(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 907 275**

(51) Int. CI.:

C01B 39/02 (2006.01)
C01B 39/06 (2006.01)
C01B 39/12 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2014 PCT/EP2014/073809**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067655**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014 E 14793184 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.12.2021 EP 3066050**

(54) Título: **Un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo mww**

(30) Prioridad:

05.11.2013 EP 13191693

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2022

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
MÜLLER, ULRICH;
UHL, GEORG;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
VAUTRAVERS, NICOLAS y
RIEDEL, DOMINIC

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo mww

La presente invención está dirigida a un proceso de intercambio iónico en estado sólido para la preparación de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW. El proceso inventivo comprende proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que tiene sitios de marco tetraédricos vacantes y además comprende proporcionar una fuente de iones de estaño en forma sólida. En un paso de intercambio iónico en estado sólido, el estaño se incorpora al material zeolítico. Opcionalmente, el material zeolítico resultante se calcina. En un paso de postratamiento, el material calcinado así obtenido puede tratarse con una solución acuosa ácida.

Las zeolitas se utilizan ampliamente en la industria química, por ejemplo, como catalizadores heterogéneos para diversos procesos químicos y petroquímicos. Por lo tanto, proporcionar materiales zeolíticos con características novedosas y ventajosas juega un papel crucial en el desarrollo de catalizadores, componentes de catalizadores y materiales de soporte de catalizadores.

El documento WO 03/074422 A1 y el documento US 7,326,401 B2 describen un proceso para sintetizar un material de zeolita con estructura de MWW. En la descripción se menciona un MWW que contiene estaño y que tiene una carga de estaño de aproximadamente 4.7% en peso. Este MWW con estaño se prepara a partir de un precursor de zeolita B-MWW que se desborona mediante un tratamiento ácido antes de introducir Sn.

Además, en Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013), páginas 210-218, se describe el uso de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco MWW en la reacción de oxidación Baeyer Villiger de 2-adamantanona. Según este documento, los materiales zeolíticos se obtienen a partir de un material precursor que contiene boro y que no se somete a desboronación, lo que da lugar a un material con un contenido de boro comparativamente alto.

Según estos documentos del estado de la técnica, las zeolitas que contienen estaño y que tienen una estructura de marco de tipo MWW se preparan mediante la incorporación de estaño en la estructura zeolítica tratando hidrotérmicamente un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW y que tiene sitios marco tetraédricos vacantes en presencia de una fuente de iones de estaño. Sin embargo, en lo que respecta a esta incorporación hidrotérmica del estaño, hay que tener en cuenta desventajas como los largos periodos de tiempo de síntesis, la necesidad de emplear auxiliares de cristalización como el HF o agentes de templado de coste elevado. Además, sólo pueden obtenerse zeolitas que contengan estaño y que tengan un tipo de MWW con un contenido de estaño comparativamente bajo. Qiang Guo et al., "Highly active and recyclable Sn-MWW zeolite catalyst for sugar conversion to methyl lactate and lactic acid", Chemsuschem, vol. 6, No. 8, (2013-06-17), páginas 1352-1356, divulga zeolitas que contienen estaño y que tienen un tipo MWW con bajo contenido de estaño.

Por lo tanto, fue un objeto de la presente invención proporcionar material zeolítico que contenga estaño y que tenga una estructura de marco de tipo MWW que exhiba características mejoradas si se utiliza como material catalíticamente activo, en particular si se utiliza como material catalíticamente activo en reacciones de oxidación tales como la oxidación de tipo BaeyerVilliger como la oxidación BaeyerVilliger de cetonas cíclicas, o en reacciones de isomerización tales como la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico.

Por lo tanto, otro de los objetivos de la invención es proporcionar un proceso mejorado para la preparación de un material zeolítico que contenga estaño y que tenga una estructura de marco de tipo MWW que comprenda la incorporación de estaño en una estructura de marco de tipo MWW que tenga sitios tetraédricos vacantes.

Sorprendentemente, se descubrió que estos objetivos pueden lograrse preparando un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW incorporando estaño en una estructura de marco de tipo MWW que tenga sitios tetraédricos vacantes mediante un paso de intercambio iónico en estado sólido.

Por lo tanto, la presente invención se dirige a un proceso para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW que comprende

(i) proporcionar un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW que comprenda X_2O_3 y YO_2, en el que, Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de ellos, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe, y combinaciones de dos o más de ellos, dicha estructura de marco de tipo MWW que tiene sitios marco tetraédricos vacantes;
(ii) proporcionar una fuente de iones de estaño en forma sólida, en la que la fuente de iones de estaño se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño (II), alcóxidos de estaño (IV), sales de estaño (II) de ácidos orgánicos, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos, y una mezcla de dos o más de ellos;
(iii) incorporar estaño al material zeolítico proporcionado en el inciso i) poniendo el material zeolítico proporcionado en el inciso i) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en el inciso ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo

MWW.

Según la presente invención, se descubrió que era posible preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW incorporando estaño en una estructura de marco de tipo MWW que tiene sitios tetraédricos vacantes mediante un paso de intercambio iónico en estado sólido. Además, se descubrió que este método novedoso para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW no sólo es un proceso muy sencillo en comparación con el proceso de síntesis hidrotérmica de la técnica anterior, sino que también es un proceso que permite preparar material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW que tiene un mayor contenido de estaño en comparación con los procesos de la técnica anterior, cuyo material zeolítico novedoso que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW presenta mejores características si, por ejemplo, se utiliza en reacciones de oxidación o reacciones de isomerización.

Paso (i)

Según el paso (i) del proceso de la presente invención, se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que comprende X_2O_3 y YO_2, en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge, y combinaciones de dos o más de ellos, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe, y combinaciones de dos o más de ellos, dicha estructura de marco de tipo MWW que tiene sitios marco tetraédricos vacantes.

El término "estructura de marco de tipo MWW", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se refiere a aquellos materiales zeolíticos que tienen el tipo de estructura MWW que se define, por ejemplo, en Camblor et al. y también a aquellas estructuras zeolíticas que se derivan de esta estructura y tienen una distancia entre capas diferente, indicada por un parámetro de red c diferente. Preferentemente, un material zeolítico que contiene estaño según la presente invención tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende picos en ángulos de difracción 2 theta de (7,1 ± 0,1)°, y (7,9 ± 0,1)°, más preferentemente un patrón de difracción de rayos X que comprende picos con ángulos de difracción 2 theta de (7,1 ± 0,1)°, (7,9 ± 0,1)°, (9,6 ± 0,1)°, (12,8 ± 0,1)°, (14,4 ± 0.1)°, (14.7 ± 0.1)°, (15.8 ± 0.1)°, (19.3 ± 0.1)°, (20.1 ± 0.1)°, (21.7 ± 0.1)°, (21.9 ± 0.1)°, (22.6 ± 0.1)°, (22.9 ± 0.1)°, (23,6 ± 0,1)°, (25,1 ± 0,1)°, (26,1 ± 0,1)°, (26,9 ± 0,1)°, (28,6 ± 0,1)° y (29,1 ± 0,1)°.

Preferiblemente, el elemento tetravalente Y es Si. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso en el que, de acuerdo con (i), se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que comprende X_2O_3 y YO_2, en la que, Y es Si y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe, y combinaciones de dos o más de ellos, dicha estructura de marco de tipo MWW que tiene sitios marco tetraédricos vacantes.

Preferiblemente, el elemento trivalente X es B. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso en el que, según (i), se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que comprende X_2O_3 y YO_2, en el que, Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge, y combinaciones de dos o más de ellos, y X es B, dicha estructura de marco de tipo MWW que tiene sitios marco tetraédricos vacantes.

Más preferentemente, el elemento tetravalente Y es Si y el elemento trivalente X es B. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso en el que, según (i), se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que comprende X_2O_3 y YO_2, en el que Y es Si y en el que X es B.

Generalmente, no existen restricciones específicas sobre cómo se proporciona este material zeolítico que tiene sitios tetraédricos vacantes. Por ejemplo, es concebible adquirir un material zeolítico adecuado, disponible comercialmente, que tenga sitios tetraédricos vacantes. Además, por ejemplo, cualquier proceso concebible para preparar dicho material zeolítico puede emplearse para proporcionar el material zeolítico. Por ejemplo, es concebible sintetizar adecuadamente un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW como material zeolítico de partida a partir de fuentes adecuadas de X_2O_3 y YO_2, ya sea en presencia o en ausencia de un compuesto de plantilla adecuado, con o sin hacer uso de cristales de semilla adecuados, por ejemplo en un proceso de síntesis hidrotérmica, y someter dicho material zeolítico de partida, después de lavado y/o secado y/o calcinación opcionales, a un paso de proceso adecuada en la que al menos una porción de X se elimina del marco zeolítico y se forman los sitios tetraédricos vacantes. Por ejemplo, al menos una parte de X puede eliminarse de la estructura zeolítica mediante un tratamiento con vapor y/o un tratamiento con un ácido. En el contexto de la presente invención, se descubrió que, en particular, si X es B, la estructura zeolítica que tiene los sitios tetraédricos vacantes que se utiliza para el posterior proceso de intercambio iónico en estado sólido se prepara ventajosamente eliminando X de la estructura zeolítica en un proceso muy suave en el que no se utiliza ni vapor ni un ácido. En particular, se encontró que X, preferentemente B, puede ser removido por tratar el material zeolítico de partida con un sistema solvente líquido, preferentemente bajo reflujo, donde el sistema solvente líquido es preferentemente seleccionado del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, el sistema solvente líquido más preferentemente siendo agua, donde más preferentemente, el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, y donde el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 50 a 125° C, más preferentemente de 90 a 115°C, más preferentemente de 95 a 105°C, y preferentemente durante un período en el rango de 6 a 20 h, más preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de

8 a 12 h.

Preferentemente, de acuerdo con (i), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW con sitios marco tetraédricos vacantes se proporciona mediante un método que comprende

(i.1) proporcionar un material zeolítico de partida que tiene una estructura de marco de tipo MWW, en el que la estructura de marco del material zeolítico de partida comprende X_2O_3 y YO_2, preferentemente B_2O_3 y SiO_2, y la relación molar X_2O_3:YO_2, preferentemente B_2O_3 y SiO_2, es al menos 0,03:1 preferentemente, en el rango de 0,03 : 1 a 0,09 : 1 más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,08 : 1 más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,07 1;
(i.2) crear sitios de marco tetraédricos vacantes tratando el material zeolítico de partida proporcionado en (i.1) con un sistema de disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniendo un material zeolítico que tiene una relación molar X_2O_3:YO_2, preferentemente B_2O_3 y SiO_2, inferior a 0,03:1, donde el sistema de disolvente líquido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, siendo el sistema de disolvente líquido más preferentemente agua, donde más preferentemente el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 50 a 125°C, más preferentemente de 90 a 115°C, más preferentemente de 95 a 105°C, y preferentemente durante un período en el rango de 6 a 20 H, más preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de a 8 a 12 h.

Paso (i.1)

En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW en (i.1). Por ejemplo, puede ser concebible adquirir un material zeolítico adecuado, disponible comercialmente, que tenga una estructura de marco de tipo MWW. Además, por ejemplo, puede emplearse cualquier proceso concebible para sintetizar dicha zeolita para proporcionar el material zeolítico. Preferiblemente, el material zeolítico se proporciona mediante un proceso que comienza a partir de fuentes adecuadas de X_2O_3 y YO_2 en presencia de un compuesto de plantilla adecuado, también denominado agente director de la estructura.

Preferentemente, el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW se proporciona en (i.1) mediante un proceso que comprende

(i.1.1) sintetizar hidrotermalmente un precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW a partir de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente para Y, preferentemente una fuente de silicio, más preferentemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente para Y, preferentemente una fuente de boro, preferentemente ácido bórico, y un compuesto de plantilla MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina imina de hexametileno, ion N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4- bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de ellos, para obtener el precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW en su licor madre;
(i.1.2) separar el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW de su licor madre, comprendiendo preferentemente el secado del precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW,

donde en la mezcla de síntesis en (i.1.1),
la relación molar de X, calculada como X_2O_3 y contenida en la fuente para X, preferiblemente de B, calculada como B_2O_3 y contenida en la fuente de boro, en relación con Y, calculada como YO_2 y contenida en la fuente para Y, preferiblemente de Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, está preferiblemente en el rango de 0,4 : 1 a 0,6 : 1 más preferiblemente de 0,45:1 a 0,55 : 1 más preferiblemente de 0,47 : 1 a 0,52 : 1;
la relación molar del compuesto de plantilla de MWW, en relación con Y, calculado como YO_2 y contenido en la fuente de Y, preferiblemente en relación con Si, calculado como SiO_2 y contenido en la fuente de Si, está preferiblemente en el rango de 0,8 : 1 a 1,7 : 1 más preferiblemente de 1,0 : 1 a 1,5 : 1 más 1, preferiblemente de 1,1 : 1 a 1,3 : 1 y
la relación molar de H_2O con respecto a Y, calculada como YO_2 y contenida en la fuente para Y, preferentemente con respecto a Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, se encuentra preferentemente en el rango de 12:1 a 20 : 1 más preferentemente de 13 : 1 a 18 :1 más preferentemente de 14 : 1 a 16 : 1.

Paso (i.1.1)

En cuanto a la fuente de silicio utilizada en (i.1.1), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la fuente de silicio es una sílice pirógena o una sílice coloidal como la sílice coloidal estabilizada con amoníaco, siendo especialmente preferible la sílice coloidal estabilizada con amoníaco.

En cuanto a las fuentes preferidas de titanio, pueden mencionarse el óxido de titanio, el haluro de titanio y los tetraalquilorotitanatos. Entre estos, los haluros de titanio y los tetraalquilorotitanatos son los más preferidos. Son más preferidos el tetrafluoruro de titanio, el tetraetilortotitanato, el tetrapropilortotitanato y el tetrabutilortotitanato, siendo especialmente preferido el tetrabutilortotitanato. En cuanto a las fuentes preferidas de circonio, pueden mencionarse el óxido de circonio, los haluros de circonio y los tetraalcóxidos de circonio. Entre ellos, los haluros de circonio y los

tetraalcóxidos de circonio son los más preferidos. Más preferidos son el tetrafluoruro de circonio, el tetraetóxido de circonio y el tetrabutóxido de circonio. En cuanto a las fuentes de germanio preferidas, pueden mencionarse el óxido de germanio, el cloruro de germanio y el isopropóxido de germanio.

En cuanto a la fuente de boro utilizada en (i.1.1), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la fuente de boro es ácido bórico, un borato, en particular un borato soluble en agua, un haluro de boro, óxido de boro (B_2O_3), siendo especialmente preferible el ácido bórico.

Con respecto a las fuentes preferidas de aluminio, se pueden mencionar la alúmina, el nitrato de aluminio, siendo especialmente preferido el nitrato de aluminio. En cuanto a las fuentes preferidas de indio, pueden mencionarse el óxido de indio, los haluros de indio y el trialcoxi indio, siendo especialmente preferidos el tricloruro de indio, el trifluoruro de indio y el triisopróxido de indio. En cuanto a las fuentes preferidas de galio, pueden mencionarse el óxido de galio, los haluros de galio y el nitrato de galio, siendo especialmente preferidos el nitrato de galio, el tricloruro de galio y el trifluoruro de galio. En cuanto a las fuentes de hierro preferidas, pueden mencionarse el óxido de hierro, los haluros de hierro, el acetato de hierro y el nitrato de hierro, siendo especialmente preferido el nitrato de hierro.

En cuanto a las cantidades de la fuente para X, preferiblemente la fuente de silicio, y la fuente para Y, preferiblemente la fuente de boro, en (i.1.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW. Preferentemente, la relación molar de X, calculada como X_2O_3 y contenida en la fuente para X, con respecto a Y, calculada como YO_2 y contenida en la fuente para Y, preferentemente la relación molar de B, calculada como B_2O_3 y contenida en la fuente de boro, con respecto a Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, es al menos 0,4 : 1, preferiblemente en el rango de 0,4 : 1 a 1 : 1, más preferiblemente de 0,4 : 1 a 0,8 : 1, más preferiblemente de 0,4 : 1 a 0,6 : 1, preferiblemente de 0,45 : 1 a 0,55 : 1, más preferentemente de 0,47 : 1 a 0,52 : 1.

En lo que respecta al compuesto de plantilla MWW en (i.1.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW. Preferentemente, el compuesto de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)-butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de ellos. Más preferentemente, el compuesto de plantilla de MWW es piperidina.

En cuanto a las cantidades de la fuente para el Y, preferentemente la fuente de silicio, y del compuesto de plantilla MWW en (i.1.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW. Preferentemente, en (i.1.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW, en relación con Y, calculada como YO_2 y contenida en la fuente de Y, preferentemente la relación molar del compuesto plantilla MWW, en relación con Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, está en el rango de 0,8 : 1 a 1,7 : 1, preferiblemente de 1,0 : 1 a 1,5 : 1, más preferiblemente de 1,1 : 1 a 1,3 : 1.

En cuanto a las cantidades de la fuente para Y, preferentemente la fuente de silicio, y de agua en (i.1.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW. Preferentemente, en (i.1.1), la relación molar deH_2O con respecto a Y, calculada como YO_2 y contenida en la fuente de Y, y la relación molar deH_2O con respecto a Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, está en el rango de 12 : 1 a 20 : 1, preferiblemente de 13 : 1 a 18 : 1, más preferentemente de 14 : 1 a 16 : 1.

Según (i.1.1), la mezcla de síntesis acuosa se somete preferentemente a una síntesis hidrotermal bajo presión autógena, en la que el material zeolítico se cristaliza durante la síntesis hidrotermal. Para la cristalización, es concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado, como un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el rango de 3 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotermal, la mezcla de cristalización puede agitarse. Las tasas de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, la cantidad de los materiales de partida empleados, la temperatura deseada, y similares. Por ejemplo, la velocidad de agitación está en el rango de 50 a 300 r.p.m. (vueltas por minuto), como de 70 a 250 r.p.m. o de 90 a 120 r.p.m.

La temperatura aplicada durante la síntesis hidrotérmica está preferentemente en el rango de 160 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 190°C, más preferentemente de 160 a 180°C. Las cantidades de compuestos precursores se eligen adecuadamente para que se obtenga el precursor descrito anteriormente de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW con las composiciones preferidas descritas.

Paso (i.1.2)

Después de la síntesis hidrotermal, el precursor obtenido de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW se separa preferentemente de su licor madre de acuerdo con (i.1.2). Son posibles todos los métodos concebibles para separar un precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW de su licor madre. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Puede aplicarse una

combinación de dos o más de estos métodos.

Preferentemente, el precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW se separa de su líquido madre por filtración, y el material así obtenido, por ejemplo, en forma de torta de filtración, se somete preferentemente a un lavado con al menos un agente de lavado adecuado, preferentemente a un lavado con agua, a una temperatura de hasta 50°C, preferentemente de 15 a 50 °C, más preferentemente de 15 a 35° C, más preferentemente de 20 a 30°C. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 800 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 500 microSiemens/cm.

Opcionalmente, el material zeolítico obtenido se somete a un presecado, por ejemplo, sometiendo el material zeolítico a una corriente de gas adecuada, como aire, aire pobre o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferiblemente en el rango de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8h.

La torta de filtración opcionalmente presecada se seca preferentemente. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Este secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una estufa de secado adecuada, o mediante secado por pulverización, en el que para el secado por pulverización se prepara preferentemente una suspensión acuosa a partir de la torta de filtración opcionalmente presecada. Si el secado se realiza por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el rango de 200 a 250°C, más preferiblemente de 220 a 250, °C y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el rango de 100 a 175°C, más preferiblemente de 120 a 150°C.

Si se lleva a cabo el secado por atomización, es concebible someter el licor madre obtenido de (i.1.2) que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por atomización. Preferiblemente, la torta de filtración seca, tal como se ha descrito anteriormente, se somete a secado por pulverización, opcionalmente después de la resuspensión adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente presecado, en el que se prepara preferiblemente una suspensión acuosa con un contenido de sólidos preferido en el el rango del 2 al 35 % en peso, preferiblemente del 5 al 25 % en peso, más preferiblemente del 10 al 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión.

Paso (i.1.3)

Después del secado preferido, el precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW se somete a calcinación para obtener el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW. Durante la calcinación, el compuesto de plantilla MWW se elimina preferentemente al menos parcialmente, y más preferentemente esencialmente, de la estructura de marco. Las temperaturas de calcinación preferidas están en el rango de400 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 675°C, más preferiblemente de 550 a 650°C. La atmósfera preferida bajo la cual se lleva a cabo la calcinación incluye nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Los tiempos de calcinación preferidos están en el rango de a 0,5 a 12 h, más preferentemente de a 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h.

Por lo tanto, el proceso de la presente invención comprende preferentemente (i.1.3) calcinar el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW obtenido a partir de (i.1.2), obteniendo un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW.

Así, la presente invención también se relaciona con el proceso anterior, en el que el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW se proporciona en (i.1) mediante un proceso que comprende

(i.1.1) sintetizar hidrotermalmente un precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW a partir de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente para Y, preferentemente una fuente de silicio, más preferentemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente para Y, preferentemente una fuente de boro, preferentemente ácido bórico, y un compuesto de plantilla MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina imina de hexametileno, ion N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4- bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de ellos, para obtener el precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW en su licor madre;
(i.1.2) separar el precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW de su licor madre, comprendiendo el secado, preferentemente comprendiendo el secado por atomización del precursor de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW;
(i.1.3) calcinar el precursor de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenido a partir de (i.1.2), preferentemente a una temperatura en el rango de 400 a 700°C, más preferentemente de 500 a 675°C, más preferentemente de 550 a 650°C, preferentemente durante un período de tiempo en el rango de 0,5 a 12 h, más preferentemente de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h, obteniendo un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW;

donde en la mezcla de síntesis en (i.1.1),

la relación molar de X, calculada como X_2O_3 y contenida en la fuente para X, preferentemente de B, calculada como B_2O_3 y contenida en la fuente de boro, con respecto a Y, calculada como YO_2 y contenida en la fuente para Y, preferentemente de Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, está preferentemente en el rango de 0,4 : 1 a 0,6 : 1, más preferentemente de 0,45 : 1 a 0,55 : 1, más preferentemente de 0,47 : 1 a 0,52 : 1;
la relación molar del compuesto de plantilla MWW, respecto a Y, calculado como YO_2 y contenido en la fuente para Y, preferentemente respecto a Si, calculado como SiO_2 y contenido en la fuente de Si, está preferentemente en el rango de 0,8 : 1 a 1,7 : 1, más preferentemente de 1,0 : 1 a 1,5 : 1, más preferentemente de 1,1 : 1 a 1,3 : 1; y la relación molar de H_2O respecto a Y, calculado como YO_2 y contenido en la fuente para Y, preferentemente respecto a Si, calculado como SiO_2 y contenido en la fuente de Si, está preferentemente en el rango de 12 : 1 a 20 : 1, más preferentemente de 13 : 1 a 18 : 1, más preferentemente de 14 : 1 a 16 : 1.

Por lo general, la estructura de marco del material zeolítico proporcionado en (i) comprende X_2O_3 y YO_2, preferiblemente B_2O_3 y SiO_2. Preferentemente, las fuentes adecuadas de X_2O_3 y YO_2, preferentemente de B_2O_3 y SiO_2, descritas anteriormente, se emplean en una cantidad y se someten a condiciones de síntesis hidrotérmica de modo que al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso, más preferiblemente al menos el 99,5 % en peso, como al menos el 99,6 % en peso, al menos el 99,7 % en peso, al menos el 99,8 % en peso, o al menos el 99,9 % de la estructura marco del material zeolítico que tiene una estructura marco de tipo MWW proporcionada en (i.1) consiste en X_2O_3 y YO_2, preferiblemente B_2O_3 y SiO_2. En particular, el material zeolítico que tiene una estructura marco de tipo MWW proporcionada en (i.1) está libre de aluminio que, en el contexto de la presente invención, se refiere a un B-MWW que puede contener aluminio sólo en trazas como impureza.

Generalmente, la relación molar X_2O_3: YO_2, preferiblemente B_2O_3:SiO_2 de la estructura de marco del material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW no está específicamente restringida. Preferiblemente, la relación molar X_2O_3 : YO_2, preferiblemente B_2O_3 : SiO_2 del material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW es al menos 0,03 : 1 a 0,1 :1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,09 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,08 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,07 : 1. Por lo tanto, las relaciones molares preferidas concebibles X_2O_3 : YO_2, B_2O_3 : SiO_2, se encuentran en el rango de 0,03 : 1 a 0,06 :1 o de 0,03 : 1 a 0,05 :1 o de 0,03 : 1 a 0,04 :1 o de 0,04 : 1 a 0,07 : 1 o de 0,04 : 1 a 0,06 : 1 o de 0,04 : 1 a 0,05 : 1 o de 0,05 a 1 a 0,07 :1 o de 0,05 : 1 a 0,06 :1 o de 0,06 : 1 a 0,07 : 1.

Paso (i.2)

Según el paso (i.2) del proceso de la presente invención, se crean sitios de marco tetraédrico vacantes tratando el material zeolítico de partida proporcionado en (i.1) con un sistema de disolvente líquido. Preferentemente, el material zeolítico separado, secado por pulverización y calcinado, proporcionado en (i.1), se somete a un tratamiento según (i.2) con un sistema de disolvente líquido a partir del cual se obtiene un material zeolítico que tiene una relación molar X_2O_3 : YO_2, preferiblemente B_2O_3 : SiO_2, de menos de 0,03 : 1.

En general, no existen restricciones específicas en cuanto a la naturaleza química del sistema de disolvente líquido utilizado en (i.2). Así, es concebible utilizar un sistema acuoso ácido para disminuir la relación molar X_2O_3 : YO_2, preferiblemente B_2O_3: SiO_2, del material zeolítico a un valor inferior a 1 : 0,03. Como ácidos, el sistema disolvente líquido puede comprender, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico o ácido tartárico. Preferentemente, el sistema de disolventes líquidos utilizado en (i.2) se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de ellos. En cuanto a los alcoholes monohídricos y polihídricos, no existen restricciones específicas. Preferentemente, estos alcoholes contienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los alcoholes polihídricos comprenden preferentemente de 2 a 5 grupos hidroxilos, más preferentemente de 2 a 4 grupos hidroxilos, y preferentemente 2 o 3 grupos hidroxilos. Los alcoholes monohídricos especialmente preferidos son el metanol, el etanol y el propanol, como el 1-propanol y el 2-propanol. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos son el etano-1,2-diol, el propano-1,2-diol, el propano-1,2,3-triol. Si se emplean mezclas de dos o más de los compuestos descritos anteriormente, se prefiere que estas mezclas comprendan agua y al menos un alcohol monohídrico y/o al menos un alcohol polihídrico. Más preferentemente, el sistema de disolvente líquido consiste en agua. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso arriba definido y al material zeolítico obtenible u obtenido a partir del mismo, en el que el sistema solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, preferentemente agua.

Además, se prefiere especialmente que el sistema de disolvente líquido no contenga un ácido inorgánico o un ácido orgánico o una sal del mismo, siendo el ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que el sistema de disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, preferiblemente agua, y en el que el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, siendo el ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico. Aún más preferentemente, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que el sistema de disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-

diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, preferentemente agua, y en el que el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

Las condiciones de reacción según (i.2) no están restringidas específicamente, siempre que el sistema de disolventes descrito anteriormente esté en su estado líquido y que la relación molar X_2O_3 : YO_2, preferiblemente B_2O_3 : SiO_2, se reduce a un valor máximo de 0,02 : 1. En particular, en lo que respecta a las temperaturas preferidas que se describen a continuación, el experto elegirá la presión respectiva bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento para mantener el sistema de disolventes en su estado líquido. En cuanto a la duración del tratamiento según (i.2), no existen restricciones específicas. El tiempo mencionado debe entenderse como el tiempo en el que el sistema de disolvente líquido se mantiene bajo la temperatura de tratamiento descrita a continuación. Preferiblemente, en (i.2), el tratamiento se lleva a cabo durante un período de 6 a 20 h, más preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 12 h. Las temperaturas de tratamiento preferidas están en el rango de 50 a 125 °C, preferiblemente de 90 a 115 °C, más preferiblemente de 95 a 105 °C. Lo más preferible es que el tratamiento según (i.2) se lleve a cabo en el punto de ebullición del sistema de disolventes. Si el sistema de disolventes está formado por dos o más componentes, el tratamiento según (i.2) se realiza preferentemente en el punto de ebullición del componente que tenga el punto de ebullición más bajo.

Preferiblemente, el tratamiento según (i.2) se lleva a cabo bajo reflujo. Así, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, utilizado para el tratamiento según (i.2) está preferentemente equipado con un condensador de reflujo. Durante el tratamiento según (i.2), la temperatura del sistema de disolvente líquido se mantiene esencialmente constante o se cambia, el tratamiento con el sistema de disolvente líquido se realiza así a dos o más temperaturas diferentes. Lo más preferible es que la temperatura se mantenga esencialmente constante dentro de los rangos definidos anteriormente.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, que comprende (i.2) tratar el material zeolítico proporcionado en (i.1) con un sistema de disolvente líquido, preferentemente agua, obteniendo así un material zeolítico que tiene una relación molar X_2O_3 : YO_2, preferentemente B_2O_3 : SiO_2, f inferior a 0,03 : 1 en un sistema abierto bajo reflujo a una temperatura en el rango de 95 a 105 °C, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema de disolvente líquido.

En cuanto a la cantidad de material zeolítico que se emplea en relación con la cantidad de sistema de disolvente líquido, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la relación en peso del material zeolítico con respecto al sistema de disolvente líquido está en el rango de 1 : 5 a 1 : 50, más preferentemente de 1 : 10 a 1 : 35, más preferentemente de 1 : 10 a 1 : 20, incluso más preferentemente de 1 : 12 a 1 : 18.

Durante el tratamiento según (i.2), se prefiere además agitar adecuadamente el sistema de disolvente líquido. Durante (i.2), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se modifica, realizándose así el tratamiento a dos o más velocidades de agitación diferentes. Preferentemente, el material zeolítico se suspende en el sistema de disolvente líquido a una primera velocidad de agitación, y durante (i.2) a las temperaturas descritas anteriormente, la velocidad de agitación se cambia, preferentemente se aumenta. Las velocidades de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema de disolvente líquido, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada, y similares. Preferentemente, la velocidad de agitación bajo la cual se suspende el material zeolítico en el sistema de disolvente líquido está en el rango de 5 a 200 r.p.m. (vueltas por minuto), más preferentemente de 10 a 200 r.p.m., más preferentemente de 20 a 55 r.p.m., más preferentemente de 30 a 50 r.p.m. La velocidad de agitación con la que se lleva a cabo el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente está preferentemente en el rango de 50 a 100 r.p.m., más preferentemente de 55 a 90 r.p.m., más preferentemente de 60 a 80 r.p.m.

Después del tratamiento según (i.2), el material zeolítico obtenido se separa preferentemente del sistema de disolvente líquido. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, que comprende además (i.3) separar, al menos parcialmente, el material zeolítico obtenido en (i.2) del sistema de disolventes líquidos, incluyendo opcionalmente el secado.

Paso (i.3)

Son concebibles todos los métodos de separación del material zeolítico del sistema de disolvente líquido. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización, en los que los métodos de filtración pueden implicar pasos de filtración por succión y/o por presión. Puede aplicarse una combinación de dos o más de estos métodos.

Con respecto a uno o más procedimientos de lavado opcionales, puede utilizarse cualquier disolvente concebible. Los agentes de lavado que pueden utilizarse son, por ejemplo, agua, alcoholes, como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de ellos. Ejemplos de mezclas son las de dos o más alcoholes, como el metanol y el etanol o el metanol y el propanol o el etanol y el propanol o el metanol y el etanol y el propanol, o las mezclas de agua y al menos un alcohol, como el agua y el metanol o el agua y el etanol o el agua y el propanol o el agua y el metanol y el propanol o el agua y

el etanol y el propanol o el agua y el metanol y el propanol. Se prefiere el agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferentemente agua y etanol, siendo muy especialmente preferible el agua destilada como único agente de lavado. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 850 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

Según la presente invención, el material zeolítico se separa preferentemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtración que se somete preferentemente a un lavado, preferentemente con agua.

Después de separar el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW del sistema de disolvente líquido, preferiblemente conseguido por filtración, y después de lavarlo, el material zeolítico obtenido en (ii) se somete opcionalmente a secado. El procedimiento de secado puede comprender opcionalmente una o más pasos de secado. En general, puede utilizarse cualquier medio concebible de secado. Los procedimientos de secado incluyen preferentemente el calentamiento y/o la aplicación de vacío al material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW.

Preferiblemente, el material zeolítico separado y lavado se somete a un presecado, por ejemplo, sometiendo la torta de filtración a una corriente de gas adecuada, como aire, aire pobre o nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el rango de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Preferentemente, tras el presecado opcional, el material zeolítico se somete a secado. Preferentemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura del orden de 100 a 300 °C, más preferentemente de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C en una atmósfera adecuada como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Los periodos de tiempo de secado preferidos están en el rango de 1 a 48 h, preferiblemente de 2 a 24 h, más preferiblemente de 6 a 18 h.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, que comprende
(i.3) separar, al menos parcialmente, el material zeolítico obtenido en (i.2) del sistema de disolvente líquido, incluyendo el secado, que se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 100 y 180 °C, más preferentemente entre 110 y 140 °C.

El secado también puede llevarse a cabo por atomización. Si se lleva a cabo el secado por atomización, la temperatura de entrada del gas de secado está preferentemente en el rango de 200 a 250 °C, más preferentemente de 220 a 250 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está preferentemente en el rango de 100 a 175 °C, más preferentemente de 120 a 150 °C. Si se lleva a cabo el secado por atomización, es concebible someter la suspensión que contiene el material zeolítico obtenido de (i.2), opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por atomización. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado al secado por pulverización, preferiblemente después de una resuspensión adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente presecado, preferiblemente en agua desionizada. Preferiblemente, el contenido sólido de la suspensión acuosa está en el rango de 2 a 35 % en peso, preferiblemente de 5 a 25 % en peso, más preferiblemente de 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión.

Preferiblemente, el material zeolítico obtenido en (i.3) está en forma de polvo, preferiblemente en forma de polvo de pulverización, en el que el polvo de pulverización puede ser el resultado del secado por pulverización en (i.1) y/o del secado por pulverización en (i.3).

Por lo tanto, de acuerdo con (i), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW con sitios de marco tetraédricos vacantes se proporciona preferentemente mediante un método que comprende

(i.1) proporcionar un material zeolítico de partida que tenga una estructura de marco de tipo MWW, en la que la estructura de marco del material zeolítico de partida comprenda X_2O_3 y YO_2 y la relación molar X_2O_3: YO_2 esté es al menos 0,03 : 1, preferiblemente en el rango de 0,03 : 1 a 0,09 : 1, más preferiblemente de 0,03 : 1 a 0,08 : 1, más preferiblemente de 0,03 : 1 a 0,07 : 1;
(i.2) crear sitios marco tetraédricos vacantes tratando el material zeolítico de partida proporcionado en i.1) con un sistema de disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniendo un material zeolítico que tiene una relación molar X_2O_3 : YO_2 inferior a 0,03 : 1, donde el sistema de disolvente líquido se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, siendo el sistema de disolvente líquido más preferentemente agua, donde más preferentemente el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 50 a 125 °C, más preferentemente de 90 a 115 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C, y preferentemente durante un período de 6 a 20 h, más preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de 8 a 12 h;
(i.3) separar, al menos parcialmente, el material zeolítico obtenido en (i.2) del sistema de disolventes líquidos, incluyendo el secado, realizándose preferentemente a una temperatura en el rango de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C.

Según la presente invención, el material zeolítico separado obtenido a partir de (i.3) se somete opcionalmente a

calcinación en un paso (i.4).

Paso (i.4)

Preferentemente, la calcinación según (i.4) se lleva a cabo en una atmósfera adecuada, como aire, aire pobre o nitrógeno, a una temperatura en el rango de 400 a 800 °C, preferentemente de 600 a 700 °C, durante un período de 1 a 10 h, preferentemente de 2 a 6 h.

Por lo tanto, de acuerdo con (i), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW con sitios de marco tetraédricos vacantes se proporciona preferentemente mediante un método que comprende

(i.1) proporcionar un material zeolítico de partida que tenga una estructura de marco de tipo MWW, en el que la estructura de marco del material zeolítico de partida comprenda X_2O_3 y YO_2 y la relación molar X_2O_3: YO_2 sea al menos de 0,03 : 1, preferentemente en el rango de 0,03 : 1 a 0,09 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,08 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,07 : 1;
(i.2) crear sitios marco tetraédricos vacantes tratando el material zeolítico de partida proporcionado en (i.1) con un sistema de disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniendo un material zeolítico que tenga una relación molar X_2O_3 : YO_2 inferior a 0. 03 : 1, en el que el sistema de disolvente líquido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, siendo el sistema de disolvente líquido más preferentemente agua, en el que más preferentemente, el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 125 °C, más preferentemente entre 90 y 115 °C, más preferentemente entre 95 y 105 °C, y preferentemente durante un período comprendido entre 6 y 20 h, más preferentemente entre 7 y 17 h, más preferentemente entre 8 y 12 h;
(i.3) separar, al menos parcialmente, el material zeolítico obtenido en i.2) del sistema de disolvente líquido, incluyendo el secado, que se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 100 y 180 °C, más preferentemente entre 110 y 140 °C
(i.4) opcionalmente, calcinar el material zeolítico separado obtenido a partir de i.3), preferentemente a una temperatura comprendida entre 400 y 800 °C, más preferentemente entre 600 y 700 °C, y preferentemente durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 10 h, más preferentemente entre 2 y 6 h.

Preferiblemente, el material zeolítico obtenido en (i.3) no se somete a calcinación antes de (iii).

Por lo tanto, de acuerdo con (i), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW con sitios de marco tetraédricos vacantes se proporciona preferentemente mediante un método que comprende

(i.1) proporcionar un material zeolítico de partida que tenga una estructura de marco de tipo MWW, en el que la estructura de marco del material zeolítico de partida comprenda X_2O_3 y YO_2 y la relación molar X_2O_3: YO_2 sea al menos de 0,03 : 1, preferentemente en el rango de 0,03 : 1 a 0,09 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,08 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,07 : 1;
(i.2) crear sitios marco tetraédricos vacantes tratando el material zeolítico de partida proporcionado en (i.1) con un sistema de disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniendo un material zeolítico que tenga una relación molar X_2O_3 : YO_2 inferior a 0. 03 : 1, en el que el sistema de disolvente líquido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, siendo el sistema de disolvente líquido más preferentemente agua, en el que más preferentemente, el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 125 °C, más preferentemente entre 90 y 115 °C, más preferentemente entre 95 y 105 °C, y preferentemente durante un período comprendido entre 6 y 20 h, más preferentemente entre 7 y 17 h, más preferentemente entre 8 y 12 h;
(i.3) separar, al menos parcialmente, el material zeolítico obtenido en (i.2) del sistema de disolvente líquido, incluyendo el secado, realizándose preferentemente a una temperatura en el rango de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C;
donde después de (i.3) y antes de (iii), el material zeolítico preferentemente secado no se somete a calcinación a una temperatura en el rango de 600 a 700 °C y un período de tiempo en el rango de 2 a 6 h, preferentemente no se somete a calcinación a una temperatura en el rango de 400 a 800 °C y un período de tiempo en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente no se somete a calcinación.

Según la presente invención, el tratamiento según (ii) con el sistema de disolvente líquido disminuye la relación molar X_2O_3 : YO_2, preferentemente B_2O_3 : SiO_2, del material zeolítico; por lo tanto, es un procedimiento para eliminar al menos una parte de X de la estructura de marco de tipo MWW y crear sitios tetraédricos vacantes en el marco zeolítico. Por lo tanto, la relación molar X_2O_3 : YO_2, preferiblemente B_2O_3: SiO_2, del material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de (ii) es mayor que la relación molar X_2O_3 : YO_2, preferiblemente B_2O_3 : SiO_2, del material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW proporcionada en (i). Según una realización preferida de la presente invención, la relación molar X_2O_3: YO_2, preferiblemente B_2O_3 : SiO_2, obtenida en (ii) es como máximo 0,01 : 1, preferiblemente en el rango de 0,001 : 1 a 0,01 : 1, más preferiblemente de 0,001 : 1 a 0,009 : 1, más preferiblemente de 0,001 : 1 a 0,008 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,007 : 1, más preferentemente de 0,001 :

1 a 0,006 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,005 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,004 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,003 : 1.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al procedimiento anterior, en el que en la estructura de marco del material zeolítico proporcionado en (i), la relación molar X_2O_3: YO_2, preferiblemente B_2O_3 : SiO_2, está como máximo :0.01 preferiblemente, en el rango de de 0,001 : 1 a 0,01 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,009 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,008 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,007 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,006 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,005 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,004 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,003 : 1.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que n la estructura de marco del material zeolítico proporcionado en (i), la relación molar X_2O_3: YO_2 es como máximo 0,01 : 1, preferentemente en el rango de 0,001 : 1 a 0,01 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,003 : 1.

Según la presente invención, se prefiere proporcionar un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW basada en una fuente de SiO_2 y una fuente de B_2O_3. Se prefiere especialmente que el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW esté libre de aluminio. El término "libre de aluminio" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a un material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que puede contener aluminio sólo en trazas como impurezas que pueden resultar, por ejemplo, de las impurezas de aluminio en los materiales de partida presentes en la mezcla de síntesis utilizada para la preparación del material zeolítico, es decir, como impurezas en la fuente de silicio, la fuente de boro, el compuesto de plantilla y el agua. En particular, no se utiliza ninguna fuente de aluminio en la mezcla de síntesis en (i.1).

Preferiblemente, al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso, de la estructura marco del material zeolítico proporcionado en (i) consiste en X_2O_3 y YO_2, preferiblemente B_2O_3 y SiO_2. Más preferentemente, al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,8 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la estructura marco del material zeolítico proporcionado en (i) consiste en X_2O_3 y YO_2, preferentemente B_2O_3 y SiO_2.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso, de la estructura marco del material zeolítico proporcionado en (i) consiste en X_2O_3 y YO_2.

Basándose en la composición del material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW que se somete a la eliminación de X, preferiblemente B, de la estructura zeolítica, y basándose además en la composición del material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida de la eliminación de X, preferiblemente B, de la estructura zeolítica, se puede calcular fácilmente la cantidad molar de los sitios de marco tetraédricos vacantes formados por el paso de eliminación.

Paso (ii)

Según el paso (ii) del proceso de la presente invención, se proporciona una fuente de iones de estaño en forma sólida.

La fuente de iones de estaño se selecciona del grupo formado por alcóxidos de estaño (II), alcóxidos de estaño (IV), sales de estaño (II) de ácidos orgánicos, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos, y una mezcla de dos o más de ellos. Preferentemente, la fuente de iones de estaño se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño(II) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono o 4 átomos de carbono, alcóxidos de estaño(IV) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono o 4 átomos de carbono, sales de estaño(II) de ácidos orgánicos que tengan de 1 a 6 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono, sales de estaño(IV) de ácidos orgánicos que tengan de 1 a 6 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono, y una mezcla de dos o más de ellos. Más preferentemente, la fuente de iones de estaño incluye una sal de estaño (II) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono, o una sal de estaño (IV) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono. Más preferentemente, la fuente de iones de estaño incluye una sal de estaño (II) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, como 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono, 4 átomos de carbono, 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono. Más preferentemente, la fuente de iones de estaño incluye acetato de estaño (II).

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, en el que la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño(II), alcóxidos de estaño(IV), sales de estaño(II) de ácidos orgánicos, sales de estaño(IV) de ácidos orgánicos, y una mezcla de dos o más de ellos, preferentemente del grupo que consiste en alcóxidos de estaño(II) que tienen de a1 átomos de carbono4, alcóxidos de estaño(IV) que tienen

de a átomos de 1carbono4, sales de estaño(II) de ácidos orgánicos que tienen de a1 sales de estaño6,(IV) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6átomos de carbono, y una mezcla a dos o más de ellas, en la que más preferentemente, la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) es acetato de estaño(II).

Paso (iii)

Según el paso (iii) del proceso de la presente invención, el estaño se incorpora al material zeolítico proporcionado en (i) poniendo el material zeolítico proporcionado en (i) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW.

En cuanto a la cantidad de la fuente de iones estaño y la cantidad de material zeolítico empleado en iii), no existen restricciones específicas. Generalmente, la cantidad de la fuente de iones de estaño se elegirá en función del contenido de estaño deseado del material zeolítico que contiene estaño que se prepara. Preferentemente, según la presente invención, se prepara material zeolítico que contiene estaño y que tiene un alto contenido de estaño. Por lo tanto, se prefiere que la fuente de iones de estaño se emplee en una cantidad relativa a la cantidad del material zeolítico que tiene sitios tetraédricos vacantes en el marco, de manera que hasta el %100 de los sitios tetraédricos vacantes puedan llenarse con estaño. Dado que la cantidad molar de los sitios marco tetraédricos vacantes formados por el paso de eliminación puede calcularse fácilmente como se ha descrito anteriormente, la cantidad necesaria de la fuente de iones de estaño a su vez puede determinarse fácilmente. Preferentemente, según (iii), la proporción molar de estaño contenida en la fuente de iones de estaño puesta en contacto con el material zeolítico en relación con los sitios marco tetraédricos vacantes del material zeolítico es como máximo de 1: 1.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, en el que según (iii), la proporción molar de estaño contenida en la fuente de iones de estaño puesta en contacto con el material zeolítico en relación con los sitios marco tetraédricos vacantes del material zeolítico es como máximo 1: 1.

Dependiendo de la cantidad de sitios marco tetraédricos vacantes, se preparan preferentemente materiales que contienen estaño de acuerdo con la presente invención que tienen un contenido de estaño en el rango de 1 a 20 % en peso, preferentemente de 2 a 18 % en peso, más preferentemente de 5 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

Preferiblemente, los materiales que contienen estaño se preparan según la presente invención con un contenido de estaño de al menos el 10 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño. Más preferentemente, los materiales que contienen estaño se preparan de acuerdo con la presente invención teniendo un contenido de estaño en el rango de 10 a 20 % en peso, más preferentemente de 10,5 a 19 % en peso, más preferentemente de 11 a 18 % en peso, más preferentemente de 11,5 a 17 % en peso, más preferentemente de 12 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

En cuanto al método de cómo se pone en contacto el material zeolítico proporcionado en (i) con la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido según (iii) no está sujeto a ninguna restricción específica. Preferentemente, en iii), la puesta en contacto del material zeolítico proporcionado en i) con la fuente de iones de estaño proporcionada en ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido comprende la mezcla del material zeolítico proporcionado en i) con la fuente de iones de estaño.

Puede aplicarse cualquier método de mezcla adecuado. Por ejemplo, la mezcla puede llevarse a cabo manualmente o utilizando un aparato de mezcla adecuado. La mezcla manual puede llevarse a cabo, por ejemplo, moliendo el material zeolítico proporcionado en (i) junto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii), por ejemplo, en un mortero adecuado. Los aparatos de mezclado adecuados incluyen, por ejemplo, mezcladores de alta energía, molinos de molienda como molinos de bolas, molinos de barras, molinos autógenos, molinos semiautógenos, molinos de guijarros, rodillos de molienda de alta presión, molinos de buhrstone, molinos de impacto de eje vertical o molinos de torre.

Preferiblemente, el mezclado se lleva a cabo en un aparato adecuado que proporciona, durante el mezclado, una entrada de energía elevada, preferiblemente en el rango de 100 a 1.000 W, más preferiblemente de 200 a 800 W, más preferiblemente de 300 a 600 W. Si el mezclado se lleva a cabo en un aparato de mezclado que proporciona la energía de mezclado agitando la mezcla, se prefiere llevar a cabo el mezclado bajo agitación a una entrada de energía de agitación en el rango de 100 a 1000 W, preferiblemente de 200 a 800 W, más preferiblemente de 300 a 600 W.

Preferiblemente, en (iii), el material zeolítico se mezcla con la fuente de iones de estaño durante un periodo de tiempo en el rango de 2 min a 5 h, preferiblemente de 5 min a 3 h, más preferiblemente de 10 min a 2 h.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que en (iii), el estaño se incorpora al material zeolítico proporcionado en (i) poniendo el material zeolítico proporcionado en (i) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW, Dichas condiciones de intercambio iónico en estado sólido comprenden la mezcla del material zeolítico proporcionado en el inciso i) junto con la fuente de

iones estaño proporcionada en el inciso ii) con un aporte de energía, preferentemente proporcionado por la agitación de la mezcla del material zeolítico proporcionado en el inciso i) y la fuente de iones estaño proporcionada en el inciso ii), en el rango de 100 a 1000 W, preferentemente de 200 a 800 W, más preferentemente de 300 a 600 W.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que en (iii), el estaño se incorpora al material zeolítico proporcionado en (i) poniendo en contacto el material zeolítico proporcionado en (i) con la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW, Dichas condiciones de intercambio iónico en estado sólido comprenden la mezcla del material zeolítico proporcionado en el inciso i) junto con la fuente de iones estaño proporcionada en el inciso ii) durante un período de tiempo comprendido entre 2 min y 5 h, preferiblemente entre 5 min y 3 h, más preferiblemente entre 10 min y 2 h, con un aporte de energía, preferiblemente proporcionado por la agitación de la mezcla del material zeolítico proporcionado en el inciso i) y la fuente de iones de estaño proporcionada en el inciso ii), en el rango de 100 a 1000 W, preferiblemente de 200 a 800 W, más preferiblemente de 300 a 600 W.

Según el procedimiento de la presente invención, es posible que antes de mezclar el material zeolítico proporcionado en (i) junto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii), el material zeolítico y/o la fuente de iones de estaño se trituren o muelan por separado. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, que comprende la trituración y/o molienda del material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o la trituración y/o molienda de la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o la trituración y/o molienda del material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño y la trituración y/o molienda de la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño.

Preferentemente, el proceso de la presente invención comprende además un paso adicional según la cual el material zeolítico obtenido de el paso de intercambio iónico en estado sólido descrita anteriormente se somete a un tratamiento térmico. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, comprendiendo además (iv) someter el material zeolítico obtenido en (iii) a un tratamiento térmico.

Paso (iv)

Según el paso (iv) del proceso de la presente invención, el material zeolítico obtenido en (iii) se somete a un tratamiento térmico.

Opcionalmente, dicho tratamiento térmico comprende el secado del material zeolítico obtenido a partir de (iii). Dicho secado puede llevarse a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 75 a 175°C, más preferentemente de 100 a 150°C. Dicho secado puede llevarse a cabo preferentemente durante un período de tiempo en el rango de 2 a h 48, más preferentemente de 6 a 24 h. Además, dicho secado puede llevarse a cabo bajo una atmósfera que comprende oxígeno, tal como oxígeno puro, aire o aire pobre, o bajo una atmósfera inerte tal como argón o nitrógeno, preferentemente nitrógeno técnico. Preferentemente, dicho secado se lleva a cabo, al menos parcialmente, en una atmósfera que comprende oxígeno.

Según la presente invención, es concebible que según el paso (iv) del proceso de la presente invención, el material zeolítico obtenido de (iii) se someta a un tratamiento térmico, cuyo tratamiento térmico consiste en dicho secado. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, en el que según (iv), el material zeolítico obtenido a partir de (iii) se somete a un tratamiento térmico mediante el secado del material zeolítico obtenido a partir de (iii), preferentemente a una temperatura en el rango de 75 a 175°C, más preferentemente de 100 a 150°C, preferentemente durante un periodo de tiempo en el rango de 2 a 48h, más preferentemente de 6 a 24h, preferentemente al menos parcialmente bajo una atmósfera que comprenda oxígeno, como oxígeno puro, aire o aire pobre, o bajo una atmósfera inerte como argón o nitrógeno, preferentemente nitrógeno técnico, más preferentemente bajo una atmósfera que comprenda oxígeno, como oxígeno puro, aire o aire pobre.

El secado puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado, como un horno estático o en un aparato de secado continuo. El secado puede incluir el secado por pulverización del material zeolítico obtenido a partir de (iii), preferentemente después de preparar una suspensión preferentemente acuosa que contiene el material zeolítico obtenido a partir de (iii). Preferiblemente, el contenido sólido de la suspensión acuosa está en el rango de entre 2 a 35 % en peso, preferiblemente entre 5 y el 25 % en peso, más preferiblemente entre el 10y 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión.

Preferiblemente, según el paso (iv) del proceso de la presente invención, el material zeolítico obtenido de (iii) se somete a un tratamiento térmico, que comprende la calcinación del material zeolítico. Según una realización de la presente invención, el tratamiento térmico según (iv) consiste en calcinar el material zeolítico. Según otra realización de la presente invención, el tratamiento térmico según (iv) comprende secar el material zeolítico obtenido de (iii), seguido de calcinar el material zeolítico secado, donde se prefiere que el tratamiento térmico según (iv) consista en secar el material zeolítico obtenido de (iii), seguido de calcinar el material zeolítico secado.

Según la presente invención, es concebible llevar a cabo la calcinación en 1, 2 o más pasos de calcinación

subsiguientes en las que en cada paso, las condiciones de calcinación pueden ser las mismas o diferentes entre sí. Preferentemente, la calcinación se lleva a cabo en al menos un paso en una atmósfera que comprende oxígeno, tal como oxígeno puro, aire o aire pobre. Por lo tanto, se prefiere que la calcinación según (iv) se lleve a cabo al menos parcialmente en una atmósfera que comprenda oxígeno.

Así, el tratamiento térmico según (iv) comprende preferentemente la calcinación, donde la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 600 °C, preferentemente durante un período de tiempo en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, preferentemente al menos parcialmente en una atmósfera que comprende oxígeno, donde la calcinación según (iv) puede llevarse a cabo parcialmente en una atmósfera de gas inerte.

Según una realización de calcinación preferida de la presente invención, la calcinación según (iv) se lleva a cabo en al menos un paso de calcinación1 en la que en cada paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno. En cada uno de los pasos de calcinación, la temperatura de calcinación está preferentemente en el rango de 400 a 700°C, más preferentemente de 450 a 600°C, donde las temperaturas de calcinación en diferentes pasos pueden ser diferentes. El tiempo total de calcinación del al menos 1 paso de calcinación está preferentemente en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h. Preferentemente, el material zeolítico obtenido de (iii) se calienta hasta la temperatura de calcinación a una rampa de calentamiento en el rango de 0,2 a 5 K/min, más preferentemente de 0,5 a 4 K/min, más preferentemente de 1 a 3 K/min. Preferiblemente, si la calcinación según (iv) se realiza completamente en una atmósfera que comprende oxígeno, se prefiere realizar la calcinación en 1 paso de calcinación.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior en el que según (iv), el material zeolítico obtenido de (iii) se somete a un tratamiento térmico, cuyo tratamiento térmico comprende calcinar el material zeolítico en 1 paso de calcinación, a una temperatura de calcinación preferiblemente en el rango de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 600 °C, durante un tiempo de calcinación preferentemente en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, donde este tratamiento térmico comprende preferentemente calentar el material zeolítico obtenido a partir de (iii) a la temperatura de calcinación a una rampa de calentamiento en el rango de 0,2 a 5 K/min, más preferentemente de 0,5 a 4 K/min, más preferentemente de 1 a 3 K/min.

Según otra realización de calcinación preferida de la presente invención, la calcinación según (iv) se lleva a cabo en al menos 2 pasos de calcinación en las que en al menos un paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, y en la que, en al menos un paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera inerte. En cada uno de los pasos de calcinación, la temperatura de calcinación está preferentemente en el rango de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 600 °C, pudiendo ser diferentes las temperaturas de calcinación en las distintas pasos. El tiempo total de calcinación de los al menos 2 pasos de calcinación está preferentemente en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, Preferentemente, el material zeolítico obtenido a partir de (iii) se calienta hasta la temperatura de calcinación a una rampa de calentamiento en el rango de 0,2 a 5 K/min, más preferentemente de 0,5 a 4 K/min, más preferentemente de 1 a 3 K/min. Preferiblemente, si la calcinación según (iv) se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno y en una atmósfera inerte, se prefiere llevar a cabo la calcinación en 2 pasos de calcinación en las que en la primera paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno y en la segunda paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera inerte, o en las que en la primera paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera inerte y en la segunda paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior en el que según (iv), el material zeolítico obtenido de (iii) se somete a un tratamiento térmico, cuyo tratamiento térmico comprende calcinar el material zeolítico en 2 pasos de calcinación, a una temperatura de calcinación en cada paso preferiblemente en el rango de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 600 °C, durante un tiempo total de calcinación preferentemente en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, en el que este tratamiento térmico comprende preferentemente calentar el material zeolítico obtenido a partir de (iii) hasta la temperatura de calcinación a una rampa de calentamiento en el rango de 0 2 a 5 K/min, más preferentemente de 0,5 a 4 K/min, más preferentemente de 1 a 3 K/min, y donde en la primera paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera inerte, preferentemente nitrógeno, y en la segunda paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, preferentemente aire o aire pobre.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior en el que según (iv), el material zeolítico obtenido de (iii) se somete a un tratamiento térmico, cuyo tratamiento térmico comprende calcinar el material zeolítico en 2 pasos de calcinación, a una temperatura de calcinación en cada paso preferiblemente en el rango de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 600 °C, durante un tiempo total de calcinación preferentemente en el rango de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, en el que este tratamiento térmico comprende preferentemente calentar el material zeolítico obtenido a partir de iii) hasta la temperatura de calcinación a una rampa de calentamiento en el rango de 0 2 a 5 K/min, más preferentemente de 0,5 a 4 K/min, más preferentemente de 1 a 3 K/min, y donde en la primera paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, preferentemente aire o aire pobre, y en la segunda paso de calcinación, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera inerte, preferentemente nitrógeno.

La calcinación puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado, como un horno estático o en un aparato de

calcinación continua.

Preferentemente, el proceso de la presente invención comprende además un paso adicional según la cual el material zeolítico obtenido de el paso de intercambio iónico en estado sólido o de el paso de tratamiento térmico descrita anteriormente se somete a un tratamiento con una solución acuosa ácida. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, comprendiendo, además

(iii) tratar el material zeolítico obtenido a partir de (iii) o (iv), preferentemente a partir de (iv), con una solución acuosa que tenga un pH de como máximo 5.

Paso (v)

Según el paso (v) del proceso de la presente invención, el material zeolítico tratado térmicamente obtenido de (iv) se trata con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5.

Preferiblemente, la solución acuosa que tiene un pH máximo comprende5 al menos un ácido orgánico, o al menos un ácido inorgánico, o al menos un ácido orgánico y al menos un ácido inorgánico. El ácido orgánico se selecciona preferentemente del grupo formado por el ácido oxálico, el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido metanosulfónico y una mezcla de dos o más de ellos. El ácido inorgánico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de ellos. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, en el que en (v), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metano sulfónico, y una mezcla de dos o más de ellos, y/o comprende un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de ellos. Más preferentemente, la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de ellos. Más preferentemente, la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de ellos, y no comprende un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metano sulfónico y una mezcla de dos o más de ellos, más preferentemente no contiene un ácido orgánico. Más preferentemente, la solución acuosa comprende ácido nítrico. Más preferentemente, la solución acuosa comprende ácido nítrico y no comprende un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metano sulfónico y una mezcla de dos o más de ellos, más preferentemente no contiene un ácido orgánico. Más preferentemente, la solución acuosa comprende únicamente ácido nítrico como compuesto ácido.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que en (v), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metano sulfónico, y una mezcla de dos o más de ellos, y/o comprende un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de ellos, siendo el ácido inorgánico más preferentemente ácido nítrico.

Preferiblemente, en (v), la solución acuosa tiene un pH en el rango de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 4,5, más preferiblemente de 0 a 4, más preferiblemente de 0 a 3,5, más preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2,5, más preferiblemente de 0 a 2.

Con respecto a la temperatura del tratamiento con la solución acuosa según (v), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en (v), el material zeolítico tratado térmicamente se trata con la solución acuosa a una temperatura en el rango de 70 °C a 100 °C, preferiblemente de 80 °C a 100 °C, más preferiblemente de 90 a 100 °C. Si bien no existen restricciones particulares en cuanto al tipo de recipiente en el que se lleva a cabo el tratamiento en (v), el recipiente se elige adecuadamente para permitir el tratamiento del material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente, a cuyas temperaturas la solución acuosa se encuentra en estado líquido. Por lo tanto, en lo que respecta a las temperaturas más altas, el tratamiento en (v) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

Con respecto al período de tiempo del tratamiento con la solución acuosa según (v), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en (v), el material zeolítico tratado térmicamente se trata con la solución acuosa durante un periodo de tiempo en el rango de 10 min a 40 h, preferiblemente de 30 min a 30 h, más preferiblemente de 1 h a 25 h.

En cuanto a la cantidad de la solución acuosa utilizada en (v), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico tratado térmicamente está en el rango de 2 : 1 a 50 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 40 : 1, más preferentemente de 10 : 1 a 35 : 1.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, en el que en (v), el material zeolítico tratado térmicamente obtenido de (iv) se trata con una solución acuosa que tiene un pH en el rango de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3 5, más preferentemente de 0 a 2, a una temperatura comprendida entre 70 °C y 100 °C, preferentemente entre 80 °C y 100 °C, más preferentemente entre 90 y 100 °C, y durante un período de tiempo comprendido entre 10 min y 40 h, preferentemente entre 30 min y 30 h, más preferentemente entre 1 h y 25 h, en el que la relación en peso de la solución

acuosa con respecto al material zeolítico tratado térmicamente está comprendida entre 2 : 1 y 50 : 1, preferentemente entre 8 : 1 y 40 : 1, más preferentemente de 10 : 1 a 35 : 1.

Durante el tratamiento según (v), se prefiere agitar adecuadamente la solución acuosa que contiene el material zeolítico. Durante (v), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se modifica. La velocidad de agitación como tal puede elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la solución acuosa, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada, y similares. Preferentemente, el stirring índice bajo qué el tratando en el encima-describió las temperaturas está preferentemente en la gama de de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferentemente de 100 a 250 r.p.m., más preferentemente de 180 a 220 r.p.m.

Después de tratar el material zeolítico obtenido a partir de (iv) con una solución acuosa que tiene un pH como máximo 5 de acuerdo con (v), se prefiere separar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW de la solución acuosa. En general, son posibles todos los métodos imaginables para separar el material zeolítico de la solución acuosa. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión. Puede aplicarse una combinación de dos o más de estos métodos. Según una realización concebible de la presente invención, el material zeolítico se separa de la solución acuosa mediante secado por pulverización directo. Antes del secado por pulverización, es posible aumentar el contenido de material zeolítico en la solución acuosa concentrando la suspensión o disminuir el contenido de material zeolítico en la solución acuosa diluyendo la suspensión. Preferentemente, el material zeolítico se separa de la solución acuosa mediante una filtración adecuada, y el material así obtenido, por ejemplo, en forma de torta de filtración que se somete opcionalmente a lavado.

El material secado por pulverización se somete preferentemente a un lavado con al menos un agente de lavado adecuado. Los agentes de lavado que pueden utilizarse son, por ejemplo, agua, alcoholes, como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de ellos. Ejemplos de mezclas son las de dos o más alcoholes, como el metanol y el etanol o el metanol y el propanol o el etanol y el propanol o el metanol y el etanol y el propanol, o las mezclas de agua y al menos un alcohol, como el agua y el metanol o el agua y el etanol o el agua y el propanol o el agua y el metanol y el propanol o el agua y el etanol y el propanol o el agua y el metanol y el propanol. Se prefiere el agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferentemente agua y etanol, siendo muy preferible el agua destilada como único agente de lavado. Preferentemente, el lavado se realiza a una temperatura de hasta 50 °C, más preferentemente en el rango de 15 a 50 °C, más preferentemente de 15 a 35 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C. Preferiblemente, el lavado se lleva a cabo hasta que el pH del agua obtenida del lavado tenga un pH en el rango de 6,5 a 7,5, preferiblemente de 6,7 a 7,3, más preferiblemente de 6,9 a 7,1.

Preferentemente, el material zeolítico opcionalmente lavado se somete a un paso (vi) según la cual se seca y/o se calcina. Más preferentemente, el material zeolítico opcionalmente lavado se somete a un paso (vi) según la cual se seca y se calcina.

Paso (vi)

En cuanto a las condiciones de secado, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura del orden de 90 a 180 °C, más preferiblemente de 100 a 150 °C. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo durante un período de tiempo en el rango de 1 a 24 h, más preferiblemente de 6 a 12 h. El secado puede llevarse a cabo en una atmósfera que comprenda oxígeno, como oxígeno puro, aire o aire pobre, o en una atmósfera inerte como nitrógeno o argón, preferiblemente en una atmósfera que comprenda oxígeno, más preferiblemente en aire o aire pobre. El secado puede llevarse a cabo en un horno estático o en un aparato de secado continuo.

En cuanto a las condiciones de calcinación, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 600 °C. Preferentemente, la calcinación se lleva a cabo durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 24 h, más preferentemente entre 6 y 12 h. La calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera que comprenda oxígeno, como oxígeno puro, aire o aire pobre, o en una atmósfera inerte, como nitrógeno o argón, preferentemente en una atmósfera que comprenda oxígeno, más preferentemente en aire o aire pobre. La calcinación puede llevarse a cabo en un horno estático o en un aparato de secado continuo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al procedimiento anterior, que comprende además
(vi) secar y/o calcinar el material zeolítico obtenido a partir de v), opcionalmente después del lavado, donde el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 90 a 180 °C, preferentemente de 100 a 150 °C, durante un período en el rango de 1 a 24 h, preferentemente de 6 a 12 h, y la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el rango de 400 a 700 °C, preferentemente de 450 a 600 °C, durante un período en el rango de 1 a 24 h, preferentemente de 6 a 12 h.

El material zeolítico que contiene estaño como tal.

De acuerdo con la presente invención, se preparan zeolitas que contienen estaño y que tienen una estructura de marco de tipo MWW que, en comparación con las zeolitas que contienen estaño y que tienen una estructura de marco de tipo

MWW conocidas en la técnica, pueden tener un mayor contenido de estaño y presentar características ventajosas si se utilizan como materiales catalíticamente activos, preferentemente en reacciones de oxidación o reacciones de isomerización, en particular para la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW que comprende X_2O_3 y YO_2, en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de ellos, siendo Y preferentemente Si, X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe, y combinaciones de dos o más de ellos, siendo X preferentemente B, en el que la estructura de marco comprende adicionalmente estaño, en el que en la estructura de marco del material zeolítico, la relación molar X_2O_3: YO_2, preferentemente B_2O_3 : SiO_2, e es como máximo 0,01 : 1, preferentemente en el rango de 0,001 : 1 a 0,01 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0. 003 : 1, en el que al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso de la estructura marco del material zeolítico está formada por X, Y, O y estaño, preferiblemente por B, Si, O y estaño, y en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño de al menos el 10 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

La presente invención también se refiere al material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura marco de tipo MWW descrita anteriormente, con un contenido de estaño en el rango de 10 a 20 % en peso, más preferentemente de 10,5 a 19 % en peso, más preferentemente de 11 a 18 % en peso, más preferentemente de 11,5 a 17 % en peso, más preferentemente de 12 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

Asimismo, la presente invención se refiere a dicho material zeolítico que contiene estaño de la presente invención, obtenible u obtenido por un proceso como el descrito anteriormente, preferentemente por un proceso que comprende los pasos (i) a (iii), más preferentemente los pasos (i) a (iv), más preferentemente los pasos (i) a (v), más preferentemente los pasos (i) a (vi).

Además, la presente invención se refiere al uso del material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW como se ha descrito anteriormente como material catalíticamente activo en reacciones de oxidación, preferentemente en reacciones de oxidación de tipo Baeyer-Villiger, más preferentemente para la oxidación Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas, o como material catalíticamente activo en reacciones de isomerización, preferentemente en la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído canfólico.

Además, la presente invención se refiere a una reacción de oxidación, preferiblemente una reacción de oxidación de tipo BaeyerVilliger, más preferiblemente la oxidación BaeyerVilliger de una cetona cíclica, o una reacción de isomerización, preferiblemente la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico, en la que el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW como se ha descrito anteriormente se emplea como material catalíticamente activo.

Otros pasos del proceso

En general, es posible emplear el material zeolítico según la presente invención, presente como polvo zeolítico o como polvo zeolítico de pulverización, como tal, sin ninguna otra modificación, por ejemplo, como catalizador, como soporte de catalizador, como tamiz molecular, como adsorbente, como relleno, o similares.

También es concebible que, basándose en el material zeolítico de la presente invención, se prepare una moldura que contenga el material zeolítico. En dicho proceso, el material zeolítico, opcionalmente después de una modificación adicional, se moldea adecuada y opcionalmente se trata posteriormente.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso como el descrito anteriormente, que comprende además (vi) dar forma al material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de iii) o iv) o (v) o (vi), preferentemente de (iii) o (vi), obteniendo un moldeado.

Para la conformación en (vii), el material zeolítico puede mezclarse con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente con al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

os ejemplos de tales aglutinantes son los óxidos metálicos, como, por ejemplo, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 o MgO o las arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos o los óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr y Mg. Como aglutinantes de Al_2O_3 se prefieren los minerales de arcilla y la alúmina natural o producida sintéticamente, como, por ejemplo, la alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o theta-alúmina y sus compuestos inorgánicos u organometálicos precursores, como, por ejemplo, la gibbsita, la bayerita, la boehmita o la pseudoboehmita o los trialcoxialuminatos, como, por ejemplo, el triisopropilato de aluminio. Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfifílicos con una fracción polar y otra no polar y grafito. Otros aglutinantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolinas, hectorita, bentonitas, halloysitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Estos aglutinantes pueden utilizarse como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, durante el secado por pulverización y/o la posterior calcinación, forman el aglutinante deseado. Ejemplos de tales

precursores de aglutinantes son los tetraalcoxisilanos, los tetraalcotitanatos tetraalcoxititanatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxititanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxititanatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxi ytitanato y al menos un tetraalcoxirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxi- ytitanato y al menos un tetraalcoxirconato. En el contexto de la presente invención se pueden preferir los aglutinantes que comprenden total o parcialmente SiO_2, o que son un precursor de SiO_2, a partir del cual se forma SiO_2. En este contexto, pueden utilizarse tanto la sílice coloidal como la llamada sílice de "proceso húmedo" y la llamada sílice de "proceso seco". De manera particularmente preferente, esta sílice es sílice amorfa, siendo el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, del orden de 5 a 100 nm y la superficie de las partículas de sílice del orden de 50 a 500 m^2/g. La sílice coloidal, preferentemente como solución alcalina y/o amoniacal, más preferentemente como solución amoniacal, está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo, como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice "por vía húmeda" está disponible en el mercado, entre otros, como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice "por vía seca" está disponible comercialmente, entre otros, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. En la presente invención se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal.

Los agentes formadores de poros incluyen, pero no se limitan a, polímeros como los compuestos poliméricos de vinilo, como los óxidos de polialquileno como los óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, como la celulosa o los derivados de la celulosa como la metilcelulosa, o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados pueden ser, por ejemplo, la pulpa o el grafito. Si se desea con respecto a las características de los poros que se logren, se puede utilizar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. En una realización particularmente preferida del proceso según la invención, los agentes formadores de poros se eliminan por calcinación según (ix) y/o (xi).

En cuanto a la proporción de la cantidad de material zeolítico que contiene estaño en relación con la cantidad de aglutinante utilizado para preparar un moldeado, generalmente puede elegirse libremente. Por lo general, la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño con respecto al aglutinante está en el rango de 20: 1 a 1: 20, preferiblemente de 10: 1 a 1: 10, más preferiblemente de 1: 1 a 1: 10.

Para la preparación de un moldeado basado en el material zeolítico que contiene estaño, se puede utilizar al menos un agente de pegado para proporcionar una procesabilidad mejorada de la mezcla moldeable. Los agentes de pegado concebibles son, entre otros, orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, como, por ejemplo, carbohidratos como la celulosa, derivados de la celulosa, como, por ejemplo, metilcelulosa, y almidón, como, por ejemplo, almidón de patata, yeso de papel pintado, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Puede mencionarse el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de pegado. Preferentemente, se utilizan como agentes de pegado carbohidratos como la celulosa, los derivados de la celulosa, el agua y las mezclas de dos o más de estos compuestos, como el agua y la celulosa o el agua y los derivados de la celulosa. En una realización particularmente preferida del proceso según la invención, el al menos un agente de pegado se elimina por secado y/o calcinación, como se describe más adelante.

En cuanto a la proporción de la cantidad de material zeolítico que contiene estaño en relación con la cantidad de agente aglutinante utilizado para preparar un moldeado, generalmente puede elegirse libremente. Por lo general, la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño en relación con el aglutinante está en el rango de 20 : 1 a 1 : 50, preferiblemente de 10 : 1 a 1 : 40, más preferiblemente de 1 : 1 a 1 : 30.

Las piezas moldeadas de la presente invención pueden ser conformadas en (vii) en cualquier geometría concebible, como, por ejemplo, hebras de sección transversal rectangular, triangular hexagonal, cuadrada, ovalada o circular, estrellas, pastillas, esferas, cilindros huecos y similares. Dependiendo de la geometría específica, se elegirá el proceso de conformación según (vii). Si, según una realización preferida de la presente invención, se preparan filamentos, la conformación según (vii) comprende preferentemente la extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4ª edición, vol. página2, y295 siguientes, 1972.Además del uso de una extrusora, también puede utilizarse una prensa de extrusión para la preparación de las piezas moldeadas. Si es necesario, la extrusora puede ser convenientemente enfriada durante el proceso de extrusión. Se pueden concebir procesos de extrusión en los que, por cada lote, el consumo de energía está en el rango de 1 a 10 A, preferiblemente de 1,5 a 6 A, más preferiblemente de 2 a 4 A. Los filamentos que salen de la extrusora a través del cabezal de la misma pueden cortarse mecánicamente mediante un hilo adecuado o mediante una corriente de gas discontinua.

El moldeado obtenido a partir de (vii) es opcionalmente secado y/o calcinado. No existen restricciones específicas en cuanto a las condiciones de secado y calcinación. El secado se lleva a cabo preferentemente a temperaturas del orden de 75 a 200 °C, preferentemente de 90 a 170 °C, más preferentemente de 100 a 150 °C, y preferentemente durante un período de 6 a 24 h, más preferentemente de 10 a 20 h. El secado puede efectuarse en cualquier atmósfera de gas adecuada, siendo preferibles el nitrógeno, el aire y/o el aire pobre.

La calcinación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas del orden de 400 a 650 °C, preferentemente de 450 a

600 °C, más preferentemente de 475 a 550 °C, y preferentemente con una duración del orden de 0,25 a 6 h, más preferentemente de 0,5 a 2 h. La calcinación puede efectuarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, siendo preferibles el aire y/o el aire pobre.

Además, es concebible que las piezas moldeadas que comprenden el material zeolítico que contiene estaño se sometan a un tratamiento con un sistema acuoso que tiene un pH en el rango de 5,5 a 8.

Preferentemente, las piezas moldeadas se tratan con el sistema acuoso a una temperatura del orden de 80 a 220 °C, preferentemente de 90 a 210 °C, más preferentemente de 100 a 200 °C. Además, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de 1 a 20 h, más preferentemente de 4 a 15 h, más preferentemente de 6 a 10 h. Preferentemente, al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del sistema acuoso está formado por agua. Más preferentemente, el sistema acuoso es agua.

Preferiblemente, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena y con o sin agitación. Según otra realización de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema abierto, preferiblemente a reflujo, y con o sin agitación.

Tras el tratamiento con el sistema acuoso, las piezas moldeadas se someten preferentemente al secado y/o a la calcinación, donde el secado se realiza preferentemente a una temperatura del orden de 100 a 180 °C, preferentemente de 130 a 150 °C, durante un período del orden de 10 a 70 h, preferentemente de 15 a 25 h, y la calcinación se realiza preferentemente a una temperatura del orden de 550 °C a 700 °C, preferentemente de 600 a 680 °C, durante un período del orden de 1 a 10 h, preferentemente de 2 a 5 h.

En general, la presente invención se refiere además a un material zeolítico, opcionalmente contenido en una moldura, obtenible u obtenido por un proceso según la presente invención.

Además, la presente invención se refiere a un moldeado, que comprende el material zeolítico de la presente invención o el material zeolítico obtenible u obtenido por el proceso de la presente invención, dicho moldeado comprende opcionalmente un aglutinante.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento anterior, que comprende, además

(vii) dar forma al material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de (v) o (vi), preferentemente a partir de (vi), obteniendo un moldeado;
(viii) secar y/o calcinar el moldeado obtenido de (vii);
(ix) opcionalmente, someter la pieza moldeada obtenida a partir de (vii) o (viii), preferentemente a partir de (viii), a un tratamiento con agua, donde el tratamiento con agua comprende tratar la pieza moldeada con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el rango de 100 a 200°C;
(x) opcionalmente, secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua obtenido de (ix).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW como se ha descrito anteriormente, comprendido en un moldeo, dicho moldeo comprende preferiblemente además un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice. Además, la presente invención también se relaciona con un moldeo que comprende el material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW como se ha descrito anteriormente, dicho moldeo comprende opcionalmente al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice. Aún más, la presente invención se refiere al uso de la moldura como catalizador, preferentemente en reacciones de oxidación, preferentemente en reacciones de oxidación tipo Baeyer-Villiger, más preferentemente para la oxidación Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas, o en reacciones de isomerización, preferentemente para la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico. Asimismo, la presente invención se refiere a una reacción de oxidación, preferentemente una reacción de oxidación de tipo BaeyerVilliger, más preferentemente la oxidación BaeyerVilliger de una cetona cíclica, o a una reacción de isomerización, preferentemente la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico, en la que se emplea como catalizador el moldeado descrito anteriormente, que comprende el material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW descrita anteriormente.

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1: Determinación de la cristalinidad

La cristalinidad de los materiales zeolíticos según la presente invención se determinó mediante análisis de DRX. Los datos se recogen utilizando un difractómetro Bragg-Brentano estándar con una fuente de rayos X de Cu y un detector de punto de dispersión de energía. El rango angular de 2° a 70° (2 theta) se explora con un tamaño de paso de 0,02 °, mientras que la rendija de divergencia variable se ajusta a una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm. Los

datos se analizan con el software TOPAS V4, en el que los picos de difracción agudos se modelan utilizando un ajuste de Pawley que contiene una celda unitaria con los siguientes parámetros iniciales: a = 14,4 Angstrom y c = 25,2 Angstrom en el grupo espacial P6/mmm. Estos parámetros se refinan para ajustarse a los datos. Se insertan picos independientes en las siguientes posiciones 8,4 °, 22,4 °, 28,2 ° y 43 °. Se modela un fondo lineal. Estos se utilizan para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina a la intensidad asociada al contenido amorfo.

Ejemplo de referencia 2: Preparación de un material zeolítico con una estructura de tipo MWW y sitios tetraédricos vacantes

2.1 Preparación de un material zeolítico que contiene boro y tiene una estructura de tipo MWW (B- MWW)

En un recipiente se colocaron 480 kg de agua desionizada. Bajo agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante se añadieron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170 °C en un plazo de 5 h bajo presión autógena y con agitación (50 r.p.m.). La temperatura de 170 °C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h. Durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió hasta una temperatura de 50-60 °C. La suspensión acuosa que contenía el precursor B-MWW tenía un pH de 11,3, determinado mediante la medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, el precursor de B-MWW se separó por filtración. La torta de filtración se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 500 microSiemens/cm. La torta de filtro así obtenida, después de haber preparado una suspensión acuosa de la misma que tenía un contenido de sólidos si 15 peso-% basado en el peso total de la suspensión, se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
temperatura gas de secado:	
- temperatura torre de pulverización (entrada):	235 °C
- temperatura torre de pulverización (salida):	140 °C
boquilla:	
- boquillas de componente superior	proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla:	1 bar (0,98 atm)
modo de funcionamiento:	nitrógeno directo
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	1.500 kg/h
material del filtro:	Nomex® de fieltro de aguja 20 m^2
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2,650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro se estrechaba cónicamente en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro estaban dispuestos los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separaba del gas de secado en un filtro situado a continuación de la torre de pulverización, y el gas de secado se hacía pasar por un depurador. La suspensión pasaba por la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla pasaba por la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

A continuación, el material secado por pulverización se sometió a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio en flujo de contracorriente (0,8-1 kg/h). El material B-MWW calcinado tenía un contenido de B del 1,4 % en peso, un contenido de Si del 43 % en peso y un COT (carbono orgánico total) inferior al 0,1 % en peso. La cristalinidad del material, determinada mediante XRD, era del 88%, y la superficie específica BET medida según la norma DIN 66131 era de 468 m^2/g.

2.2 Desboronación - Formación de sitios tetraédricos vacantes

1590 kg de agua desionizada y 106 kg del material calcinado obtenido según el apartado 2.1 anterior se sometieron a reflujo a 100 °C bajo agitación a 70 r.p.m. durante 10 h. El material zeolítico desboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó 4 veces con agua desionizada 150 l a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta del filtro se secó a una temperatura de 120 °C durante 16 h.

El material zeolítico secado que tenía una estructura de tipo MWW tenía un contenido de B del 0,04% en peso, un contenido de Si del 42% en peso, una cristalinidad determinada mediante XRD del 82% y una superficie específica BET de 462 m^2/g.

Ejemplo 1: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de tipo MWW

Se añadieron 30 g del material zeolítico desboronado obtenido según el Ejemplo de Referencia 2 en un mezclador (molino tipo Microton MB550) junto con 8,9 g de Sn(OAc)2 (acetato de estaño(II), CAS-Nr:638-39-1, Sigma-Aldrich). Los dos componentes se molieron juntos durante 15 minutos con una velocidad de agitación de 14.000 r.p.m. (vueltas por minuto). Después, 10,8 g del polvo así obtenido se transfirieron a un soporte de porcelana y se calcinaron en un horno estático durante 5 h a 550°C, con una velocidad de calentamiento de 2 K/min. El polvo calcinado tenía la siguiente composición elemental: Sn 12,0 % en peso, Si 35,5 % en peso y COT inferior al 0,1 % en peso. La superficie específica BET determinada según la norma DIN 66131 era de 383 m^2/g, y la cristalinidad determinada mediante XRD era del 75%.

Se añadieron 330 g de ácido nítrico (30 % en peso) y 11 g del material zeolítico calcinado bajo agitación en un matraz de fondo redondo de vidrio de 0,5 l. La mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena durante 20 h con agitación (200 r.p.m.). La mezcla así obtenida se enfrió en el plazo de 1 h hasta una temperatura inferior a 50 °C.

La mezcla enfriada se sometió a filtración, y la torta de filtración se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. La torta de filtración se secó durante 10 h a 120 °C y se calcinó a 550 °C durante 10 h (rampa de calentamiento 2 K/min). Se obtuvo un material zeolítico con un contenido de Sn del 12,6% en peso, un contenido de Si del 36,5% en peso y un COT inferior al 0,1% en peso. La superficie específica BET determinada según la norma DIN 66131 era de 385 m^2/g, y la cristalinidad era del 80%.

Ejemplo 2: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de tipo MWW

Se añadieron 30 g del material zeolítico desboronado obtenido según el Ejemplo de Referencia 2 en un mezclador (molino tipo Microton MB550) junto con 8,9 g de $Sn(OAc)_2$ (acetato de estaño(II), CAS-Nr:638-39-1, Sigma-Aldrich). Los dos componentes se molieron juntos durante 15 minutos con una velocidad de agitación de 14.000 r.p.m. (vueltas por minuto). Después, 10,8 g del polvo así obtenido se transfirieron a un soporte de porcelana y se secaron a 120 °C durante 10 h.

Se añadieron 285 g de ácido nítrico (30 % en peso) y 9,5 g del material zeolítico seco bajo agitación en un matraz de fondo redondo de vidrio de 0,5 l. La mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena durante 20 h con agitación (200 r.p.m.). La mezcla así obtenida se enfrió en el plazo de 1 h hasta una temperatura inferior a 50 °C.

La mezcla enfriada se sometió a filtración, y la torta de filtración se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. La torta de filtración se secó durante 10 h a 120 °C y se calcinó a 550 °C durante 10 h (rampa de calentamiento 2 K/min). Se obtuvo un material zeolítico con un contenido de Sn del 12,8 % en peso, un contenido de Si del 37 % en peso y un COT inferior al 0,1 % en peso. La superficie específica BET determinada según la norma DIN 66131 fue de 391 m^2/g, y la cristalinidad determinada mediante DRX fue del 87%.

Ejemplo 3: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de tipo MWW

Se añadieron 120 g del material zeolítico desboronado obtenido según el Ejemplo de Referencia 2 en un mezclador (tipo de molino Microton MB550) junto con 34 g de $Sn(OAc)_2$ (acetato de estaño(II), CAS-Nr:638-39-1, Sigma-Aldrich). Los dos componentes se molieron juntos durante 15 minutos con una velocidad de agitación de 14.000 r.p.m. (vueltas por minuto). Después, 28 g del polvo así obtenido se transfirieron a un soporte de porcelana y se calcinaron en un horno estático durante 3 h a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 K/min. El polvo calcinado tenía la siguiente composición elemental Sn 11,5 % en peso, Si 35 % en peso y COT inferior al 0,1 % en peso. La superficie específica BET determinada según la norma DIN 66131 era de 392 m^2/g, y la cristalinidad determinada mediante DRX era del 79%. El espectro XRD del material zeolítico se muestra en la Figura 1.

Se añadieron 1800 g de ácido nítrico (30 % en peso) y 60 g del material zeolítico calcinado bajo agitación en un matraz de fondo redondo de vidrio de 2,0 l. La mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena durante 20 h con agitación (200 r.p.m.). La mezcla así obtenida se enfrió en el plazo de 1 h hasta una temperatura inferior a 50 °C.

La mezcla enfriada se sometió a filtración, y la torta de filtración se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. La torta de filtración se secó durante 10 h a 120 °C y se calcinó a 550 °C durante 5 h (rampa de calentamiento 2 K/min). Se obtuvo un material con un contenido de Sn del 12,3% en peso, un contenido de Si del 37% en peso y un COT inferior al 0,1% en peso. La superficie específica BET determinada según la norma DIN 66131 fue de 400 m^2/g, y la cristalinidad determinada mediante XRD fue del 84%. En la figura 2 se muestra el espectro XRD del material zeolítico.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de tipo MWW mediante síntesis hidrotérmica

1.1 Preparación de un material zeolítico con boro que tiene una estructura de tipo MWW

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante se añadieron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170 °C en un plazo de 5 h bajo presión autógena y con agitación (50 rpm). La temperatura de 170 °C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h. Durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió hasta una temperatura de 50-60 °C. La suspensión acuosa que contenía el precursor B-MWW tenía un pH de 11,3, determinado mediante la medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, el precursor de B-MWW se separó por filtración. La torta de filtración se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 700 microSiemens/cm. La torta de filtro así obtenida, después de haber preparado una suspensión acuosa de la misma que tenía un contenido de sólidos si 15 % en peso basado en el peso total de la suspensión, se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico temperatura gas de secado
- temperatura torre de pulverización (entrada):	235 °C
- temperatura torre de pulverización (salida):	140 °C
Boquilla:	
- boquillas de componente superior	proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla:	1 bar (0,98 atm)
modo de funcionamiento:	nitrógeno directo
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	1,500 kg/h
material del filtro:	Nomex® needle-felt 20 m^2 dosificación mediante tubo flexible
bomba:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2,650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro se estrechaba cónicamente en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro estaban dispuestos los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separaba del gas de secado en un filtro situado a continuación de la torre de pulverización, y el gas de secado se hacía pasar por un depurador. La suspensión pasaba por la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla pasaba por la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

A continuación, el material secado por pulverización se sometió a calcinación a 600 °C durante 10 h. El material calcinado tenía una relación molar B_2O_3 : SiO_2 de 0,06 : 1.

1.2 Desboronación - Formación de sitios tetraédricos vacantes

9 kg de agua desionizada y 600 g del material zeolítico calcinado obtenido según el Ejemplo 1 (i) se sometieron a reflujo a 100 °C bajo agitación a 250 r.p.m. durante 10 h. El material zeolítico desboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con 4 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120 °C durante 16 h.

El material zeolítico secado que tenía una estructura de marco MWW tenía una relación molar B_2O_3 : SiO_2 de 0,0020 : 1.

1.3 Incorporación de Sn mediante tratamiento hidrotérmico

Se proporcionaron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de cristal y se añadieron 375 g de piperidina bajo agitación. A esta suspensión se añadieron 2,9 g de acetato de estaño (II) y la suspensión se agitó durante otros 10 min. Se añadieron a la mezcla 172,4 g de material zeolítico desboronado obtenido según el punto 2.2, y la mezcla resultante se agitó durante 20 min (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. A continuación, la suspensión obtenida se introdujo en un autoclave. La mezcla se trató durante 48 h a una temperatura de 170 °C bajo agitación (100 r.p.m.). Después, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el material zeolítico resultante se separó de la suspensión por filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 200 microSiemens/cm. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120 °C durante 16 h.

El material zeolítico secado tenía un contenido de Si del 39% en peso y un contenido de Sn del 1,0% en peso.

1.4 Tratamiento de ácidos

[0166] Se proporcionaron 50 g de material zeolítico obtenido según 2.3 en un matraz de fondo redondo, y se añadieron

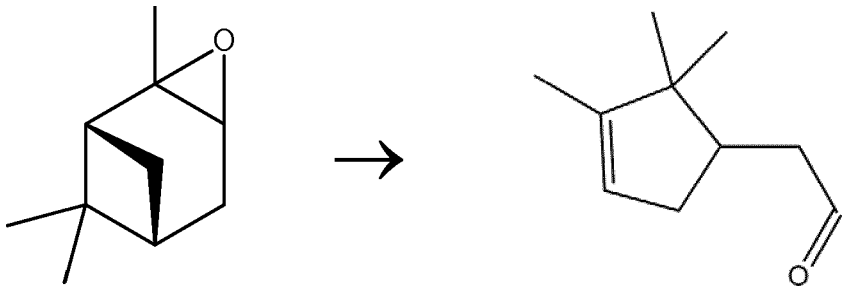
1500 g de una solución acuosa de HNO3 al 30% en peso, con un pH en el rango de 0 a 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100 °C durante 20 horas (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 h y se calcinó mediante calentamiento a 550 °C (2 K / min) y posterior calentamiento a 550 °C durante 10 h.

El material zeolítico secado y calcinado tenía un contenido de Si del 47% en peso y un contenido de Sn del 1,1% en peso y un parámetro c determinado mediante XRD de 26,4 Angstrom. Además, el material zeolítico tenía una superficie BET, determinada según la norma DIN 66131, de 456 m^2/g.

Ejemplo 4: Uso del material zeolítico que contiene estaño según el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1:

Isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico

Los polvos zeolíticos preparados según el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 se utilizaron como catalizadores en la reacción de isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico:



La reacción de isomerización se llevó a cabo como una reacción por lotes según la cual se reunieron 0,48 g de óxido de alfa-pineno y 0,02 g del respectivo material zeolítico que contiene estaño en 51,4 ml de dioxano. Esta mezcla se agitó a continuación a 75 °C durante h3. A continuación, el catalizador se separó por filtración. El filtrado se analizó mediante una GC/MS calibrada (bifenilo como patrón interno) y RMN. Los datos analíticos son los siguientes:

^{1}H-NMR: (0.8s, H3); (1.01s, H3); (1.63s, H3); (1.90*m*, H1); (2.3*m*, H1); 2,4 *(m*, H2); (2.53*m, H*1); (5.24s, 1 H); (9.82, *J* = 2, 1 H).
^{13}C-NMR: (12.5q) 20,2 (q), (25.6q) (35.6t), (44.3d), (45.1t), (46.9s), (121.7d), (147.8s), (202.1d).
MS: (1522, *M+), (*1373), (1195), (108100), (10510), (9362), (6727), 41 (20).

Los resultados de los experimentos se muestran en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Resultados del ejemplo 4		
Catalizador de	Conversión de óxido de alfa-pineno / %	Selectividad al aldehído camfolénico basada en el óxido de alfa-pineno / %.
Ejemplo 2	>99	81
Ejemplo comparativo 1	88	69

Estos resultados muestran claramente que el catalizador según la presente invención exhibe con mucho los mejores valores de conversión y selectividad.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación alfa de cobre K) del material zeolítico no tratado con ácido obtenido según el Ejemplo 3. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Counts)). Las marcas de graduación en el eje x son, de izquierda a derecha, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70. Las marcas en el eje Y son 0 y 1951.

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación alfa de cobre K) del material zeolítico tratado con ácido obtenido según el Ejemplo 3. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Counts)). Las marcas de graduación en el eje x son, de izquierda a derecha, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70. Las etiquetas

de las marcas de graduación en el eje Y son 0 y 1951.

Literatura citada

- WO 03/074422 A1
- US 7,326,401 B2
- Materiales microporosos y mesoporosos 165 (2013), páginas 210-218
- M. A. Camblor, A. Corma, M.-J. Diaz-Cabanas y Ch. Baerlocher, J. Phys. Chem. B 102 44-51 (1998)

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW, que comprende

(i) proporcionar un material zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW que comprenda X_2O_3 y YO_2, en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de ellos, en la que Y es preferentemente Si, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de ellos, en la que X es preferentemente B, dicha estructura de marco de tipo MWW con sitios tetraédricos vacantes;
(ii) proporcionar una fuente de iones de estaño en forma sólida, en la que la fuente de iones de estaño se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño (II), alcóxidos de estaño (IV), sales de estaño (II) de ácidos orgánicos, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos, y una mezcla de dos o más de ellos;
(iii) incorporar estaño al material zeolítico proporcionado en el inciso i) poniendo el material zeolítico proporcionado en el inciso i) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en el inciso ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW.

2. El proceso de la reivindicación 1, donde según (i), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW con sitios de marco tetraédricos vacantes se proporciona mediante un método que comprende

(i.1) proporcionar un material zeolítico de partida que tenga una estructura de marco de tipo MWW, en la que la estructura de marco del material zeolítico de partida comprenda X_2O_3 y YO_2 y la relación molar X_2O_3 : YO_2 es al menos 0,03 : 1, preferentemente en el rango de 0,03 : 1 a 0,09 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,08 : 1, más preferentemente de 0,03 : 1 a 0,07 : 1;
(i.2) crear sitios marco tetraédricos vacantes tratando el material zeolítico de partida proporcionado en (i.1) con un sistema de disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniendo un material zeolítico que tenga una relación molar X_2O_3 : YO_2 inferior a 0. 03 : 1, en el que el sistema de disolvente líquido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, siendo el sistema de disolvente líquido más preferentemente agua, en el que más preferentemente, el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 125 °C, más preferentemente entre 90 y 115 °C, más preferentemente entre 95 y 105 °C, y preferentemente durante un período comprendido entre 6 y 20 h, más preferentemente entre 7 y 17 h, más preferentemente entre 8 y 12 h;
(i.3) separar, al menos parcialmente, el material zeolítico obtenido en i.2) del sistema de disolvente líquido, incluyendo opcionalmente el secado, realizándose preferentemente a una temperatura comprendida entre 100 y 180 °C, más preferentemente entre 110 y 140 °C
(i.4) calcinar opcionalmente el material zeolítico separado obtenido de (i.3), preferiblemente a una temperatura en el rango de 400 a 800 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde la estructura marco del material zeolítico proporcionado en (i), la relación molar X_2O_3 : YO_2 es como máximo de 0,01 : 1, preferentemente en el rango de 0,001 : 1 a 0,01 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,003 : 1, en el que la estructura marco del material zeolítico proporcionado en (i) consiste preferentemente en al menos 95 % en peso, más preferentemente en al menos 98 % en peso, más preferentemente en al menos 99 % en peso, de X_2O_3 y YO_2.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la fuente de iones de estaño proporcionada en el inciso ii) se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño(II) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, alcóxidos de estaño(IV) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, sales de estaño(II) de ácidos orgánicos que tienen de a sales de 1estaño6,(IV) de ácidos orgánicos que tienen de a 16átomos de carbono, y una mezcla de dos o más de ellos; en el que preferentemente, la fuente de iones de estaño proporcionada en el inciso ii) es acetato de estaño(II).

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde según (iii), la relación molar del estaño contenido en la fuente de iones de estaño puesta en contacto con el material zeolítico en relación con los sitios marco tetraédricos vacantes del material zeolítico es como máximo 1 : 1,

donde en el inciso iii), la puesta en contacto del material zeolítico previsto en el inciso i) con la fuente de iones de estaño prevista en el inciso ii) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido comprende preferentemente la mezcla del material zeolítico previsto en el inciso i) con la fuente de iones de estaño,
donde en (iii), el material zeolítico se mezcla preferentemente con la fuente de iones de estaño durante un período de tiempo comprendido entre 2 min y 5 h, más preferentemente entre 5 min y 3 h, y más preferentemente entre 10 min y 2 h, donde el mezclado se realiza preferentemente bajo agitación con un aporte de energía de agitación en el rango de 100 a 1000 W, más preferentemente de 200 a 800 W, más preferentemente de 300 a 600 W.

6. El proceso de la reivindicación 5 que comprende, moler y/o triturar el material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o moler y/o triturar la fuente de iones de estaño antes de moler el

material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o moler y/o triturar el material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño y moler y/o triturar la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprende además

(iv) someter el material zeolítico obtenido de (iii) a un tratamiento térmico,

donde el tratamiento térmico según (iv) comprende preferentemente el secado y éste se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 75 a 175°C, preferentemente de 100 a 150 °C, durante un período de tiempo en el rango de a 2 a 48 h, preferentemente de 6 a 24 h, preferentemente al menos parcialmente en una atmósfera que comprende oxígeno,
donde el tratamiento térmico según (iv) comprende preferentemente la calcinación y la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 400 a 700°C, preferentemente de 450 a 600°C, durante un período de tiempo en el rango de 1 a 10 h, preferentemente de 2 a 8 h, preferentemente al menos parcialmente en una atmósfera que comprende oxígeno.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprende, además

(v) tratar el material zeolítico obtenido a partir de (iii) o (iv), preferentemente a partir de (iv), con una solución acuosa que tenga un pH de como máximo 5,

donde la solución acuosa tiene un pH preferentemente en el rango de 0 a 5, más preferentemente de 0 a 3,5. más preferentemente de 0 a 2,
donde la solución acuosa comprende preferentemente un ácido orgánico, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metano sulfónico y una mezcla de dos o más de ellos, y/o comprende un ácido inorgánico, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de ellos, siendo el ácido inorgánico más preferentemente el ácido nítrico.

9. El proceso de la reivindicación 8, donde en (v), el material zeolítico se trata con la solución acuosa a una temperatura en el rango de 70 °C a 100 °C, preferiblemente de 80 °C a 100 °C, más preferiblemente de 90 °C a 100°C, preferiblemente en un sistema cerrado bajo presión autógena,

donde en (v), el material zeolítico se trata preferentemente con la solución acuosa durante un período de tiempo en el rango de min10 a h40, más preferentemente de 30 min a h30, más preferentemente de 1 h a 25 h,
donde en (v), el material zeolítico se trata preferentemente con la solución acuosa a una proporción en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico en el rango de: 2 : 1 a 50 : 1, más preferentemente de 8 : 1 a 40 : 1, más preferentemente de 10 : 1 a 35 : 1.

10. El proceso de la reivindicación 8 o 9 que comprende, además

(vi) secar y calcinar el material zeolítico obtenido en el inciso v), preferentemente después del lavado, donde el secado se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 °C y 180 °C, preferentemente entre 100 °C y 150 °C, durante un período comprendido entre 1 h y 24 h, preferentemente entre 6 h y 12 h, y la calcinación se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 400 y 700 °C, preferentemente entre 450 y 600 °C, durante un período comprendido entre 1 h y 24 h, preferentemente entre 6 h y 12 h.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 comprende, además

(vii) dar forma al material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de (iii), (iv), (v) o (vi), preferiblemente a partir de (iii) o (vi), más preferiblemente a partir de (vi), preferiblemente con un aglutinante o un precursor del mismo, más preferiblemente con un aglutinante de sílice o un precursor del mismo, obteniendo un moldeado;
(viii) secar y/o calcinar el moldeado obtenido de (vii);
(ix) opcionalmente, someter la pieza moldeada obtenida a partir de (vii) o (viii), preferentemente a partir de (viii), a un tratamiento con agua, donde el tratamiento con agua comprende tratar la pieza moldeada con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el rango de 100 a 200°C;
(x) opcionalmente, secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua obtenido de (ix).

12. Material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW, opcionalmente obtenible u obtenida por un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende, X_2O_3 y YO_2, en el que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge, y combinaciones de dos o más de ellos, siendo Y preferentemente Si, X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe, y combinaciones de dos o más de ellos, siendo X preferentemente B, donde la estructura de marco comprende adicionalmente estaño, donde en la estructura de marco del material zeolítico, la relación molar X_2O_3 YO_2 es como máximo 0,01 : 1, preferentemente en el rango de 0,001 : 1 a 0,01 : 1, más preferentemente de 0,001 : 1 a 0,003 : 1,

donde al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura marco del material zeolítico consiste en X, Y, O y estaño, y donde el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño de al menos el 10 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

13. El material zeolítico que contiene estaño según la reivindicación 12, donde el contenido de estaño se encuentra en el rango de entre 10 a 20 % en peso, preferiblemente de 11 a 18 % en peso, más preferiblemente de 12 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

14. Uso del material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW según la reivindicación 12 o 13 como material catalíticamente activo, preferiblemente como material catalíticamente activo en reacciones de oxidación o reacciones de isomerización, más preferiblemente para la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico.

15. Una moldura que comprende el material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco de tipo MWW según la reivindicación 12 o 13 y, preferiblemente un aglutinante, más preferiblemente un aglutinante de sílice, opcionalmente para su uso como catalizador, preferiblemente en reacciones de oxidación o reacciones de isomerización, más preferiblemente para la isomerización de óxido de alfa-pineno a aldehído camfolénico.

Figura 1

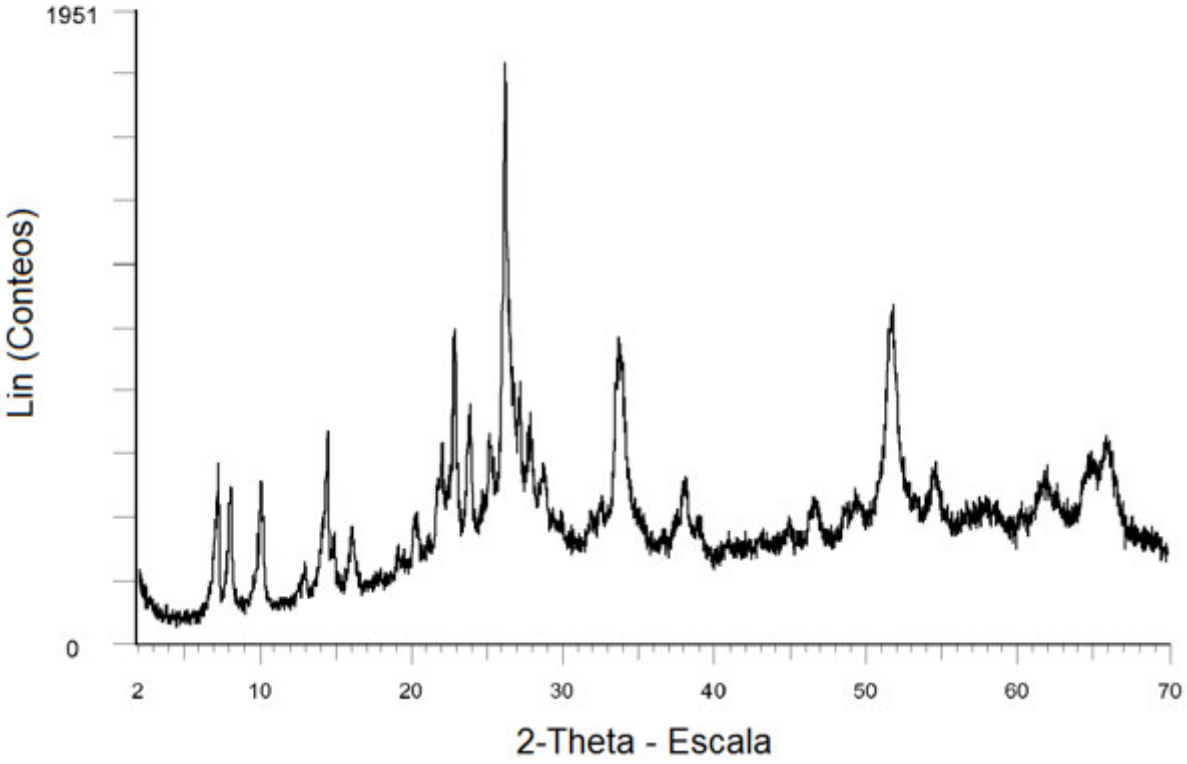
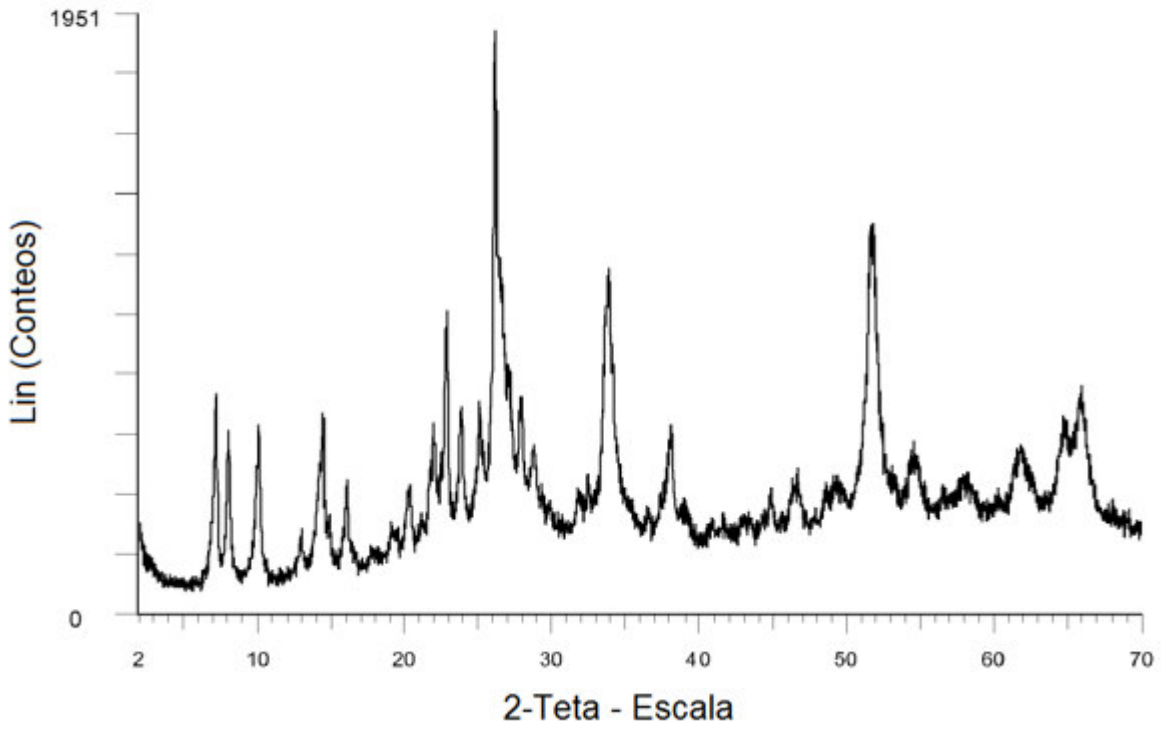



Figura 2