

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 030**

51 Int. Cl.:

B01J 29/70 (2006.01)

C01B 37/00 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/EP2013/071042**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO2014060261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13773807 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2909141**

54 Título: **Postratamiento de la zeolita MWW sin boro**

30 Prioridad:

18.10.2012 EP 12189042

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
YANG, JEFF;
MAURER, STEFAN;
GAAB, MANUELA;
SEIDEL, KARSTEN;
GERLACH, OLGA y
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 620 030 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Postratamiento de la zeolita MWW sin boro

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que comprende X_2O_3 y YO_2 en la que se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y luego se somete a un tratamiento con un sistema disolvente líquido seguido de un tratamiento con un sistema acuoso líquido. Además, la presente invención se refiere a un material zeolítico obtenido u obtenible mediante este procedimiento. También, la presente invención se refiere al uso de dicho material zeolítico, en particular como un precursor del catalizador.
- 10 Las zeolitas son ampliamente utilizadas en la industria química, por ejemplo, como catalizadores heterogéneos para diversos procesos químicos y petroquímicos. Generalmente, las zeolitas son alumosilicatos cristalinos que tienen estructura microporosa. Sus propiedades especiales, entre otras, se atribuyen a su estructura porosa, generalmente un sistema de poros regular de dimensiones moleculares, y su composición química específica. Hay muchas estructuras de zeolitas conocidas, ya sea zeolitas naturales o zeolitas sintetizadas, que se pueden aplicar como catalizadores heterogéneos para muchos tipos de aplicaciones.
- 15 Con el fin de modificar las propiedades de materiales zeolíticos tales como su estructura o su composición, pueden aplicarse métodos de postratamiento. Los métodos de postratamiento más comunes descritos en la literatura son tratamientos con vapor, tratamientos ácidos o tratamientos básicos.
- 20 La publicación "Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation", Y. Kubota et al., Microporous and Mesoporous Materials, 70 (2004), 135-149, describe un procedimiento para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, comprendiendo el procedimiento:
- 25 (i) Sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio (sílice pirogénica), una fuente de boro (ácido bórico) y al menos un compuesto patrón (hexametilenoimina) en un autoclave a 175°C.
- Separar el material zeolítico obtenido de su licor madre. La estructura de entramado del material zeolítico comprende X_2O_3 y YO_2 , donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de 0,67:1.
- 30 (ii) Tratar el material zeolítico proporcionado en (i) con un sistema disolvente líquido obteniendo de este modo material zeolítico que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de 0,00014:1 y separar el material zeolítico del sistema disolvente líquido.
- (iii) Lavar el material zeolítico proporcionado en (ii) con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el intervalo de 6,7 - 7 (agua destilada).
- 35 El tratamiento con vapor se utiliza a menudo para mejorar la actividad y la estabilidad de la zeolita para diversas reacciones selectivas. El documento EP 0 013 433 A1, por ejemplo, enseña el uso del tratamiento con vapor para aumentar la actividad de una zeolita aumentando la relación Si/Al. Este tratamiento con vapor no sólo influye en la relación Si/Al, sino que también tiene un impacto en las propiedades ácido/básicas y en la hidrofiliidad/hidrofobicidad de la zeolita.
- 40 El tratamiento con ácido puede tener un efecto similar, y también puede dar como resultado el cambio de la composición de la estructura. Por ejemplo, el documento WO 02/057181 A2 describe la eliminación del boro de un silicato en el que se emplea un ácido para la etapa de eliminación del boro. De acuerdo con los ejemplos específicos de este documento, se emplea ácido acético glacial y, de acuerdo con realizaciones concebibles que no se concretan más, se describen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, y ácido tartárico.
- 45 El documento WO 2009/016153 A2 describe una combinación de tratamiento con vapor y tratamiento con ácido. Según este documento, los tamices moleculares modificados con fósforo se someten a un tratamiento con vapor a altas temperaturas antes de llevar a cabo una etapa de lixiviación con una solución ácida para separar el Al del material zeolítico.
- 50 Tanto el tratamiento con vapor como el tratamiento con ácido pueden tener una influencia significativa sobre las propiedades del material zeolítico. Al someter un material zeolítico que comprende tanto componentes estructurales

5 trivalentes como tetravalentes X e Y tales como X_2O_3 y YO_2 , respectivamente, a un tratamiento con vapor y/o un tratamiento ácido, la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ disminuye. Sin embargo, se encontró que también la cristalinidad de los materiales zeolíticos disminuye por el tratamiento con vapor y/o tratamiento ácido, y además, que la hidrofobicidad de los materiales zeolíticos disminuye respectivamente. Por tanto, tanto el tratamiento con vapor como el tratamiento ácido pueden dar como resultado una transformación parcial del material cristalino en un material amorfo.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para el postratamiento de un material zeolítico que no exhibe dicha desventaja.

10 Además, un objetivo de la presente invención era proporcionar un material zeolítico postratado que tenía una relación molar baja $X_2O_3:YO_2$ y simultáneamente una alta cristalinidad.

Se encontró sorprendentemente que un proceso de postratamiento que incluye someter un material zeolítico a un tratamiento con un sistema disolvente líquido para disminuir la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ seguido por un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8 a temperaturas elevadas de al menos 75°C evita dichas desventajas.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, comprendiendo el proceso

(i) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, en la que la estructura de entramado del material zeolítico comprende X_2O_3 y YO_2 , en la que Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente y en la que la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ es mayor a 0,02:1;

20 (ii) tratar el material zeolítico proporcionado en (i) con un sistema disolvente líquido obteniendo de este modo un material zeolítico que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de a lo sumo 0,02:1, y al menos parcialmente separar el material zeolítico del sistema disolvente líquido;

(iii) tratar el material zeolítico obtenido de (ii) con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8 y una temperatura de al menos 75°C en un sistema cerrado bajo presión autógena;

25 en donde el pH del sistema acuoso usado en (iii) se determina usando un electrodo de vidrio sensible al pH.

Etapa (i)

30 De acuerdo con la presente invención, X_2O_3 y YO_2 comprendidos en la estructura de entramado MWW del material zeolítico proporcionado en (i) están contenidos en la misma como elementos de construcción de la estructura, en contraste con elementos no estructurales que pueden estar presentes en los poros y cavidades formados por la estructura del entramado.

35 Generalmente, no existen restricciones específicas de cómo el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se proporciona en (i). Por ejemplo, puede ser concebible comprar un material zeolítico adecuado disponible comercialmente que tenga una estructura de entramado MWW. Además, por ejemplo, se puede emplear cualquier procedimiento concebible para sintetizar tal zeolita para proporcionar el material zeolítico. Preferiblemente, el material zeolítico se proporciona en (i) mediante un procedimiento que incluye la síntesis hidrotérmica del material zeolítico a partir de fuentes adecuadas de X_2O_3 y YO_2 en presencia de un compuesto patrón adecuado, también denominado agente estructurante.

40 Generalmente, la estructura de entramado del material zeolítico proporcionado en (i) comprende X_2O_3 y YO_2 . Preferiblemente, las fuentes adecuadas de X_2O_3 y YO_2 se emplean en una cantidad y se someten a condiciones de síntesis hidrotérmica de modo que al menos 75% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98 en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de la estructura de entramado del material zeolítico proporcionado en (i) consisten en X_2O_3 y YO_2 .

45 Generalmente, X_2O_3 y YO_2 pueden estar comprendidos en el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW con una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ mayor a 0,02:1, preferiblemente al menos 0,03:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,03:1 a 0,07:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,06:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,05:1.

Aunque no existen restricciones específicas relativas a la naturaleza química de los elementos tetravalentes Y, los elementos tetravalentes Y preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Si, Ti, Sn, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste

en Si, Ti, Sn, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Sn, Zr y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, Y es Si.

5 Aunque no existen restricciones específicas relativas a la naturaleza química de los elementos trivalentes X, los elementos trivalentes preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no están restringidos a, Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe, y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, X es Al, B, o una combinación de los mismos. Más preferiblemente, X es B.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere al procedimiento anterior, en donde Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Sn, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferiblemente Si y en donde X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente B.

15 Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, se proporciona un material zeolítico en (i), que tiene una estructura de entramado MWW, en la que al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso más preferiblemente al menos el 99% en peso de la estructura de entramado consiste en B_2O_3 y SiO_2 , y en donde la relación molar $B_2O_3: SiO_2$ es mayor a 0,02: 1, más preferiblemente al menos 0,03:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,03 :1 a 0,07:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,06:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,05:1. Este material también se denomina como B-MWW.

Más preferiblemente, el material zeolítico se proporciona en (i) mediante un procedimiento que comprende

20 (a) sintetizar hidrotérmicamente el material zeolítico a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de boro y al menos un compuesto patrón, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametenimina, ión N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptil-trimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de los mismos, para obtener el material zeolítico en su licor madre;

25 (b) separar el material zeolítico de su licor madre.

De acuerdo con (a), las fuentes de silicio adecuadas incluyen sílice pirogénica o sílice coloidal tal como sílice coloidal estabilizada con amoníaco, siendo especialmente preferida la sílice coloidal estabilizada con amoníaco. Las fuentes de boro adecuadas incluyen, por ejemplo, ácido bórico, sales de borato, haluros de boro, B_2O_3 , siendo especialmente preferido el ácido bórico.

30 Por lo tanto, más preferiblemente, el material zeolítico se proporciona en (i) mediante un procedimiento que comprende

35 (a) sintetizar hidrotérmicamente del material zeolítico a partir de una mezcla de síntesis que contiene sílice coloidal estabilizada con amoníaco como fuente de silicio, ácido bórico como fuente de boro y al menos un compuesto patrón seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametenimina, ión 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 los mismos para obtener el material zeolítico en su licor madre;

(b) separar el material zeolítico de su licor madre.

40 Además, de acuerdo con (a), una mezcla de partida adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, se somete a una síntesis hidrotérmica bajo presión autógena, en donde el material zeolítico se cristaliza durante la síntesis hidrotérmica. Para fines de cristalización, puede ser concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 3 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización puede ser agitada. La temperatura aplicada durante la cristalización está preferiblemente en el intervalo de 160 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C. Las cantidades de compuestos precursores se eligen adecuadamente de manera que se pueda obtener el B-MWW descrito anteriormente que tiene las composiciones preferidas descritas.

45 Después de la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico obtenido que tiene una estructura de entramado MWW se separa adecuadamente de su licor madre de acuerdo con (b). Se pueden concebir todos los métodos para separar el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de su licor madre. 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 atomización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW

- 5 se separa preferiblemente de su líquido madre por filtración, y el material así obtenido, por ejemplo en forma de una torta de filtro, se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente a un lavado con agua, a una temperatura en el intervalo de hasta 50°C, preferiblemente de 15 a 35°C, más preferiblemente de 20 a 30°C. Posteriormente, la torta de filtrado, opcionalmente además procesada para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por aspersion o por ultrafiltración. Antes de separar el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de su licor madre, es posible aumentar el material zeolítico que tiene un contenido de estructura de entramado MWW del licor madre concentrando la suspensión. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de a lo sumo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 700 microSiemens/cm.
- 10 Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la suspensión, preferiblemente por filtración, y preferiblemente después del lavado, el material zeolítico lavado se somete opcionalmente a secado previo, por ejemplo sometiéndolo a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.
- 15 A continuación, la torta de filtro opcionalmente secada previamente se seca preferiblemente. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido. Dicho secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un horno de secado adecuado, o mediante secado por aspersion. Si el secado se realiza mediante secado por aspersion, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el intervalo 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 intervalo de 100 a 175°C, más preferiblemente de 120 a 150°C. Si se lleva a cabo el secado por aspersion, es concebible someter el licor madre que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por aspersion. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a secado por aspersion, opcionalmente después de una resuspension adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente secado previamente.
- 20
- 25

Por lo tanto, la presente invención se refiere también al procedimiento anterior, en el que (b) comprende secado, preferiblemente secado por aspersion del material zeolítico, en donde durante el secado por aspersion, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el intervalo desde 200 a 250°C y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 100 a 175°C.

- 30 Después del secado preferido, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se somete opcionalmente a calcinación. Durante la calcinación, al menos un compuesto patrón es preferiblemente al menos parcialmente, más preferiblemente esencialmente removido de la estructura de entramado. Las temperaturas de calcinación preferidas están en el intervalo de 400 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 675°C, más preferiblemente de 550 a 650°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido.
- 35 Los tiempos de calcinación preferidos están en el intervalo de 0,5 a 12 h, más preferiblemente de 1 a 10 h, más preferiblemente de 2 a 6 h.

- 40 De este modo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, antes de (ii), el material zeolítico proporcionado en (i), opcionalmente después del secado por aspersion, se somete a calcinación, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 650°C, preferiblemente durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, más preferiblemente de 2 a 6 h.

- 45 El material zeolítico proporcionado en (i) tiene una absorción de agua preferida que se determina de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 1 de la presente invención en el intervalo de 11 a 25% en peso, preferiblemente de 16 a 20% en peso. La cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i), cuya cristalinidad se determina de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 2 de la presente invención, está preferiblemente en el intervalo de 50 a 100%, preferiblemente de 60 a 90% más preferiblemente de 70% a 85%.

Etapa (ii)

- 50 De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, especialmente preferiblemente el material zeolítico separado, secado por aspersion y calcinado, proporcionado en (i), se somete a un tratamiento (ii) con un sistema disolvente líquido de donde se obtiene un material zeolítico que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de a lo sumo 0,02:1 y en donde el material zeolítico está al menos parcialmente separado del sistema de disolvente líquido.

- 55 Generalmente, no existen restricciones específicas relativas a la naturaleza química del sistema disolvente líquido usado en (ii). Por lo tanto, puede ser concebible utilizar un sistema acuoso ácido para disminuir la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ del material zeolítico proporcionado en (i) hasta un valor de a lo sumo 0,02:1. 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. Preferiblemente, el sistema disolvente líquido usado en (ii) se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos. En cuanto a los alcoholes monohídricos y alcoholes polihídricos, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, estos alcoholes contienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los alcoholes polihídricos comprenden preferiblemente de 2 a 5 grupos hidroxilo, más preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo, preferiblemente 2 o 3 grupos hidroxilo. Los alcoholes monohídricos especialmente preferidos son metanol, etanol y propanol tal como 1-propanol y 2-propanol. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos son etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol. Si se emplean mezclas de dos o más de los compuestos anteriormente descritos, se prefiere que estas mezclas comprendan agua y al menos un alcohol monohídrico y/o al menos un polihídrico. Lo más preferiblemente, el sistema disolvente líquido consiste en agua. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente y material zeolítico obtenible o obtenido a partir de él, en donde el sistema 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 los mismos, preferiblemente agua.

Además, se prefiere especialmente que el sistema 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 se refiere también al procedimiento anterior, en donde el sistema 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 los mismos, preferiblemente agua, y en donde el sistema 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. Incluso más preferiblemente, la presente invención se refiere también al procedimiento anterior, en donde el sistema 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 los mismos, preferiblemente agua, y en donde el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

Las condiciones de reacción de acuerdo con (ii) no están restringidas específicamente, con la condición de que el sistema disolvente descrito anteriormente esté en su estado líquido y que la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ disminuya a un valor de a lo sumo 0,02:1. En particular, con respecto a las temperaturas preferidas descritas a continuación, el experto en la materia elegirá la presión respectiva bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento con el fin de mantener el sistema disolvente en su estado líquido.

Con respecto a la duración del tratamiento de acuerdo con (ii), no existen restricciones específicas. El tiempo mencionado anteriormente debe entenderse como el tiempo en donde el sistema disolvente líquido se mantiene bajo la temperatura de tratamiento descrita a continuación. Preferiblemente, en (ii), el tratamiento se lleva a cabo durante un periodo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 12 h. Las temperaturas de tratamiento preferidas están en el intervalo de 50 a 125°C, preferiblemente de 90 a 115°C, más preferiblemente de 95 a 105°C. Lo más preferiblemente, el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en el punto de ebullición del sistema disolvente. Si el sistema disolvente está compuesto por dos o más componentes, el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo preferiblemente en el punto de ebullición del componente que tiene el punto de ebullición más bajo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo bajo reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, usado para el tratamiento de acuerdo con (ii) está preferiblemente equipado con un condensador de reflujo. Durante (ii), la temperatura del sistema disolvente líquido se mantiene esencialmente constante o cambiada, efectuándose el tratamiento con el sistema disolvente líquido a dos o más temperaturas diferentes. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene esencialmente constante dentro de los intervalos definidos anteriormente.

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

(ii) tratar el material zeolítico proporcionado en (i) con un sistema disolvente líquido, preferiblemente agua, obteniendo de este modo un material zeolítico que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$, preferiblemente $B_2O_3:SiO_2$, de a lo sumo 0,02:1 en un sistema abierto bajo reflujo a una temperatura en el intervalo de 95 a 105°C, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema disolvente líquido.

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

5 Durante el tratamiento de acuerdo con (ii), se prefiere además agitar adecuadamente el sistema disolvente líquido. Durante (ii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o cambiada, tratándose con el sistema disolvente líquido de acuerdo con (ii), llevándose a cabo así a dos o más velocidades de agitación diferentes. Lo más preferiblemente, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se suspende en el sistema disolvente líquido a una primera velocidad de agitación y durante el tratamiento a temperaturas descritas anteriormente, la velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se incrementa. Las velocidades de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema disolvente líquido, de la cantidad de material zeolítico empleado, de la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW a las temperaturas anteriormente descritas está preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferiblemente de 150 a 270 r.p.m., más preferiblemente de 240 a 260 r.p.m.

10 De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (ii) puede llevarse a cabo en dos o más etapas en las que entre al menos dos etapas, el material zeolítico obtenido a partir de un tratamiento dado de acuerdo con (ii) es sometido a secado, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 200°C, más preferiblemente de 100 a 150°C, y el material así secado se somete a un tratamiento adicional de acuerdo con (ii). En cuanto a las etapas de tratamiento individuales de acuerdo con (ii) y las condiciones aplicadas, se hace referencia completa a las condiciones descritas anteriormente. Con respecto al tiempo de tratamiento, la suma de los tiempos de tratamiento de las etapas individuales debe entenderse como el tiempo de tratamiento descrito anteriormente. Para cada una de las al menos 2 etapas de tratamiento individuales, se pueden aplicar las mismas o diferentes condiciones de tratamiento. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento definido anteriormente y material zeolítico obtenible u obtenido a partir del mismo, en donde el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, en donde entre al menos 2 etapas de tratamiento, el material zeolítico se seca, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C. Las atmósferas de secado adecuadas incluyen nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido.

25 Después del tratamiento de acuerdo con (ii), el material zeolítico obtenido que tiene una estructura de entramado MWW se separa adecuadamente de la suspensión. Todos los métodos para separar el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la respectiva suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración. Preferiblemente, se obtiene una torta de filtración que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica el lavado, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de a lo sumo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 700 microSiemens/cm

30 En general, el procedimiento de la presente invención puede comprender opcionalmente etapas adicionales para la elaboración y/o transformación física y/o química adicional del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW obtenida en (ii). El material zeolítico obtenido puede estar sometido por ejemplo a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico se somete preferiblemente a al menos un procedimiento de aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

40 Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la suspensión, se consigue preferiblemente por filtración y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se somete opcionalmente a secado, por ejemplo, sometiendo la torta de filtración a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido, o nitrógeno, preferiblemente una corriente de nitrógeno. De este modo, de acuerdo con una realización preferida particular de la presente invención antes de (iii), el material zeolítico se somete a secado. Respecto a la duración y la temperatura de secado no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente de 120 a 150°C, durante un período en el intervalo de 10 a 70 horas, preferiblemente de 15 a 25 horas. Si se lleva a cabo el secado por aspersión, es concebible someter el sistema disolvente líquido que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por aspersión. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a secado por aspersión, opcionalmente después de una resuspensión adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente secado previamente.

55 Después de la separación del material zeolítico de la suspensión, preferiblemente por filtración, y preferiblemente después del lavado, y antes del secado, el material zeolítico lavado puede someterse a secado previo, por ejemplo, sometiéndolo a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

De acuerdo con (ii), el material zeolítico secado preferiblemente se somete opcionalmente a calcinación. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera adecuada tal como aire, aire empobrecido o

nitrógeno a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 550 a 650°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 6 h.

5 De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (ii) con el sistema disolvente líquido reduce la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de la estructura de material zeolítico; por lo tanto, es un procedimiento para eliminar al menos parcialmente X de la estructura de entramado MWW. Por lo tanto, la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (ii) es mayor que la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW proporcionada en (i). De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ obtenida en (ii) es a lo sumo de 0,02:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1. Por lo tanto, de acuerdo con una realización especialmente preferida de la invención, se obtiene un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW a partir de (ii) que tiene una relación molar $B_2O_3:SiO_2$ de a lo sumo 0,02:1, preferiblemente de a lo sumo 0,01:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1.

10 De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el material zeolítico obtenido a partir de (ii) está en la forma de un polvo, preferiblemente en la forma de un polvo asperjable en donde el polvo asperjable puede ser el resultado ya sea por secado por aspersión en (i) y/o secado por aspersión en (ii), como se describió anteriormente. Preferiblemente, el secado por aspersión se lleva a cabo en (i), y el secado por aspersión no se lleva a cabo en (ii).

Etapa (iii)

20 Después de (ii), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, preferiblemente el material zeolítico separado y secado que tiene una estructura de entramado MWW, se somete a un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8 y una temperatura de al menos 75°C en un sistema cerrado bajo presión autógena.

25 De acuerdo con la presente invención, cualquier cantidad concebible de agua puede estar contenida en el sistema acuoso líquido, con la condición de que el contenido de agua del sistema acuoso líquido sea superior al 50% en peso y el pH del sistema acuoso líquido esté en el intervalo antes mencionado. Generalmente, la cantidad de agua contenida en el sistema acuoso líquido es al menos 85% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, incluso más preferiblemente al menos 99,9% en peso. Aún más preferiblemente, el sistema acuoso líquido utilizado en (iii) consiste esencialmente en agua, y puede contener solamente ciertas impurezas que están contenidas en el agua, preferiblemente contenidas en el agua desionizada preferiblemente utilizada. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en (iii), el sistema acuoso líquido comprende al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99,9% en peso de agua.

30 Con respecto al pH del sistema acuoso usado en (iii), se prefiere un pH en el intervalo de 5,5 a 8. El pH del sistema acuoso líquido se determina usando un electrodo de vidrio sensible al pH. De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el sistema acuoso líquido usado en (iii) tiene un pH en el intervalo de 6 a 7,5, preferiblemente de 6,5 a 7,5.

35 Con respecto a la duración del tratamiento con el sistema acuoso líquido de acuerdo con (iii), no existen restricciones particulares. Preferiblemente, en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un período en el intervalo de 0,5 h a 24 h, preferiblemente de 1 h a 18 h, más preferiblemente de 8 h a 14 h.

Además, no existen restricciones particulares relativas a la temperatura del sistema acuoso líquido, con la condición de que el sistema acuoso esté en su estado líquido. Por lo tanto, con respecto a las temperaturas preferidas descritas a continuación, el experto elegirá la presión respectiva bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento de acuerdo con (ii) para mantener el sistema disolvente en su estado líquido.

40 Preferiblemente, en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido a una temperatura en el intervalo de 75 a 200°C, preferiblemente de 90 a 180°C, más preferiblemente de 100 a 160°C, más preferiblemente de 110 a 160°C, más preferiblemente de 110 a 150°C.

45 En cuanto al tipo de recipiente en el que se lleva a cabo el calentamiento en (iii), no existen restricciones particulares, el recipiente se selecciona adecuadamente para permitir el tratamiento del material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente, a las cuales el sistema acuoso está en su estado líquido. Por lo tanto, en lo que respecta a temperaturas más altas, el tratamiento de acuerdo con (iii) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, el calentamiento en (iii) se lleva a cabo en un sistema abierto. En este caso, las condiciones de reacción están restringidas por la temperatura ya que el tratamiento se lleva a cabo por debajo de la temperatura de ebullición del sistema acuoso empleado para mantener el sistema acuoso en su estado líquido.

5 De acuerdo con una realización preferida, el calentamiento en (iii) se lleva a cabo en un sistema cerrado. Por lo tanto, el calentamiento en (iii) se realiza preferiblemente en condiciones solvotérmicas, lo que significa que el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido bajo presión autógena del sistema acuoso líquido, por ejemplo, en un autoclave u otros recipientes adecuados para generar condiciones solvotérmicas.

10 Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida particular de la presente invención, en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido en un sistema cerrado, preferiblemente un autoclave, bajo presión autógena.

Por consiguiente, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en un sistema abierto, preferiblemente bajo reflujo, y el tratamiento de acuerdo con (iii) se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena en el que en (ii), el sistema disolvente está en su estado líquido y en (iii), el sistema acuoso está en su estado líquido.

15 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento definido anteriormente, que comprende

(ii) tratar el material zeolítico proporcionado en (i) con un sistema disolvente líquido, preferiblemente agua, obteniéndose así un material zeolítico que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$, preferiblemente $B_2O_3:SiO_2$, de a lo sumo 0,02:1, en un sistema abierto bajo reflujo a una temperatura en el intervalo de 95 a 105°C y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema disolvente líquido;

20 (iii) tratar el material zeolítico obtenido a partir de (ii) con un sistema acuoso líquido, preferiblemente agua, que tiene un pH en el intervalo de 6,5 a 7,5 y una temperatura en el intervalo de 110 a 160°C en un sistema cerrado bajo condiciones de presión autógena.

Durante el tratamiento de acuerdo con (iii), se prefiere además agitar adecuadamente el sistema acuoso líquido.

25 Durante (iii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o cambiada, efectuándose el tratamiento a dos o más velocidades de agitación diferentes. Más preferiblemente, el material zeolítico se suspende en el sistema acuoso líquido a una primera velocidad de agitación, y durante (iii) a temperaturas descritas anteriormente, la velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se incrementa. Las velocidades de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema disolvente líquido, de la cantidad de material zeolítico empleado, de la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento a las temperaturas anteriormente descritas está preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 r.p.m., más preferiblemente de 120 a 250 r.p.m., más preferiblemente de 190 a 210 r.p.m.

30 En lo que respecta a la cantidad del sistema acuoso líquido utilizado en (iii) en relación con la cantidad del material zeolítico que se emplea, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en (iii), la relación en peso del sistema acuoso líquido con relación al material zeolítico está en el intervalo de 35:1 a 5:1, preferiblemente de 30:1 a 10:1, más preferiblemente de 25:1 a 15:1.

35 Después del tratamiento de acuerdo con (iii), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW está preferiblemente separado de la suspensión. La separación del material zeolítico puede conseguirse mediante cualquier método concebible que incluya, por ejemplo, procedimientos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación y/o decantación, en los que los métodos de filtración pueden implicar etapas de filtración por succión y/o a presión. Posteriormente, el material zeolítico separado se somete a uno o más procedimientos de lavado opcionales. Los agentes de lavado que se pueden usar son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de mezclas son mezclas de dos o más alcoholes tales como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol o mezclas de agua y al menos un alcohol tal como agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefiere agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, siendo muy particularmente preferido el agua destilada como el único agente de lavado. Si se aplica el lavado, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de a lo sumo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 700 microSiemens/cm.

40 En general, el procedimiento de la presente invención puede comprender opcionalmente etapas adicionales para la elaboración y/o transformación física y/o química adicional del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW obtenida en (iii). El material zeolítico obtenido puede estar sometido, por ejemplo, a cualquier

secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico obtenido a partir de (iii) se somete preferiblemente a al menos un procedimiento de aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

5 Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la suspensión, se consigue preferiblemente por filtración y después del lavado, la torta de filtración lavada que contiene el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se somete opcionalmente a secado, por ejemplo, sometiendo la torta de filtración a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida particular de la presente invención en (iii), el material zeolítico se somete a secado. Con respecto a la duración y la temperatura de secado no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo en una atmósfera adecuada tal como aire, aire empobrecido, o nitrógeno, a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente de 120 a 150°C, durante un período en el intervalo de 5 a 70 h, preferiblemente de 10 a 20 h.

10 Después de la separación del material zeolítico de la suspensión, preferiblemente por filtración, y preferiblemente después del lavado, y antes del secado, el material zeolítico lavado puede someterse a secado previo, por ejemplo sometiendo a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

15 Además, de acuerdo con una realización preferida de la invención, el material zeolítico, opcionalmente después del secado, se somete a calcinación en (iii). Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 350 a 600°C, preferiblemente de 400 a 500°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 horas, preferiblemente de 2 a 6 horas. Las atmósferas de calcinación adecuadas incluyen nitrógeno, aire o aire empobrecido.

20 Sorprendentemente, se encontró que, mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se podría obtener un material zeolítico con una proporción molar disminuida $X_2O_3:YO_2$ respecto al material zeolítico proporcionado en (i), en donde, al mismo tiempo, podría mantenerse constante o incluso más alta la cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i). En particular, se encontró que, mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se podría obtener un material zeolítico B-MWW con una relación molar disminuida $B_2O_3:SiO_2$ respecto al material zeolítico proporcionado en (i), en donde, al mismo tiempo, podría mantenerse constante o incluso más alta la cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i). Por lo tanto, se encontró que la combinación de la etapa de eliminación del boro de acuerdo con (ii) y el subsiguiente tratamiento con el sistema acuoso líquido superaba los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior.

25 Aún más, se encontró que, usando el procedimiento inventivo, la hidrofobicidad del material zeolítico, caracterizada por las mediciones de absorción de agua como se describe aquí, puede mantenerse constante o incluso aumentarse. Tal aumento de la hidrofobicidad se desea para muchos usos potenciales del material zeolítico tales como materiales catalíticamente activos.

30 De este modo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la cristalinidad del material zeolítico obtenido a partir de (iii) es igual o superior a la cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i), y la absorción de agua del material zeolítico obtenido a partir de (iii) es menor que la absorción de agua del material zeolítico proporcionado en (i).

35 A modo de ejemplo, la cristalinidad del material zeolítico obtenido a partir de (iii), determinado por análisis XRD, es al menos 1%, preferiblemente al menos 2%, más preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4%, más preferiblemente al menos 5%, más preferiblemente al menos 6%, más preferiblemente al menos 7,5% mayor que la cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i). Además, a modo de ejemplo, la absorción de agua del material zeolítico obtenido a partir de (iii) es al menos 5%, preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 15%, más preferiblemente al menos 18% menor que la absorción de agua del material zeolítico proporcionado en (i).

40 Especialmente preferiblemente, el procedimiento de la presente invención no comprende un tratamiento con vapor, en particular un tratamiento con vapor de agua, ni antes, ni durante, ni después de (iii). De este modo, preferiblemente, el material zeolítico obtenido a partir del procedimiento de la invención no se somete a un tratamiento con vapor durante todo el proceso.

45 Además, preferiblemente, el procedimiento de la presente invención no comprende un tratamiento del material zeolítico con una solución acuosa que tiene un pH inferior a 5,5 o superior a 8, ni antes, ni durante, ni después de (iii). De este modo, preferiblemente, el material zeolítico obtenido a partir del procedimiento de la invención no se somete a un tratamiento ácido o un tratamiento básico durante todo el proceso.

50 La presente invención se refiere además al material zeolítico de acuerdo con las reivindicaciones 25 a 29, obtenible u obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 24.

Materiales zeolíticos

5 Como se mencionó anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención presenta ventajas importantes con respecto a la cristalinidad y también a la hidrofobicidad de los materiales zeolíticos, materiales que son preferiblemente un polvo o un polvo asperjable, que tiene una relación molar inferior de $X_2O_3:YO_2$ con respecto al material zeolítico de partida. Como se ha definido anteriormente, Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Sn, Zr, Ge, y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferiblemente Si y siendo X, B.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere a materiales zeolíticos que tienen una estructura de entramado MWW, en donde la estructura de entramado comprende YO_2 y X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, teniendo dicho material zeolítico una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de a lo sumo 0,02:1, una cristalinidad, determinada por análisis XRD, de al menos 75% y una absorción de agua de a lo sumo 11% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos el 99% en peso de la estructura de entramado de los materiales zeolíticos consisten en X_2O_3 y YO_2 . En particular, la presente invención se refiere a materiales zeolíticos que tienen una estructura de entramado MWW, en donde la estructura de entramado comprende B_2O_3 y SiO_2 , teniendo dichos materiales zeolíticos una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de a lo sumo 0,02:1, una cristalinidad, determinada por análisis XRD, de al menos 75% y una absorción de agua de a lo sumo 11% en peso, y preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de la estructura de entramado del material zeolítico que consiste en B_2O_3 y SiO_2 .

20 Preferiblemente, la relación molar de $X_2O_3:YO_2$, preferiblemente la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$, es a lo sumo de 0,01: 1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1, la cristalinidad del material zeolítico está en el intervalo de 75 a 90%, preferiblemente de 75 a 85%, y la absorción de agua del material zeolítico está en el intervalo de 4 a 11% en peso, preferiblemente de 6 a 10% en peso.

25 Incluso además, se encontró que los materiales zeolíticos de la invención se caracterizan por un espectro infrarrojo que presenta un primer tipo de grupos silanol que están representados por una primera banda de absorción con un máximo en la región de 3710 a 3750 cm^{-1} , y un segundo tipo de grupos silanol que están representados por una segunda banda de absorción con un máximo en la región de 3480 a 3540 cm^{-1} . Preferiblemente, la intensidad de dicha primera banda de absorción con respecto a la intensidad de dicha segunda banda de absorción es de al menos 1,0. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un material zeolítico definido anteriormente, en donde el espectro IR del material zeolítico presenta una primera banda de absorción con un máximo en el intervalo de 3710 a 3750 cm^{-1} y una segunda banda de absorción con un máximo en el intervalo de 3480 a 3540 cm^{-1} , en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con relación a la intensidad de la segunda banda de absorción es de al menos 1,0. Preferiblemente, dicha relación es de al menos 1,3. En cuanto a las mediciones de IR como se describe en la presente invención, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 4 de la presente invención.

35 Incluso además, se encontró que los materiales zeolíticos de la invención se caracterizan por un espectro de ^{29}Si -RMN que comprende

- un primer pico a -99,0 ppm +/- 3,0 ppm, preferiblemente +/- 2,5 ppm,
- un segundo pico a -104,9 ppm +/- 0,9 ppm, preferiblemente +/- 0,5 ppm,
- un tercer pico a -110,7 ppm +/- 0,7 ppm, preferiblemente +/- 0,4 ppm,
- 40 – un cuarto pico a -112,5 ppm +/- 1,5 ppm, preferiblemente +/- 1,0 ppm,
- un quinto pico a -115,1 ppm +/- 0,7 ppm, preferiblemente +/- 0,4 ppm,
- un sexto pico a -118,9 ppm +/- 0,7 ppm, preferiblemente +/- 0,4 ppm,

45 en donde la integral del sexto pico es al menos 5%, preferiblemente al menos 7%, más preferiblemente al menos 9% de la integral total. En cuanto a las mediciones de ^{29}Si -RMN como se describe en la presente invención, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 3 de la presente invención.

Usos preferidos

El material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de acuerdo con la invención, preferiblemente obtenible u obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención, se usa preferiblemente como catalizador, como soporte de catalizador o como componente del catalizador. A manera de ejemplo, se puede mencionar el uso

como soporte de un catalizador de metal noble en catalizadores de oxidación de diésel (DOC) o el uso como un componente de revestimiento delgado en un DOC. Aún más, el material zeolítico puede ser utilizado como material de partida para la preparación de un catalizador zeolítico para la epoxidación de olefinas tales como propeno en donde, basado en el material zeolítico de la presente invención, se prepara adecuadamente un material zeolítico que comprende al menos un heteroátomo, preferiblemente Ti y/o Zn, preferiblemente Ti y/o Zn, y en donde al menos un heteroátomo está ya sea contenido en la estructura de entramado del material zeolítico y/o presente como elemento de la estructura de entramado adicional.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento catalítico, en donde se emplea un material zeolítico de acuerdo con la presente invención o obtenible u obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención como catalizador o como un componente del catalizador. Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador de zeolita, en el que el material zeolítico de acuerdo con la presente invención o obtenible u obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se utiliza como precursor del catalizador.

Generalmente, y en particular en el caso en el que se usa el material zeolítico de la invención como catalizador, es posible preparar un molde que comprende al material zeolítico, por ejemplo, mediante la mezcla adecuada del material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor del aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante. Las molduras se pueden conformar en todas las geometrías concebibles tales como hilos, por ejemplo, que tienen una sección transversal rectangular, triangular hexagonal, cuadrática, oval, o circular, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr y Mg. Los agentes formadores de poros, tales como agentes formadores de mesoporos, incluyen compuestos de vinilo polimérico, tales como óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Los agentes de pegado incluyen polímeros orgánicos, en particular hidrofílicos, tales como carbohidratos como celulosa, derivados de celulosa, tales como metilcelulosa y almidón, tales como almidón de patata, yeso de papel tapiz, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. El uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tales como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de pegado puede ser mencionado.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo de Referencia 1: Determinación de la absorción de agua

Las isotermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isoterma por etapas. El experimento consistió en una corrida o una serie de corridas realizadas sobre un material de muestra que se ha colocado en la bandeja de la microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentando la muestra a 100°C (rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de nitrógeno. Después del programa de secado, la temperatura en la celda se redujo a 25°C y se mantuvo constante durante la medición. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación máxima de masa $0,01\%$ en peso). La absorción de agua de una muestra se midió como el aumento de peso en comparación con la muestra seca. En primer lugar, se midió una curva de adsorción aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que se expuso la muestra y midiendo la absorción de agua por la muestra hasta el equilibrio. La HR se aumentó con una etapa de 10% de 5% a 85% y en cada etapa el sistema controló la HR e hizo seguimiento del peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de la muestra y registrar la absorción de peso. El agua total adsorbida total de la muestra se tomó después de que la muestra se expusiera a la HR de 85% en peso. Durante la medición de la desorción, se redujo la HR desde 85% en peso a 5% en peso con una etapa de 10% y se hizo seguimiento y registró el cambio en el peso de la muestra (absorción de agua).

Ejemplo de Referencia 2: Determinación de la Cristalinidad

La cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinó por análisis XRD, en donde la cristalinidad de un material dado se expresa con respecto a un material zeolítico de referencia en donde se comparan las superficies reflectantes de los dos materiales zeolíticos. El material zeolítico de referencia fue polvo de zeolita amoniaca beta disponible comercialmente bajo el número de registro CAS 1318-02-1. Las determinaciones de las cristalinidades se realizaron en un difractor D8 Advance serie 2 de Bruker AXS. El difractor se configuró con una apertura de divergencia de $0,1^\circ$ y un detector Lynxeye. Las muestras, así como el material zeolítico de referencia se midieron en el intervalo de 19° a 25° (2 Theta). Después de la corrección de la línea base, se determinaron las superficies reflectantes haciendo uso del software de evaluación EVA (de Bruker AXS). Las relaciones de las superficies reflectantes se presentan como valores en porcentaje.

Ejemplo de Referencia 3: Mediciones de ²⁹Si-RMN

5 Todos los experimentos de RMN en estado sólido con ²⁹Si se realizaron usando un espectrómetro Bruker Avance con una frecuencia de Larmor de 300 MHz ¹H (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empaquetaron en rotores de ZrO₂ de 7 mm y se midieron menos de 5 kHz de giro de ángulo mágico a temperatura ambiente. Se obtuvieron espectros de polarización directa de Si usando excitación de impulsos (pi/2) con un pulso de 5 microsegundos con una frecuencia portadora de ²⁹Si correspondiente a -65 ppm en el espectro, y un retardo de reciclado de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms bajo desacoplamiento de protones de alta potencia de 45 kHz, y se acumuló durante 10 a 17 h. Los espectros se procesaron usando un Bruker Topspin con linealidad exponencial de 30 Hz, ampliando la fase manual y la corrección de línea base manual en todo el espectro. Los espectros se referenciaron con el polímero Q8M8 como un estándar secundario externo, ajustando la resonancia del grupo trimetilsililo a 12,5 ppm. Los espectros se ajustaron entonces con un conjunto de formas lineales gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. El ajuste se realizó usando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002), páginas 70-76). Los picos se fijaron manualmente en los máximos visibles o en el hombro. Tanto la posición del pico como el ancho de línea se dejaron entonces sin restricción, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una cierta posición. El resultado de ajuste fue numéricamente estable, es decir, las distorsiones en la configuración de ajuste inicial como se ha descrito anteriormente condujeron a resultados similares. Las áreas de los picos ajustados se utilizaron adicionalmente normalizados tal como se realizó por DMFit.

Ejemplo de Referencia 4: Mediciones por IR

20 Las mediciones de IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. Los materiales zeolíticos se prensaron en pastillas autoportantes sin el uso de aditivos. La pastilla se introdujo en una celda de alto vacío colocada en el instrumento de IR. Antes de la medición, la muestra se trató previamente a alto vacío (10⁻⁵ mbar) durante 3 h a 300°C. Los espectros se recogieron después de enfriar la celda a 50°C. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹. Los espectros obtenidos fueron representados por una gráfica que tiene sobre el eje x el número de onda (cm⁻¹) y sobre el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre los picos se realizó una corrección de línea de base. Se analizaron los cambios en la región de 3000 a 3900 cm⁻¹ y para la comparación de múltiples muestras, se tomó como referencia la banda a 1800 ± 5 cm⁻¹.

Ejemplo 1: Procedimiento de acuerdo con la invención

(I) Proporcionar un material de partida (material zeolítico de la estructura de entramado MWW)

30 Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (rondas 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 lapso 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 170°C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h. Durante estas 120 horas, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50-60°C. La suspensión acuosa que contenía B-MWW tenía un pH de 11,3 como se determinó mediante la medición con un electrodo sensible al pH. A partir de dicha suspensión, el B-MWW se separó por filtración. Después, la torta de filtración se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad inferior a 700 microSiemens/cm. La torta de filtración así obtenida se mezcló con agua para obtener una suspensión que tenía un contenido de sólidos de 15% en peso. Esta 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

45 temperatura de secado de gas:

- temperatura de la torre de aspersión(entrada): 235°C

- temperatura de la torre de aspersión (salida): 140°C

boquilla:

- boquilla del componente superior proveedor Gerig; tamaño 0

50 - temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente

- presión del gas de la boquilla:	1 bar
modo de operación:	nitrógeno directo
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión-filtro-depurador
5 caudal de gas:	1.500 kg/h
material del filtro:	fieltro de aguja 20 m ² Nomex®
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

10 La torre de aspersión 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 el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro en la parte baja de la torre de aspersión y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla y el gas de la boquilla pasó a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

15 El material secado por aspersión se sometió entonces a calcinación a 600°C durante 10 h. El material calcinado tenía una relación molar de B₂O₃:SiO₂ de 0,06 y una cristalinidad del 74%, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.

(ii) Tratamiento con un sistema disolvente líquido – eliminación del boro

20 Se sometieron a reflujo 9 kg de agua desionizada y 600 g del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (i) a 100°C con agitación a 250 r.p.m. durante 10 h. El material zeolítico resultante sin boro se separó de la suspensión por filtración y se lavó con 8 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.

25 El material zeolítico seco que tiene una estructura de entramado MWW tenía una relación molar de B₂O₃:SiO₂ de 0,0022, una absorción de agua del 12%, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1, y una cristalinidad del 77%, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.

(iii) Tratamiento con un sistema acuoso líquido

30 Se proporcionaron 2 kg de agua desionizada en un recipiente y se añadieron bajo agitación 100 g del material zeolítico sin boro obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) que tenía una cristalinidad del 77% y una absorción de agua del 12% en peso. La suspensión se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación, la suspensión se calentó a 140°C bajo presión autógena durante 12 h en un autoclave. El material zeolítico resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h.

35 El material zeolítico seco se sometió luego a calcinación. El material zeolítico se calentó a 450°C en un lapso de 5,5 h y se calentó a esta temperatura durante 2 h. El material calcinado tenía una relación molar de B₂O₃:SiO₂ de 0,0015, una cristalinidad de 83% y una absorción de agua de 8,9% en peso.

Resultados del Ejemplo 1

40 De acuerdo con la presente invención, se llevó a cabo una combinación de un procedimiento de eliminación del boro utilizando un sistema disolvente líquido (agua) con un tratamiento con un sistema acuoso líquido (agua). Esta combinación condujo, por una parte, a un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW con una relación molar de B₂O₃:SiO₂ que disminuye de 0,06:1 a 0,0015:1, y por otra parte, permitió aumentar la cristalinidad del 74% (o 77% después de la eliminación del boro) al 83%.

Además, la absorción de agua del material zeolítico que caracteriza la hidrofobicidad del material zeolítico y, por lo tanto, un parámetro químico importante del material zeolítico, no cambió significativamente (12% en peso para el material de partida, 8,9% en peso del producto).

45 **Ejemplo 2:** Procedimiento de acuerdo con la invención

(iii) Tratamiento con un sistema acuoso líquido

5 Se proporcionaron 1600 g de agua desionizada en un recipiente y se añadieron con agitación 80 g del material zeolítico sin boro obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) que tiene una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,002, una cristalinidad de 77% y una absorción de agua de 12% en peso. La suspensión se agitó durante 10 min. A continuación, la suspensión se calentó a 140°C bajo presión autógena durante 12 h en un autoclave.

El material zeolítico resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120°C durante 10 h.

10 El material zeolítico seco se sometió luego a calcinación. Para la calcinación, el material zeolítico se calentó a 450°C en un lapso de 5,5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. El material calcinado tenía una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,0023:1, una cristalinidad de 87% y una absorción de agua de 9,3% en peso.

Resultados del Ejemplo 2

15 Como en el Ejemplo 1, también el Ejemplo 2 muestra que el proceso de la invención conduce a un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW con una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ que disminuye de 0,06:1 a 0,0021:1 y permite simultáneamente aumentar la cristalinidad desde 74% (o 77% después de la eliminación de boro) hasta 87%.

Además, la absorción de agua del material zeolítico que caracteriza la hidrofobicidad del material zeolítico y, por tanto, un parámetro químico importante del material zeolítico, no cambió significativamente (12% en peso para el material de partida, 9,3% en peso del producto).

Ejemplo 3: Procedimiento de acuerdo con la invención

20 (iii) Tratamiento con un sistema acuoso líquido

25 Se proporcionaron 1600 g de agua desionizada en un recipiente y se añadieron con agitación 80 g del material zeolítico sin boro obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 (ii) que tenía una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,002, una cristalinidad de 77% y una absorción de agua de 12% en peso bajo agitación (200 rpm). La suspensión se agitó durante 10 min. A continuación, la suspensión se calentó a 140°C bajo presión autógena durante 14 h en un autoclave.

El material zeolítico resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120°C durante 10 h.

30 El material zeolítico seco se sometió luego a calcinación. El material zeolítico se calentó a 450°C en un lapso 5,5 h y se calentó a esta temperatura durante 2 h. El material calcinado tenía una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,0008, una cristalinidad de 85% y una absorción de agua de 10,7% en peso.

Resultados del Ejemplo 3

35 Como los Ejemplos 1 y 2, también el Ejemplo 3, llevado a cabo durante 14 h bajo presión autógena, muestra que una combinación de un procedimiento de eliminación del boro usando un sistema disolvente líquido (agua) con un tratamiento con un sistema acuoso líquido (agua) de acuerdo con la invención conduce a un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW con una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ que disminuye de 0,06:1 a 0,0008:1, y permite simultáneamente aumentar la cristalinidad de 74% (o 77% después de la eliminación del boro) a 85%.

Además, la absorción de agua del material zeolítico que caracteriza la hidrofobicidad del material zeolítico y, por lo tanto, un parámetro químico importante del material zeolítico, no cambió significativamente (12% en peso para el material de partida, 10,7% en peso del producto).

40 **Ejemplo comparativo 1:** Tratamiento con vapor

45 Se proporcionó una muestra de lecho superficial de 100 g de material zeolítico sin boro obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 (ii) que tenía una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,0022, una cristalinidad del 77% y una absorción de agua del 12% en peso en un horno mufla y se calentó a 650°C (rampa de temperatura 5 K/min). Para el tratamiento con vapor se utilizó un flujo de gas de 6 L/min (10% de vapor de agua en aire), en donde la dosificación del agua comenzó a una temperatura de 200°C. El tratamiento con vapor se llevó a cabo durante 1 h a 650°C.

El material obtenido tenía una relación molar $B_2O_3:SiO_2$ de 0,0026, una cristalinidad de 74% y una absorción de agua de 9,7% en peso. El área superficial específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 413 m^2/g .

5 De esta manera, el calentamiento con vapor de agua del material zeolítico sin boro de acuerdo con el estado en la técnica anterior llevado a cabo para disminuir la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ conduce a una disminución de la cristalinidad, contrariamente al proceso de la presente invención que permite mantener constante la cristalinidad e incluso incrementar la cristalinidad.

Ejemplo comparativo 2: Tratamiento con vapor

10 Se proporcionó una muestra de lecho superficial de 100 g de material zeolítico sin boro obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 (ii) que tenía una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,0022, una cristalinidad del 77% y una absorción de agua del 12% en peso en un horno mufla y calentado a 850°C (rampa de temperatura 5°C/min). Para el tratamiento con vapor se utilizó un flujo de gas de 6 L/min (10% de vapor de agua en aire), en donde la dosificación de agua comenzó a 200°C. El tratamiento con vapor se llevó a cabo durante 1 hora a 850°C.

15 El material obtenido tenía una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de 0,0027, una cristalinidad de 54% y una absorción de agua de 7,5% en peso. El área superficial específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 397 m^2/g .

20 De este modo, el calentamiento con vapor de agua del material zeolítico sin boro de acuerdo con la técnica anterior llevado a cabo para disminuir la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ conduce a una disminución de la cristalinidad, contrariamente al proceso de la presente invención que permite mantener constante la cristalinidad e incluso incrementar la cristalinidad.

Literatura citada

El documento EP 0 013 433 A1

WO 02/057181 A2

WO 2009/016153 A2

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, comprendiendo el proceso
- 5 (i) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, en el que la estructura de entramado del material zeolítico comprende X_2O_3 y YO_2 , en la que Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente y en la que la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ es mayor a 0,02:1;
- (ii) tratar el material zeolítico proporcionado en (i) con un sistema disolvente líquido obteniendo de este modo un material zeolítico que tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de a lo sumo 0,02:1 y al menos parcialmente separar el material zeolítico del sistema disolvente líquido;
- 10 (iii) tratar el material zeolítico obtenido a partir de (ii) con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8 y una temperatura de al menos 75°C en un sistema cerrado bajo presión autógena,
- en donde el pH del sistema acuoso usado en (iii) se determina utilizando un electrodo de vidrio sensible al pH.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Ti, Sn, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferiblemente Si, y donde X se selecciona del grupo que
- 15 consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente B.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que en (i), al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de la estructura de entramado del material zeolítico consisten en X_2O_3 y YO_2 .
- 20 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en (i) la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ es al menos 0,03:1, preferiblemente en el intervalo de 0,03:1 a 0,07:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,06:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,05:1.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en (i), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se proporciona mediante un procedimiento que comprende
- 25 (a) sintetizar hidrotérmicamente el material zeolítico a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de boro y al menos un compuesto patrón, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ión 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 los mismos, para obtener el material zeolítico en su licor madre;
- (b) separar el material zeolítico de su licor madre.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que (b) comprende secado, preferiblemente secado por aspersión del material zeolítico, en donde durante el secado por aspersión la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 200 a 250°C y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 100 a 175°C.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 5 o 6, en donde después de (b) y antes de (ii), el material zeolítico, opcionalmente después del secado, preferiblemente secado por aspersión, se somete a calcinación.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 550 a 650°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 6 h.
- 40 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en (ii), el sistema 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 los mismos, preferiblemente agua, donde preferiblemente el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo.
- 45 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que en (ii), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C, preferiblemente de 90 a 115°C, más preferiblemente de 95 a 105°C, durante un periodo en el intervalo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 12 h.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que en (ii), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo.
- 5 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en (ii), el material zeolítico separado se somete a secado, preferiblemente el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente de 120°C a 150°C, durante un periodo en el intervalo de 10 a 70 h, preferiblemente de 15 a 25 h.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en (ii), el material zeolítico separado y preferiblemente secado se somete a calcinación, preferiblemente efectuándose la calcinación a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 550 a 650°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 6 h.
- 10 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el material zeolítico obtenido en (ii) tiene una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de a lo sumo 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001: 1 a 0,003.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el material zeolítico obtenido a partir de (ii) está en forma de un polvo, preferiblemente en forma de un polvo de aspersión.
- 15 16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un periodo en el intervalo de 0,5 a 24 h, preferiblemente de 1 a 18 h, más preferiblemente de 8 a 14 h.
- 20 17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido a una temperatura en el intervalo de 75 a 200°C, preferiblemente de 90 a 180°C, más preferiblemente de 100 a 160°C, más preferiblemente de 110 a 160°C.
18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el sistema acuoso líquido usado en (iii) tiene un pH en el intervalo de 6 a 7,5, preferiblemente de 6,5 a 7,5.
- 25 19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que en (iii), la relación en peso del sistema acuoso líquido con relación al material zeolítico está en el intervalo de 35:1 a 5:1, preferiblemente de 30:1 a 10:1, más preferiblemente de 25:1 a 15:1.
20. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que en (iii), el sistema acuoso líquido comprende al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99,9% en peso de agua.
- 30 21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido en un autoclave.
22. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que en (iii), el material zeolítico tratado se somete a secado, preferiblemente el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente de 120°C a 150°C, durante un período en el intervalo de 5 a 70 h, preferiblemente de 10 a 20 h.
- 35 23. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que en (iii), el material zeolítico tratado, preferiblemente después del secado, se somete a calcinación, preferiblemente llevándose a cabo la calcinación a una temperatura en el intervalo de 350 a 600°C, preferiblemente de 400 a 500°C, durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 6 h.
- 40 24. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que ni antes ni durante ni después de (iii), el material zeolítico se somete a un tratamiento con vapor y/o en el que ni durante ni después de (iii), preferiblemente ni antes ni durante ni después de (iii), el material zeolítico se somete a un tratamiento con una solución acuosa que tiene un pH inferior a 5,5 o superior a 8, en el que se determina el pH del sistema acuoso usado en (iii) usando un electrodo de vidrio sensible al pH.
- 45 25. Un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, en el que la estructura de entramado comprende YO_2 y X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Sn, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y X es B, teniendo dicho material zeolítico una relación molar de $X_2O_3:YO_2$ de a lo sumo 0,02:1, una cristalinidad, determinada por análisis XRD, de al menos 75% y una absorción de agua de a lo sumo 11% en peso.

- 5 26. El material zeolítico de la reivindicación 25, en el que la relación molar de $X_2O_3:YO_2$ es de a lo sumo 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1, en donde la cristalinidad del material zeolítico está en el intervalo de 75 a 90%, preferiblemente de 75 a 85%, y en donde la absorción de agua del material zeolítico está en el intervalo de 4 a 11% en peso, preferiblemente de 6 a 10% en peso.
- 10 27. El material zeolítico de la reivindicación 25 o 26, en donde el espectro IR del material zeolítico presenta una primera banda de absorción con un máximo en el intervalo de 3710 a 3750 cm^{-1} y una segunda banda de absorción con un máximo en el intervalo de 3480 a 3540 cm^{-1} en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con relación a la intensidad de la segunda banda de absorción es de al menos 1,0, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 1,3 y en donde el espectro de ^{29}Si -RMN del material zeolítico comprende
- un primer pico a -99,0 ppm +/- 3,0 ppm, preferiblemente +/- 2,5 ppm,
 - un segundo pico a -104,9 ppm +/- 0,9 ppm, preferiblemente +/- 0,5 ppm,
 - un tercer pico a -110,7 ppm +/- 0,7 ppm, preferiblemente +/- 0,4 ppm,
 - un cuarto pico a -112,5 ppm +/- 1,5 ppm, preferiblemente +/- 1,0 ppm,
 - 15 - un quinto pico a -115,1 ppm +/- 0,7 ppm, preferiblemente +/- 0,4 ppm,
 - un sexto pico a -118,9 ppm +/- 0,7 ppm, preferiblemente +/- 0,4 ppm,
- en donde la integral del sexto pico es al menos 5%, preferiblemente al menos 7%, más preferiblemente al menos 9% de la integral total.
- 20 28. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, en donde Y es Si,
29. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28, que está en forma de un polvo, preferiblemente en forma de un polvo en aerosol.
30. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 29, obtenible u obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.
- 25 31. Uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 30 como catalizador, como un precursor del catalizador o como un componente del catalizador.