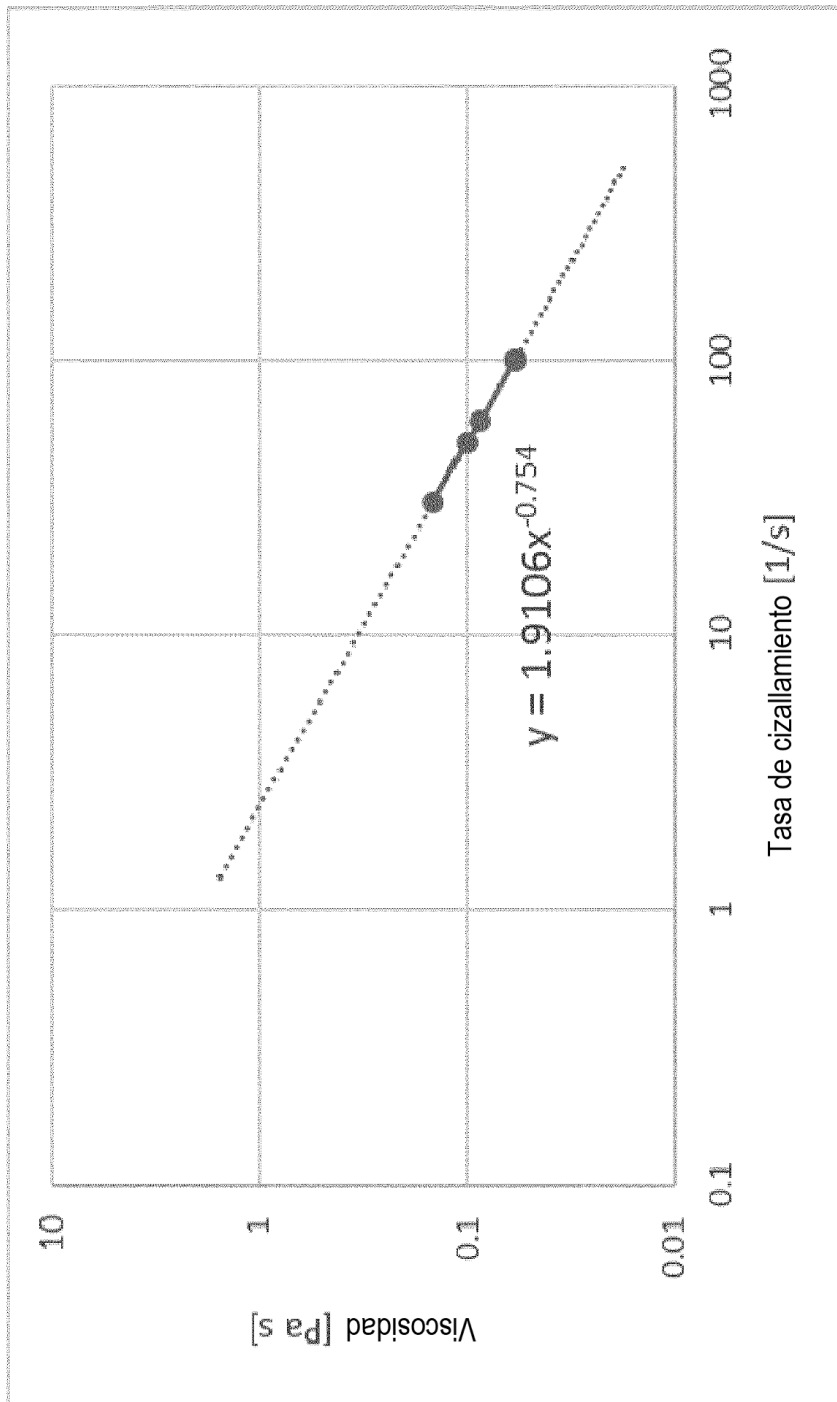


Fig. 2



Tasa de cizallamiento

Fig. 3

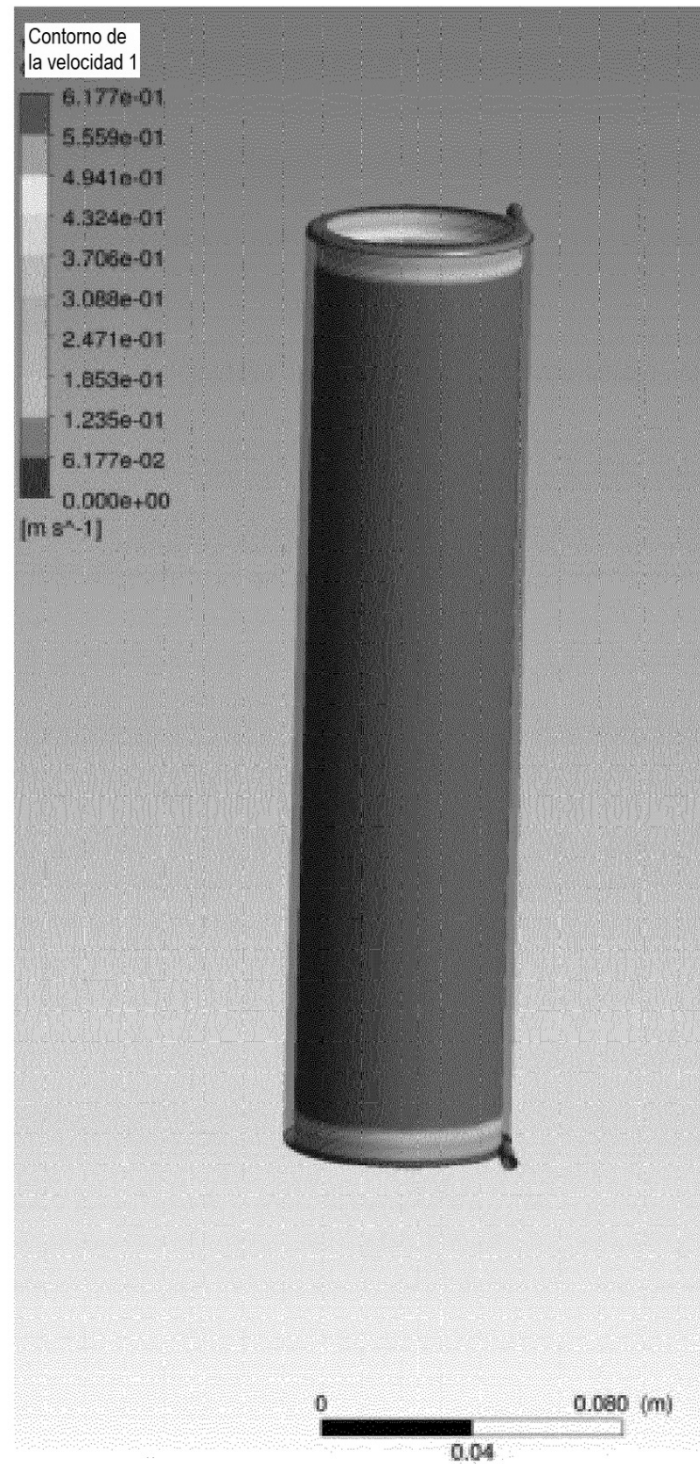


Fig. 4

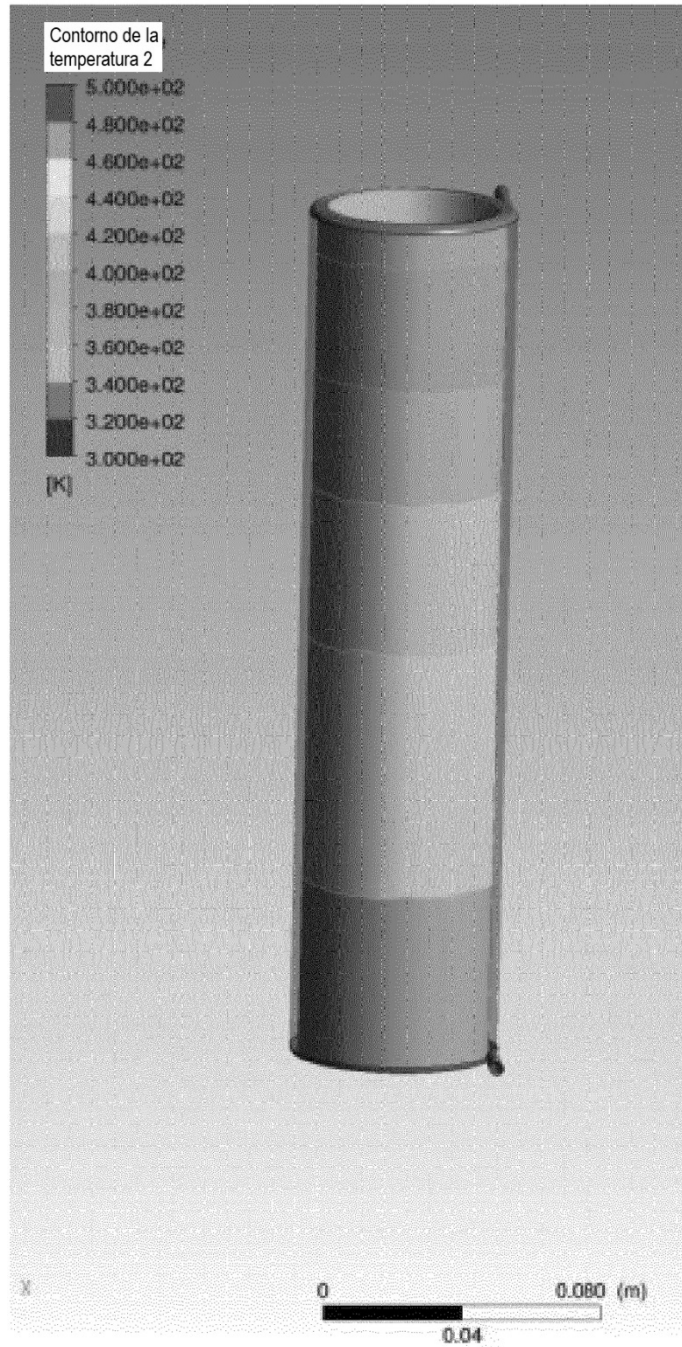


Fig. 5

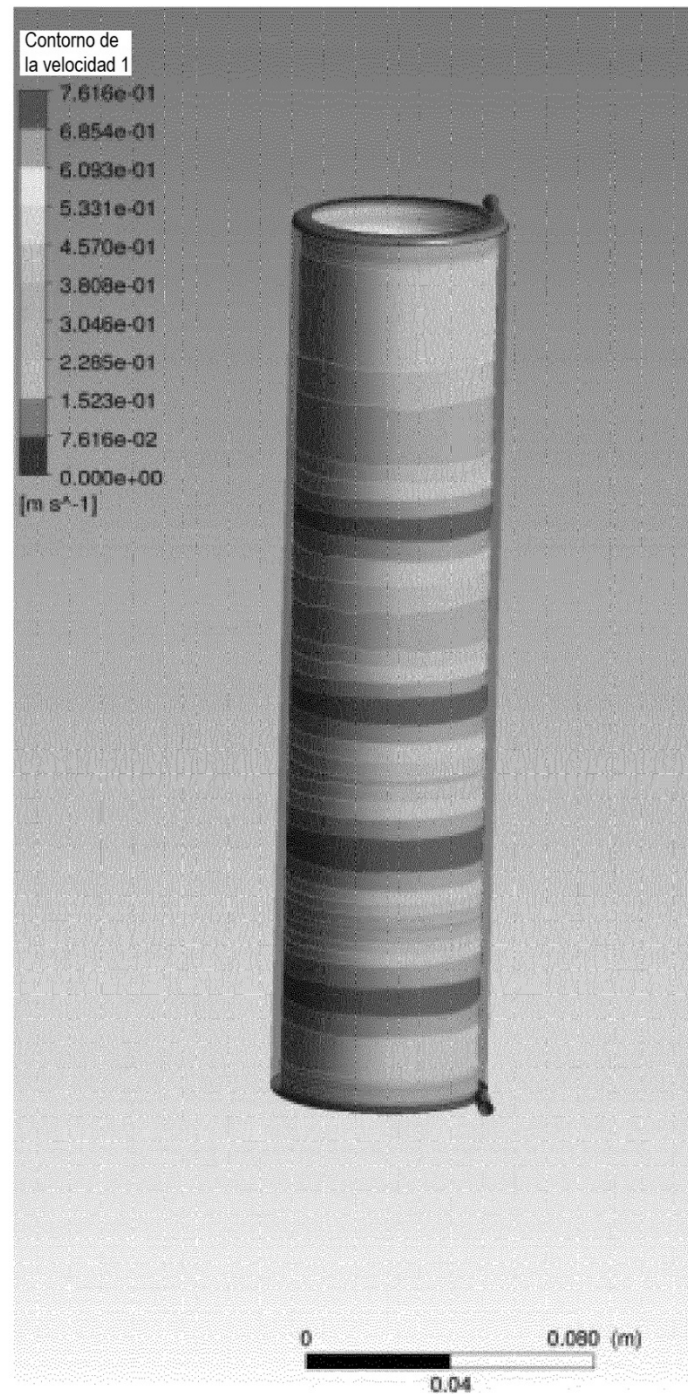


Fig. 6

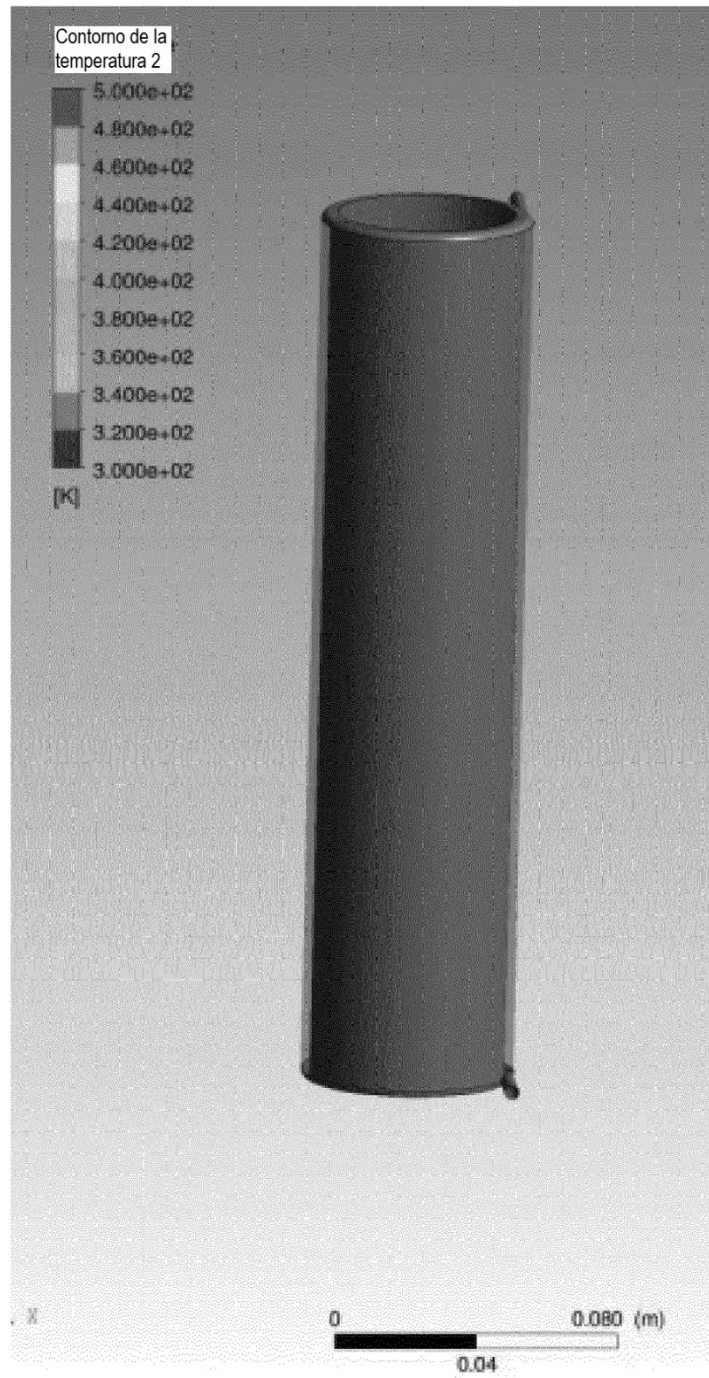


Fig. 7

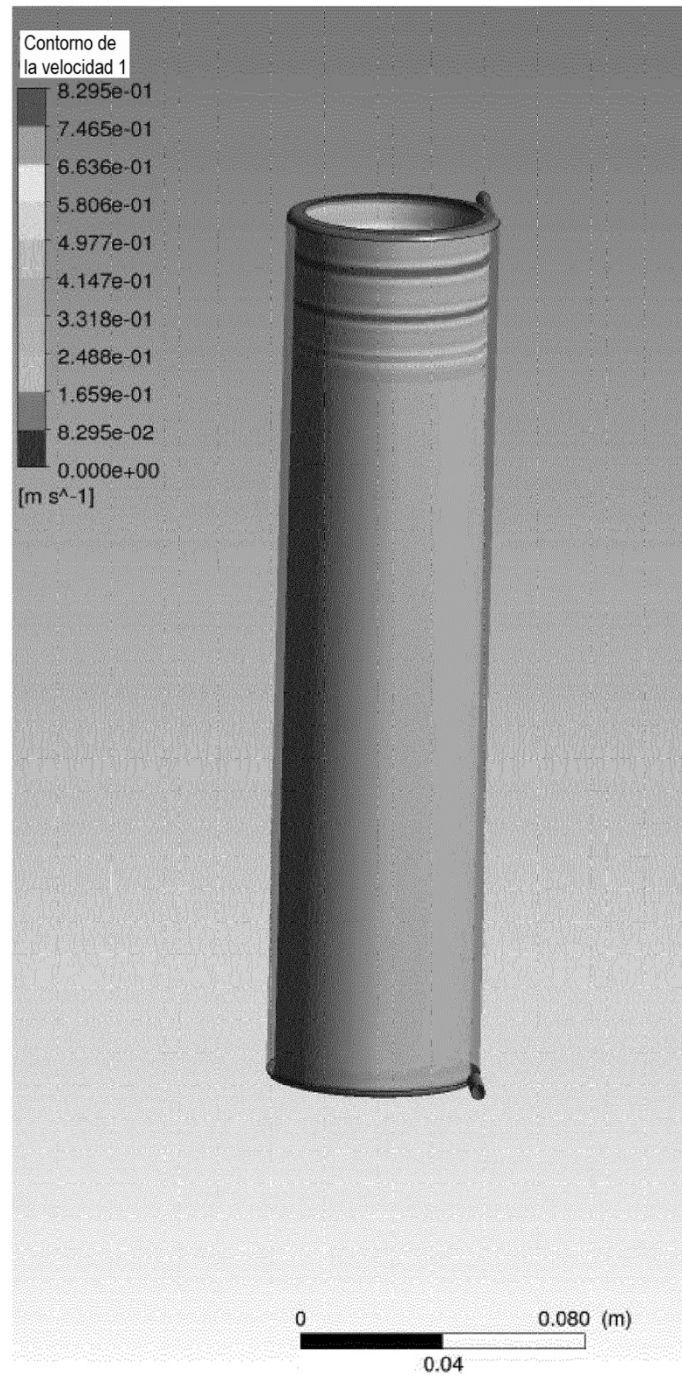


Fig. 8

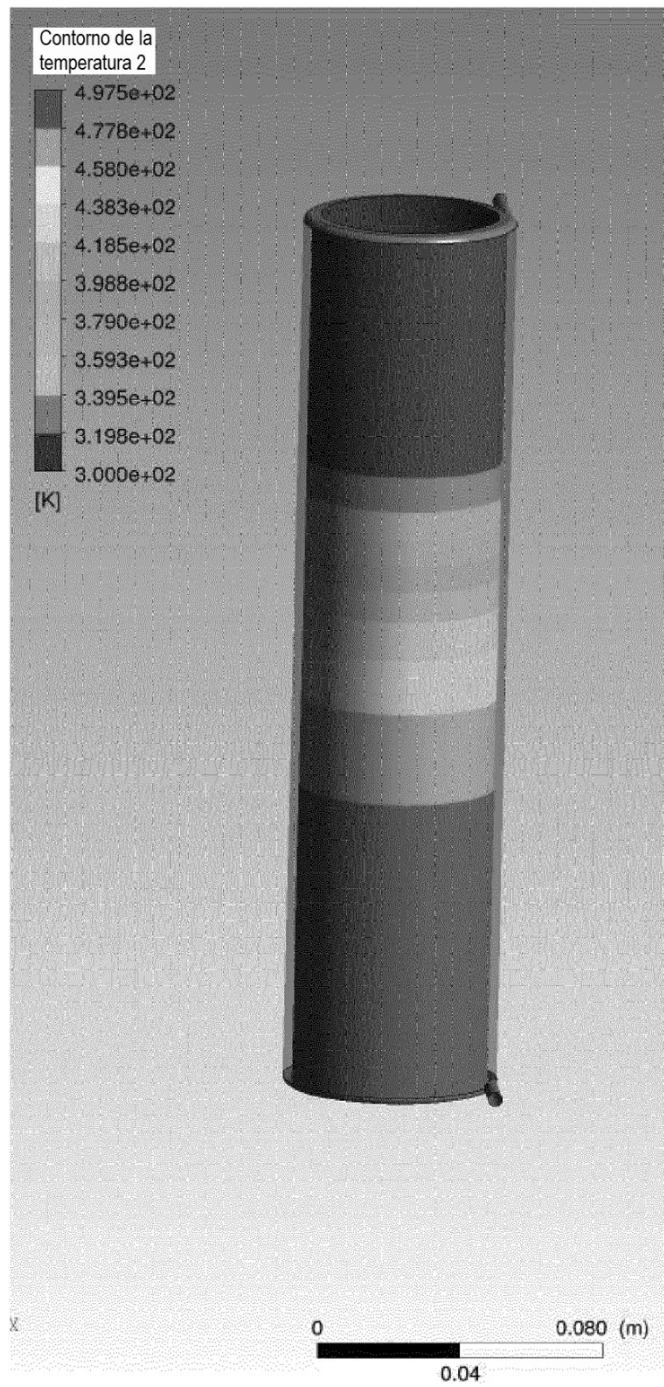


Fig. 9

