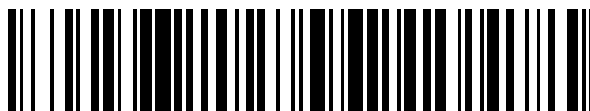


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 843**

51 Int. Cl.:

C07D 309/30 (2006.01)
C07D 313/00 (2006.01)
C07D 313/04 (2006.01)
C07C 51/285 (2006.01)
C07C 45/54 (2006.01)
C07C 57/03 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
C01B 39/12 (2006.01)
C07B 41/12 (2006.01)
C07C 47/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2013 PCT/EP2013/073018**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068134**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2013 E 13788949 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2914584**

54 Título: **Procedimiento de oxidación de compuestos orgánicos de carbonilo**

30 Prioridad:

05.11.2012 EP 12191268

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

14.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAUTRAVERS, NICOLAS;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE y
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 641 843 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de oxidación de compuestos orgánicos de carbonilo

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación de un compuesto orgánico de carbonilo, en particular una oxidación de tipo Baeyer-Villiger de un compuesto orgánico de carbonilo, en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW cuyo material zeolítico tiene un bajo contenido de boro.

Las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos y en particular la reacción de Baeyer-Villiger son de considerable interés para convertir compuestos de carbonilo fácilmente disponibles en productos más complejos y valiosos.

El uso de ácido peroxiacético en la oxidación de Baeyer-Villiger como se describe en Justus Liebigs Ann. Chem. 681 (1965), páginas 28-30 es un método común para la oxidación de cetonas a las respectivas lactonas. Sin embargo, el uso de ácido peroxiacético implica desventajas considerables en relación con aspectos de rentabilidad y seguridad, en particular en los procesos a escala industrial.

En Nature 412 (2001), páginas 423-425, y en Journal of Catalysis 234 (2005), páginas 96 a 100, se describe una zeolita beta que contiene estaño para su uso en la reacción de Baeyer-Villiger. Además, en Journal of Catalysis 234 (2005), páginas 96-100, se describe una reacción de Baeyer-Villiger en la que se utiliza citral como material de partida. Los experimentos llevados a cabo con respecto a esta reacción muestran que mediante el uso de la zeolita beta que contiene estaño se consigue una selectividad a melonal de como máximo el 20 %. En general, los materiales de zeolita beta que contienen estaño son comparativamente difíciles de preparar, lo que hace que este proceso de la técnica anterior resulte desventajoso puesto que la síntesis del catalizador, descrita en los documentos US 5.968.473 y US 6.306.364, es técnicamente difícil de escalar debido al bajo rendimiento, altos tiempos de síntesis de más de 15 días, el uso de HF y compuestos precursores de Sn clorados.

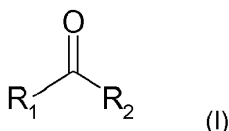
Los documentos WO 03/074422 A1 y US 7.326.401 B₂ describen un proceso para sintetizar un material de zeolita que tiene estructura MWW. En la descripción se menciona un MWW que contiene estaño con una carga de estaño muy alta de aproximadamente el 4,7 % en peso. Esta MWW que contiene estaño se prepara a partir de un precursor de zeolita que contiene boro (B-MWW) que se desbora por tratamiento con ácido antes de introducir el Sn.

El documento WO 01/81291 A2 describe un procedimiento de oxidación de cetonas a ésteres en el que el proceso implica poner en contacto una cetona con peróxido de hidrógeno y un catalizador en condiciones de oxidación. Además, allí se describe que el catalizador es un tamiz molecular que tiene el patrón característico de difracción de rayos X de la zeolita beta y que tiene la fórmula empírica: (M_wS_nxTiySi_{1-xy-z}Gez) O₂, en la que M es un metal trivalente tal como aluminio o boro.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar un procedimiento de oxidación de un compuesto orgánico de carbonilo, en particular una oxidación de tipo Baeyer-Villiger, que no presente los inconvenientes de los métodos de acuerdo con la técnica anterior y en la que un se consigue una alta conversión del material de partida, así como una alta selectividad para el producto de oxidación.

Sorprendentemente, se ha comprobado que mediante un procedimiento de oxidación de un compuesto orgánico de carbonilo en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW y un bajo contenido de boro, preferentemente también un bajo contenido de estaño, se consiguió una alta conversión del material de partida y al mismo tiempo también una alta selectividad del producto de oxidación con respecto al material de partida respectivo.

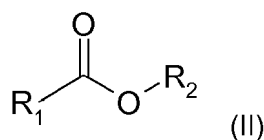
Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación de un compuesto orgánico de carbonilo de fórmula (I)



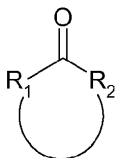
en la que R₁ y R₂ son, independientemente el uno del otro, un resto alquilo lineal o ramificado, un resto alqueno lineal o ramificado, un resto arilo o heteroarilo o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R₁ y R₂ no sean simultáneamente un átomo de hidrógeno,

dicho proceso que comprende

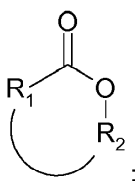
(i) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I), opcionalmente en presencia de un disolvente, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, para obtener un compuesto de fórmula (II)



en la que, si ni R_1 ni R_2 es un átomo de hidrógeno, R_1 y R_2 pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo y el compuesto de fórmula (I) es



5 y el compuesto de fórmula (II) es



en el que la estructura de armazón del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW comprende SiO_2 y B_2O_3 y la relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 es como mucho de 0,0025:1.

10 Preferentemente, R_1 y R_2 son, independientemente el uno del otro, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto alquenilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno. Preferentemente, si ni R_1 ni R_2 es un átomo de hidrógeno, R_1 y R_2 pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

15 Generalmente, no existen restricciones específicas en cuanto a la naturaleza química de los restos R_1 y R_2 , siempre que el compuesto de fórmula (I) se pueda oxidar para obtener el compuesto de fórmula (II). Preferentemente, como se ha mencionado anteriormente, R_1 y R_2 son, independientemente el uno del otro, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto alquenilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R_1 y R_2 no sean simultáneamente un átomo de hidrógeno.

20 Preferentemente, el resto alquilo lineal o ramificado tiene de 1 a 18, más preferentemente de 1 a 14, más preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 11, más preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 9 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono tales como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

25 Preferentemente, el resto alquenilo lineal o ramificado tiene de 2 a 18, más preferentemente de 2 a 14, más preferentemente de 2 a 12, más preferentemente de 2 a 11, más preferentemente de 2 a 10, más preferentemente de 2 a 9 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono tales como 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

30 Preferentemente, el resto arilo o heteroarilo tiene de 4 a 18, más preferentemente de 4 a 14, más preferentemente de 4 a 12, más preferentemente de 4 a 11, más preferentemente de 4 a 10, más preferentemente de 4 a 9 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono tales como 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

Como se ha mencionado anteriormente, R_1 y R_2 son independientemente el uno del otro un resto alquilo lineal o ramificado, un resto alquenilo lineal o ramificado, un resto arilo o heteroarilo, o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R_1 y R_2 no sean simultáneamente un átomo de hidrógeno.

35 Por lo tanto, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alquilo lineal o ramificado y un resto R_2 que es hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alquenilo lineal o ramificado y un resto R_2 que es hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto arilo o heteroarilo y un resto R_2 que es hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_2 que es un resto alquilo lineal o ramificado y un resto R_1 que es hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_2 que es un resto alquenilo lineal o ramificado y un resto R_1 que es hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_2 que es un resto arilo o heteroarilo y un resto R_1 que es hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alquilo lineal o ramificado y un resto R_2 que es un resto alquilo lineal o ramificado. Además, el

5 compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alqueno lineal o ramificado y un resto R_2 que es un resto alqueno lineal o ramificado. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto arilo o heteroarilo y un resto R_2 que es un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alquilo lineal o ramificado y un resto R_2 que es un resto alqueno lineal o ramificado. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alquilo lineal o ramificado y un resto R_2 que es un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_1 que es un resto alqueno lineal o ramificado y un resto R_2 que es un resto alquilo lineal o ramificado y un resto R_1 que es un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R_2 que es un resto alqueno lineal o ramificado y un resto R_1 que es un resto arilo o heteroarilo. Además, es concebible que el compuesto de fórmula (I) pueda ser una mezcla de dos o más de estos compuestos.

15 Además, si ni R_1 ni R_2 es un átomo de hidrógeno, R_1 y R_2 pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo de acuerdo con la fórmula (I), un anillo que tiene preferentemente de 4 a 20 átomos de carbono. El término "un anillo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono" tal como se utiliza en el contexto de la presente invención se refiere a un anillo con una longitud de cadena de átomos de carbono de 4 a 20 átomos de carbono.

Preferentemente, el anillo tiene de 4 a 18, más preferentemente de 4 a 16, más preferentemente de 4 a 14, más preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono tales como 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, o 12 átomos de carbono.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto de fórmula (I) contiene al menos un doble enlace C-C. Este al menos un doble enlace C-C puede estar situado en cualquier parte de los restos R_1 y/o R_2 o en el anillo formado junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo de acuerdo con la fórmula (I). Por ejemplo, dependiendo del tamaño de R_1 y/o R_2 o en el anillo formado junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo de acuerdo con la fórmula (I), el compuesto de fórmula (I) puede comprender 1, 2, 3 o más dobles enlaces C-C.

25 Sorprendentemente, se ha comprobado que incluso si el compuesto de fórmula (I) contiene un doble enlace C-C en posición alfa al grupo carbonilo de acuerdo con la fórmula (I), es decir, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto alfa,beta-insaturado, se someten a la reacción de acuerdo con la etapa (i) del presente documento, se consigue una alta selectividad del producto, así como una alta conversión del material de partida. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que el compuesto de fórmula (I) contiene un doble enlace C-C en posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Además del doble enlace C-C en posición alfa con respecto al grupo carbonilo de acuerdo con la fórmula (I), el compuesto de fórmula (I) puede comprender 1, 2 o más dobles enlaces C-C adicionales.

Material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

35 Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador usado en (i) comprende un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW. Con respecto al catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, generalmente, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona el material zeolítico que contiene estaño, con la condición de que la estructura de armazón sea una estructura de armazón de tipo MWW, la estructura de armazón comprende SiO_2 y B_2O_3 y la relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 ($\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) es como mucho de 0,0025:1.

40 Preferentemente, al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 y opcionalmente Sn. En particular, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW usada en (i) está libre de aluminio que, en el contexto de la presente invención, se refiere a un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que puede contener aluminio solo en trazas como impurezas.

45 Preferentemente, la relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 ($\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) se encuentra en el intervalo de 0,0005:1 a 0,0025:1, más preferentemente de 0,0005:1 a 0,0020:1, más preferentemente de 0,0005 a 0,0015.

50 Con respecto al contenido en estaño del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, no existen restricciones específicas. Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 4,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 2,5 % en peso. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, del 0,1 al 1,0 % en peso, del 0,1 al 0,9 % en peso, del 0,1 al 0,8 % en peso, del 0,1 al 0,7 % en peso, del 0,1 al 0,6 % en peso, o del 0,1 al 0,5 % en peso, calculado como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

Por lo tanto, los materiales zeolíticos que contienen estaño preferidos que tienen una estructura de armazón de tipo MWW de acuerdo con la presente invención tienen una estructura de armazón de la cual al menos el 99 % en peso,

más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % consiste en B_2O_3 y SiO_2 y opcionalmente Sn, una relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 en el intervalo de 0,0005:1 a 0,0025:1, preferentemente de 0,0005:1 a 0,0020:1, y un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 2,5 % en peso, calculado como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

Los materiales zeolíticos que contienen estaño adicionales preferidos que tienen una estructura de armazón de tipo MWW de acuerdo con la presente invención tienen una estructura de armazón de la cual al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso consiste en B_2O_3 y SiO_2 y opcionalmente Sn, una relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 en el intervalo de 0,0005:1 a 0,0025:1, preferentemente de 0,0005:1 a 0,0020:1, y un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 1,0 % en peso, calculado como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

Los materiales zeolíticos que contienen estaño adicionales preferidos que tienen una estructura de armazón de tipo MWW de acuerdo con la presente invención tienen una estructura de armazón de la cual al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso consiste en B_2O_3 y SiO_2 y opcionalmente Sn, una relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 en el intervalo de 0,0005:1 a 0,0025:1, preferentemente de 0,0005:1 a 0,0020:1, y un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso, calculado como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW usada en (i) se prepara de acuerdo con un proceso como se describe en detalle a continuación.

Proceso preferido para producir el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW

Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se proporciona mediante un proceso que comprende

(a) proporcionar un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de armazón de MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 (B-MWW);

(b) desboronar el B-MWW tratando el B-MWW proporcionado en (a) con un sistema disolvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

(c) incorporar Sn en el B-MWW desboronado obtenido de (b) mediante un proceso que comprende

(c.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el B-MWW desboronado obtenido de (b), un compuesto molde de MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, 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 los mismos, y una fuente de estaño, en la que en la mezcla de síntesis, la relación molar de Sn, calculada como SnO_2 , relativa a Si, calculada como SiO_2 y contenida en el B-MWW desboronado, se encuentra en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1;

(c.2) síntesis hidrotérmica de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis obtenida de (c.1) obteniendo de este modo un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW en su líquido madre;

(c.3) separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (c.2) de su líquido madre;

4. (d) tratar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (c) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5 obteniendo de este modo el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW y separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de la solución acuosa.

Etapa (a)

Generalmente, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona el B-MWW en (a). Por ejemplo, puede ser concebible comprar un material zeolítico adecuado que contenga boro disponible en el mercado que tenga una estructura de armazón de MWW. Además, por ejemplo, se puede emplear cualquier proceso concebible para sintetizar dicha zeolita para proporcionar el material zeolítico. Preferentemente, el material zeolítico se proporciona en (a) mediante un proceso que incluye la síntesis hidrotérmica del material zeolítico a partir de fuentes adecuadas de B_2O_3 y SiO_2 en presencia de un compuesto molde adecuado, también denominado agente director de la estructura.

Preferentemente, el B-MWW se proporciona en (a) mediante un proceso que comprende

- 5 (a.1) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW a partir de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente de silicio, preferentemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente de boro, preferentemente ácido bórico y un compuesto molde de MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)-butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de trimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, para obtener el precursor de B-MWW en su líquido madre;
- 10 (a.2) separar el precursor de B-MWW de su líquido madre, preferentemente que comprende el secado del B-MWW, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 °C a 140 °C,
- en el que en la mezcla de síntesis en (a.1),
- la relación molar de B, calculada como B₂O₃ y contenida en la fuente de boro, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en la fuente de Si, preferentemente se encuentra en el intervalo 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;
- 15 la relación molar del compuesto molde de MWW, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en la fuente de Si, preferentemente se encuentra en el intervalo 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 H₂O con respecto al Si, calculada como SiO₂ y contenida en la fuente de Si, preferentemente se encuentra en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferentemente de 13:1 a 18:1, más preferentemente de 14:1 a 16:1.
- 20 En lo que respecta a la fuente de silicio utilizada en (a.1), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la fuente de silicio es una sílice de pirólisis o una sílice coloidal tal como sílice coloidal estabilizada con amoníaco, siendo especialmente preferida la sílice coloidal estabilizada con amoníaco.
- En lo que respecta a la fuente de boro utilizada en (a.1), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la fuente de boro es ácido bórico, un borato, en particular un borato soluble en agua, un haluro de boro, óxido de boro (B₂O₃), siendo especialmente preferido el ácido bórico.
- 25 En lo que respecta a las cantidades de la fuente de silicio y la fuente de boro en (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferentemente, la relación molar de B, calculada como B₂O₃ y contenida en la fuente de boro, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en la fuente de Si, es de al menos 0,4:1, más preferentemente en el intervalo de 0,4:1 a 1:1, más preferentemente de 0,4:1 a 0,8:1, más preferentemente 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.
- 30 En lo que respecta al compuesto molde de MWW en (a.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferentemente, el compuesto molde de MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ion de 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 los mismos. Más preferentemente, el compuesto molde de MWW es piperidina.
- 35 En lo que se refiere a las cantidades de la fuente de silicio y del compuesto molde de MWW en (a.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferentemente, en (a), la relación molar del compuesto molde de MWW, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en la fuente de Si, se encuentra en el intervalo 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.
- 40 En lo que respecta a las cantidades de la fuente de silicio y agua en (a.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferentemente, en (a), la relación molar de H₂O con respecto al Si calculada como SiO₂ y contenida en la fuente de Si, se encuentra en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferentemente de 13:1 a 18:1, más preferentemente de 14:1 a 16:1.
- 45 Según (a), la mezcla de síntesis acuosa preferentemente se somete a una síntesis hidrotérmica bajo presión autógena, en la que el precursor de B-MWW se cristaliza durante la síntesis hidrotérmica. Para fines de cristalización, es concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado tal como un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MWW. Preferentemente, el tiempo de cristalización se encuentra en el intervalo de 3 a 8 días, más preferentemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las velocidades de agitación se pueden seleccionar adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, de la cantidad de materiales de partida empleados, de la temperatura deseada y similares. Por ejemplo, la velocidad de agitación se encuentra en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), tal como de 70 a 250 r.p.m. o de 90 a 120 r.p.m.
- 50 La temperatura aplicada durante la síntesis hidrotérmica preferentemente se encuentra en el intervalo de 160 a

200 °C, más preferentemente de 160 a 190 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C.

Después de la síntesis hidrotérmica, el precursor de B-MWW obtenido se separa preferentemente de su líquido madre según (a.2). Son posibles todos los métodos concebibles para separar un precursor de B-MWW de su líquido 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. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos.

Preferentemente, el precursor de B-MWW se separa de su líquido madre por filtración, y el material así obtenido, por ejemplo en forma de torta de filtración, preferentemente se somete a un lavado con al menos un agente de lavado adecuado, preferentemente para lavar 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. Posteriormente, la torta de filtración se suspende preferentemente en un líquido adecuado, preferentemente agua, para permitir el secado por pulverización preferido o la ultrafiltración. El contenido de sólidos de dicha suspensión se puede seleccionar adecuadamente para satisfacer los requisitos del secado por pulverización preferido o de la ultrafiltración. También es concebible separar el precursor de B-MWW directamente de su líquido madre mediante secado por pulverización o granulación por pulverización, preferentemente secado por pulverización. En este caso, es posible aumentar adecuadamente el contenido de precursor de B-MWW del líquido madre antes de la separación por concentración de la suspensión. La concentración se puede conseguir, por ejemplo, mediante una evaporación adecuada. Si el secado se realiza mediante secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado preferentemente se encuentra en el intervalo de 200 a 250 °C, más preferentemente de 220 a 250 °C, y la temperatura de salida del gas de secado preferentemente se encuentra en el intervalo de 100 a 175 °C, más preferentemente de 120 a 150 °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 1000 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 800 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 500 microSiemens/cm.

Después de la separación del precursor de B-MWW de la suspensión, preferentemente por filtración, y preferentemente después del lavado, el precursor de B-MWW lavado se somete opcionalmente a pre-secado, por ejemplo sometiéndolo a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido, o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h. Posteriormente, la torta de filtración opcionalmente pre-secada preferentemente se seca, ya sea mediante secado por pulverización preferido como se ha descrito anteriormente o por secado convencional. Preferentemente, el secado se lleva a cabo en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido.

El secado convencional se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un horno de secado adecuado, preferentemente durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h.

Después del secado preferido, el B-MWW se somete a calcinación para obtener el material zeolítico B-MWW. Durante la calcinación, el compuesto molde de MWW preferentemente se elimina al menos parcialmente, más preferentemente en esencia se elimina completamente de la estructura de armazón. Las temperaturas de calcinación preferidas se encuentran en el intervalo de 400 a 700 °C, más preferentemente de 500 a 675 °C, más preferentemente de 550 a 650 °C. Las atmósferas preferidas en las que se lleva a cabo la calcinación incluyen nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido. Los tiempos de calcinación preferidos se encuentran en el intervalo de 0,5 a 12 h, más preferentemente de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h.

Generalmente, la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (a) comprende B_2O_3 y SiO_2 . Preferentemente, las fuentes adecuadas de B_2O_3 y SiO_2 como se ha descrito anteriormente se emplean en una cantidad y se someten a condiciones de síntesis hidrotérmica de modo que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso tal 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 al menos el 99,9 % en peso de la estructura de armazón del B-MWW proporcionado en (i) consiste en B_2O_3 y SiO_2 . En particular, el B-MWW proporcionado en (i) está libre de aluminio que, en el contexto de la presente invención, se refiere a un B-MWW que puede contener aluminio solo en trazas como impureza.

Generalmente, la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de la estructura de armazón del B-MWW no está restringida específicamente. Preferentemente, la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ del B-MWW es de al menos 0,03:1, más preferentemente en el intervalo de 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. Así, las relaciones molares preferidas imaginables de $B_2O_3:SiO_2$ se encuentran en el intervalo 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 0,05:1 a 0,07:1 o de 0,05:1 a 0,06:1 o de 0,06:1 a 0,07:1.

Etapa (b)

De acuerdo con la presente invención, el B-MWW, en especial preferentemente el B-MWW separado, secado, preferentemente secado por pulverización y calcinado proporcionado en (a), preferentemente se somete a la desboronación en (b) mediante un tratamiento con un disolvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8.

Generalmente, no existen restricciones específicas sobre la naturaleza química del sistema disolvente líquido usado en (b). Preferentemente, el sistema disolvente líquido usado en (b) 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 los alcoholes 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 hidroxilo, más preferentemente de 2 a 4 grupos hidroxilo, preferentemente 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 y 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 disolvente líquido usado en (b) consiste en agua.

Además, se prefiere especialmente que el sistema disolvente líquido no contenga un ácido inorgánico o un ácido orgánico, o una sal del mismo, el ácido que se selecciona 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 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, preferentemente agua, y en el que el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, el ácido que se selecciona 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, 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, preferentemente agua, en el que el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

En cuanto a la cantidad de B-MWW que se emplea en (b) con respecto a la cantidad de sistema disolvente líquido, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la relación en peso del sistema disolvente líquido con respecto a B-MWW se encuentra en el intervalo de 40:1 a 5:1, más preferentemente de 30:1 a 7:1, más preferentemente de 20:1 a 10:1.

Las condiciones de tratamiento según (b) no están restringidas específicamente, con la condición de que el sistema disolvente descrito anteriormente esté en su estado líquido. En particular, con respecto a las temperaturas preferidas descritas más adelante, el experto 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. Preferentemente, en (ii), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C, más preferentemente de 90 a 115 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C.

Con respecto a la duración del tratamiento según (b), no existen restricciones específicas. El tiempo mencionado anteriormente debe entenderse como el tiempo durante el cual el sistema disolvente líquido se mantiene bajo la temperatura de tratamiento descrita anteriormente. Preferentemente, en (b), el tratamiento se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 6 a 20 h, más preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de 8 a 12 h.

En cuanto al tipo de recipiente en el que se realiza el tratamiento en (b), no existen restricciones particulares. Preferentemente, el recipiente se selecciona adecuadamente para permitir tratar el material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente, temperaturas a las que el sistema disolvente está en su estado líquido. Por lo tanto, en lo que se refiere a temperaturas más altas, en (b), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

Además, de acuerdo con una realización preferida alternativa de la presente invención, en (b), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto a reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, usado para el tratamiento según (b) preferentemente está equipado con un condensador de reflujo.

Durante el tratamiento en (b), la temperatura del sistema disolvente líquido se mantiene esencialmente constante o se modifica, efectuándose el tratamiento con el sistema disolvente líquido a dos o más temperaturas diferentes. Más preferentemente, la temperatura se mantiene esencialmente constante dentro de los intervalos definidos anteriormente.

Durante el tratamiento según (b), además se prefiere agitar adecuadamente el sistema disolvente líquido. Durante (ii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se modifica, efectuándose el tratamiento con el sistema disolvente líquido según (b) a dos o más velocidades de agitación diferentes. Lo más preferentemente, el B-MWW se suspende en el sistema disolvente líquido a una primera velocidad de agitación y durante el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente, se modifica la velocidad de agitación, preferentemente se aumenta. Las velocidades de agitación se pueden elegir adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema disolvente líquido, de la cantidad de B-MWW empleada, de la temperatura deseada y similares. Preferentemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del B-MWW a las temperaturas descritas anteriormente se encuentra en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferentemente de 150 a

270 r.p.m., más preferentemente de 240 a 260 r.p.m.

De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, el tratamiento según (b) se puede llevar 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 según (b) se somete a secado, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 200 °C, más preferentemente de 100 a 150 °C, y el material secado de este modo se somete a un tratamiento adicional según (b). En cuanto a las etapas de tratamiento individuales según (b) 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 condiciones de tratamiento o condiciones de tratamiento diferentes. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente y al material zeolítico obtenible u obtenido a partir del mismo, en el que el tratamiento según (b) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, en el que entre al menos 2 etapas de tratamiento, el material zeolítico se seca, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C. Las atmósferas de secado adecuadas incluyen nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido.

Después del tratamiento según (b), el B-MWW desboronado obtenido se separa adecuadamente de la suspensión. Son concebibles todos los métodos para separar el B-MWW desboronado de la respectiva suspensión. Estos métodos incluyen métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el B-MWW desboronado se separa preferentemente de la suspensión por filtración. Preferentemente, se obtiene una torta de filtración que preferentemente se somete a un lavado, preferentemente con agua. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1000 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 750 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 500 microSiemens/cm

En general, el proceso de la presente invención puede comprender opcionalmente etapas adicionales para el tratamiento y/o la transformación física y/o química adicional del B-MWW desboronado obtenido en (b). El material zeolítico obtenido se puede someter por ejemplo a cualquier secuencia de procesos de aislamiento y/o lavado, en el que el material zeolítico preferentemente se somete a al menos un aislamiento y al menos un proceso de lavado.

Después de la separación del B-MWW desboronado de la suspensión, que preferentemente se consigue por filtración, y después del lavado, la torta de filtración lavada que contiene el B-MWW desboronado 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, preferentemente una corriente de nitrógeno. De este modo, de acuerdo con una realización preferida particular de la presente invención, (b) comprende secar el B-MWW desboronado, preferentemente el secado que se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C. En cuanto a la duración del secado, no existen restricciones específicas. Preferentemente, el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 30 h, más preferentemente de 14 a 18 h. Si el secado se lleva a cabo por pulverización, es concebible someter el sistema disolvente líquido que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por pulverización. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a secado por pulverización, opcionalmente después de una resuspensión adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente pre-secado.

Opcionalmente, la etapa (b) comprende la calcinación de B-MWW desboronado separado y preferentemente seco, en el que la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 600 a 700 °C. Las atmósferas preferidas en las que se lleva a cabo la calcinación incluyen nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido. Los tiempos de calcinación preferidos se encuentran en el intervalo de 0,5 a 12 h, más preferentemente de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h.

El tratamiento según (b) con el sistema disolvente líquido reduce la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ del armazón del material zeolítico. Preferentemente, se obtiene un B-MWW desboronado de (b) que tiene una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de como máximo 0,0025:1, preferentemente en el intervalo de 0,0005:1 a 0,0025:1, más preferentemente de 0,0005:1 a 0,0020:1.

De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el material zeolítico obtenido de (b) está en forma de polvo, preferentemente en forma de polvo en aerosol en el que el polvo en aerosol se puede producir mediante secado por pulverización en (a) y/o secado por pulverización en (b), como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, el secado por pulverización se lleva a cabo en (a), y el secado por pulverización no se lleva a cabo en (b).

Etapa (c)

El B-MWW separado y preferentemente seco, y opcionalmente calcinado, obtenido de (b) adicionalmente se somete a la etapa (c) en la que se introduce el estaño en el material para obtener un material zeolítico que contiene estaño. En particular, en (c), el estaño se introduce en el B-MWW desboronado obtenido de (b) mediante un proceso que comprende

(c.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el B-MWW desboronado obtenido de (b), un compuesto molde de MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilénimina, ion de 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 los mismos, y una fuente de estaño, en la que en la mezcla de síntesis, la relación molar de Sn, calculada como SnO₂, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el B-MWW desboronado, preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1;

(c.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis obtenida de (c.1) obteniendo de este modo un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW en su líquido madre;

(c.3) separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (c.2) a partir de su líquido madre.

En lo que respecta al compuesto molde de MWW en (c.1), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el B-MWW que contiene estaño. Preferentemente, el compuesto molde de MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilénimina, ion de 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 los mismos. Más preferentemente, el compuesto molde de MWW es piperidina.

En cuanto a la fuente de estaño utilizada en (c.1), no existen restricciones específicas siempre que se introduzca Sn en el B-MWW desboronado. Preferentemente, la fuente de estaño se selecciona del grupo que consiste en sales de Sn (IV), sales de Sn (II) y una mezcla de dos o más de las mismas, más preferentemente del grupo que consiste en SnCl₄, acetato de Sn (IV), terc-butóxido de Sn (IV), SnBr₄, SnF₄, dicloruro de bisacetilacetato de Sn (IV); bisacetilacetato de Sn (IV), acetato de Sn (II), acetilacetato de Sn (II), citrato de Sn (II), SnCl₂, SnF₂, SnI₂, SnSO₄ y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferentemente, la fuente de estaño es terc-butóxido de Sn (IV) o acetato de Sn (II).

Preferentemente, la relación molar de Sn, calculada como SnO₂, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el B-MWW desboronado, en la mezcla de síntesis en (c.1) se encuentra en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,040:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,03:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,020:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,015, más preferentemente de 0,001 a 0,010.

Con respecto a la relación molar del compuesto molde de MWW respecto al Si contenida en el B-MWW desboronado en la mezcla de síntesis en (c.1), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la relación molar del compuesto molde de MWW con respecto al Si, calculada como SiO₂ y contenida en el B-MWW desboronado, se encuentra en el intervalo de 1,0:1 a 2,0:1, más preferentemente de 1,2:1 a 1,8:1, más preferentemente de 1,4:1 a 1,6:1.

Con respecto a la relación molar de H₂O con respecto al Si contenida en el B-MWW desboronado en la mezcla de síntesis en (c.1), la relación molar de H₂O con respecto al Si, calculada como SiO₂ y contenida en el B-MWW desboronado, existen restricciones. Preferentemente, la relación molar de H₂O con respecto al Si, calculada como SiO₂ y contenida en el B-MWW desboronado, se encuentra en el intervalo de 10:1 a 20:1, más preferentemente de 12:1 a 18:1, más preferentemente de 14:1 a 16:1.

La mezcla de síntesis obtenida en (c.1) se somete a síntesis hidrotérmica de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW. Puede ser concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado en la etapa (c.2) para obtener el material zeolítico que contiene estaño contenido en su líquido madre. Por ejemplo, un material de siembra concebible es un material zeolítico que tiene una estructura de armazón de MWW. Preferentemente, la síntesis hidrotérmica según (c.2) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250 °C, más preferentemente de 120 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C. Además, la síntesis hidrotérmica según (c.2) se lleva a cabo preferentemente durante un periodo en el intervalo de 20 a 200 h, más preferentemente de 60 a 160 h, más preferentemente de 110 a 125 h.

Durante la síntesis hidrotérmica según (c.2), se prefiere agitar adecuadamente la mezcla de síntesis en la que la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se modifica. La velocidad de agitación se puede seleccionar adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, de la cantidad de material zeolítico empleado, de la temperatura deseada y similares. Preferentemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente preferentemente se encuentra en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferentemente de 70 a 150 r.p.m., más preferentemente de 90 a 120 r.p.m.

Después de la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico que contiene estaño obtenido que tiene una estructura de armazón de tipo MWW se separa adecuadamente del líquido madre en la etapa (c.3). Se pueden concebir todos los métodos para separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de su

líquido 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. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se separa preferentemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtración que preferentemente se somete a un lavado, preferentemente con agua.

Antes de separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de su líquido madre, es posible aumentar el material zeolítico que contiene estaño con un contenido de estructura de armazón de tipo MWW del líquido 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 inferior a 1000 microSiemens/cm, más preferentemente inferior a 750 microSiemens/cm, más preferentemente inferior a 500 microSiemens/cm.

Después de la separación del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de su líquido madre, que se consigue preferentemente por filtración y después lavado, la torta de filtración lavada que contiene el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW opcionalmente se somete a pre-secado, por ejemplo sometiendo la torta de filtración a una corriente de gas adecuada, preferentemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h.

Preferentemente, la etapa (c.3) comprende el secado del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C. Con respecto a la duración del secado del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, no existen restricciones específicas. Preferentemente, el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 30 h, más preferentemente de 6 a 24 h, más preferentemente de 14 a 18 h.

Aunque generalmente es posible someter el material zeolítico separado y preferentemente secado que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW a calcinación, de acuerdo con la presente invención se prefiere especialmente no someter el material zeolítico que contiene estaño separado y preferentemente secado que tiene una estructura de armazón de tipo MWW en (c.3) antes de (d). En este contexto, el término calcinación se refiere a un calentamiento del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW a una temperatura por encima de 450 °C. De este modo, de acuerdo con una realización particular de la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño separado y preferentemente secado que tiene una estructura de armazón de tipo MWW obtenida en (c.3) no se somete a calcinación antes de (d).

Etapa (d)

De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño separado y preferentemente secado que tiene una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (c) se somete a la etapa (d) en la que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se trata con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5 obteniendo de este modo el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW y opcionalmente separando el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de la solución acuosa.

Preferentemente, en (d), el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (c) se trata con una solución acuosa que comprende un ácido orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o 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 los mismos, el ácido inorgánico es más preferentemente ácido nítrico. Preferentemente, en (d), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, más preferentemente de 0 a 3, más preferentemente de 0 a 2. Los valores de pH se entienden que se determinan con un electrodo de vidrio sensible al pH.

Con respecto a la temperatura del tratamiento con la solución acuosa según (d), no existen restricciones específicas. Preferentemente, en (d), el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175 °C, más preferentemente de 70 a 125 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C. Preferentemente, en (iv), el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se trata con la solución acuosa durante un periodo en el intervalo de 1 a 40 h, más preferentemente de 12 a 24 h, más preferentemente de 18 a 22 h.

En cuanto a la relación en peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con respecto a la solución acuosa, no existen restricciones específicas. Preferentemente, en (d), la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se encuentra en el intervalo de 10:1 a 50:1, preferentemente de 20:1 a 40:1, más preferentemente de 25:1 a 35:1.

En lo que respecta al tipo de recipiente en el que se efectúa el calentamiento en (d), no existen restricciones

particulares. Preferentemente, el recipiente se selecciona adecuadamente para permitir tratar el material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente, a las temperaturas en las que el sistema disolvente está en su estado líquido. Por lo tanto, en cuanto a las temperaturas más altas, en (d), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

- 5 Además, de acuerdo con una realización preferida alternativa de la presente invención, en (d), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, usado para el tratamiento según (d) preferentemente está equipado con un condensador de reflujo.

10 Durante el tratamiento según (d), se prefiere agitar adecuadamente la solución acuosa que contiene el material zeolítico. Durante (d), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se modifica. La velocidad de agitación se puede seleccionar adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la solución acuosa, de la cantidad de material zeolítico empleado, de la temperatura deseada y similares. Preferentemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW a las temperaturas descritas anteriormente se encuentra en el intervalo 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.

15 El tratamiento según (d) comprende preferentemente separar adecuadamente el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de la solución acuosa. Son concebibles todos los métodos de separación del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de la solución acuosa. 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. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que
20 contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se separa preferentemente de la solución acuosa por filtración para obtener una torta de filtración que preferentemente se somete a un lavado, preferentemente con agua.

Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga un pH de 7, en el que debe entenderse que el pH se determina usando un electrodo de vidrio sensible al pH.

25 Preferentemente, (d) comprende el secado del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 130 °C. Con respecto a la duración del secado del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, no existen restricciones específicas. Preferentemente, el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 h, más preferentemente de
30 4 a 16 h, más preferentemente de 8 a 12 h.

Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño separado y preferentemente secado que tiene una estructura de armazón de tipo MWW adicionalmente se somete a calcinación en (d), en el que la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 450 a 700 °C, más preferentemente de 500 a 600 °C. En cuanto a la duración de la calcinación, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la calcinación se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 h, más
35 preferentemente de 8 a 12 h.

Como se ha mencionado anteriormente, a partir de (d) se obtiene un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con un contenido en estaño, preferentemente en el intervalo del 0,1 al 4,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 2,5 % en peso. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, del 0,1 al 1,0 % en peso, del 0,1 al 0,9 % en peso, del 0,1 al 0,8 % en peso, del 0,1 al 0,7 % en peso, del 0,1 al 0,6 % en peso, o del 0,1 al 0,5 % en peso, calculado como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

40 Preferentemente, se prepara un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de acuerdo con el proceso preferido como se ha descrito anteriormente que tiene un contenido de estaño de como máximo el 2,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,05 al 2,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,9 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,7 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,7 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,7 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,7 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,4 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,3 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,2 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso. Los intervalos preferidos imaginables son del 0,15 al 0,9 % en peso o del 0,2 al 0,8 % en peso o del 0,25 al 0,7 % en peso o del 0,3 al 0,6 % en peso o del 0,35 al 0,5 % en peso.

45 Sorprendentemente, se ha comprobado que el proceso preferido de acuerdo con la invención que comprende la incorporación de Sn en un B-MWW desboronado, en el que la cantidad de Sn se selecciona de tal manera que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenida de (iv) tiene un contenido de Sn de como máximo el 2 % en peso, da lugar a un nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW. En comparación con el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de MWW convencional, el nuevo material se caracteriza porque presenta una mayor distancia entre capas entre las capas individuales del material zeolítico. Una característica específica del nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW es un pico adicional en el patrón
55

de difracción de XRD en un ángulo de difracción de 2 theta de $(6,6 \pm 0,1)^\circ$.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se prefiere que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se caracterice por tener un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico a un ángulo de difracción 2 theta de $(6,6 \pm 0,1)^\circ$, que tiene preferentemente un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico a un ángulo de difracción 2 theta de $(6,6 \pm 0,1)^\circ$, un pico a un ángulo de difracción 2 theta de $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ y un pico a un ángulo de difracción 2 theta de $(7,9 \pm 0,1)^\circ$, más preferentemente un patrón de difracción de rayos X que comprende picos a ángulos de difracción 2 theta de $(6,6 \pm 0,1)^\circ$, $(7,1 \pm 0,1)^\circ$, $(7,9 \pm 0,1)^\circ$, $(9,6 \pm 0,1)^\circ$, $(20,7 \pm 0,1)^\circ$, $(20,7 \pm 0,1)^\circ$, $(14,8 \pm 0,1)^\circ$, $(14,7 \pm 0,1)^\circ$, $(22,9 \pm 0,1)^\circ$, $(22,9 \pm 0,1)^\circ$, $(26,1 \pm 0,1)^\circ$, $(26,9 \pm 0,1)^\circ$, $(26,9 \pm 0,1)^\circ$, $(26,9 \pm 0,1)^\circ$, $(28,6 \pm 0,1)^\circ$ y $(29,1 \pm 0,1)^\circ$. Este aumento de la distancia entre capas se refleja adicionalmente en el parámetro c, determinado mediante XRD, que para el nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW es de $(27,1 \pm 0,2)$ Angstrom. En comparación con los materiales zeolíticos convencionales que contienen estaño con una estructura de armazón de MWW, se incrementa el parámetro c del nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

Preferentemente, al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la estructura de armazón del nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW consiste en SiO_2 y B_2O_3 y opcionalmente Sn. En particular, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW está libre de aluminio que, en el contexto de la presente invención, se refiere a un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que puede contener solo trazas de aluminio como impureza. Preferentemente, el nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW tiene una superficie específica BET, determinada según la norma DIN 66131, en el intervalo de 300 a 600 m^2/g , más preferentemente de 350 a 500 m^2/g . Preferentemente, el nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW tiene una superficie de Langmuir, determinada según la norma DIN 66135, en el intervalo de 400 a 700 m^2/g , más preferentemente de 500 a 600 m^2/g .

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que en al menos una etapa del proceso preferido para la preparación del nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, se lleve a cabo una etapa de secado por pulverización. Por lo tanto, se prefiere que el nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW esté presente en forma de polvo en aerosol obtenido a partir de dicho secado por pulverización. Dicho polvo en aerosol puede caracterizarse por el valor de Dv_{10} , el valor de Dv_{50} y/o el valor de Dv_{90} , valores que normalmente son de al menos 1 micrómetro. Los valores típicos para Dv_{10} pueden estar en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, los valores típicos para Dv_{50} pueden estar en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, los valores típicos para Dv_{90} pueden estar en el intervalo de 20 a 100 micrómetros. En este contexto, debe entenderse que los valores de Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} se determinan de acuerdo con un método en el que se suspende 1,0 g de un polvo en aerosol dado en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 min y después se somete a medición en un aparato de medida de tamaño de partícula. Mastersizer S long bed version 2.15, n.º de serie: 33544-325; (proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania) con los siguientes parámetros: anchura focal 300RF mm; longitud del haz 10,00 mm; módulo MS17; sombreado 16,9 %; modelo de dispersión 3\$\$D; modelo de análisis polidisperso; sin corrección.

Etapas adicionales

Tratamiento del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con un sistema acuoso

Dependiendo de los requisitos específicos de la reacción de oxidación de la presente invención, es concebible que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (d), preferentemente el material zeolítico que contiene estaño, secado y calcinado que tiene una estructura de armazón de tipo MWW, se someta a un tratamiento con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8.

Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se trata con el sistema acuoso a una temperatura en el intervalo de 80 a 220 $^\circ\text{C}$, preferentemente de 100 a 180 $^\circ\text{C}$, más preferentemente de 130 a 150 $^\circ\text{C}$. Además, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo preferentemente durante un periodo en el intervalo 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 de sistema acuoso consiste en agua. Más preferentemente, el sistema acuoso es agua. Preferentemente, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena y con o sin agitación. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema abierto, preferentemente bajo reflujo, y con o sin agitación.

Después de tratar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con el sistema acuoso, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se separa preferentemente de manera apropiada de la suspensión. Son concebibles todos los métodos para separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de la suspensión. 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. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se separa preferentemente de la suspensión por filtración, y el material zeolítico que contiene estaño así obtenido que tiene una estructura de armazón de tipo MWW, por ejemplo en forma de torta de filtración, preferentemente se somete a un lavado, preferentemente a un lavado con agua, a una temperatura en el intervalo de hasta 50 °C, más preferentemente de 15 a 35 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C. Posteriormente, la torta de filtración, opcionalmente procesada de forma adicional para obtener una suspensión adecuada, se somete opcionalmente a secado por pulverización o a ultrafiltración.

Después de tratar con el sistema acuoso, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW preferentemente se somete a secado y/o calcinación, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferentemente de 130 a 150 °C, durante un periodo en el intervalo de 10 a 70 h, preferentemente de 15 a 25 h, y la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 550 a 700 °C, preferentemente de 600 a 680 °C, durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 h, preferentemente de 2 a 5 h.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se prefiere que el proceso definido anteriormente para la preparación de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, comprenda, además

(d.1) el tratamiento del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (iv) con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

(d.2) el secado y/o calcinación del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (iv.1).

Preparación de una pieza moldeada

Dependiendo del modo según el cual se lleve a cabo el proceso de oxidación de la presente invención en (i), el catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se emplea preferentemente como polvo, polvo en aerosol, o pieza moldeada. Por ejemplo, si el proceso de oxidación de la presente invención se lleva a cabo en modo discontinuo, puede preferirse emplear el catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW como polvo o polvo en aerosol. Por ejemplo, si el proceso de oxidación de la presente invención se lleva a cabo en modo semicontinuo o modo continuo, tal como en un modo catalizador de lecho fijo, puede preferirse emplear el catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW como polvo en aerosol o como pieza moldeada.

Por lo tanto, dependiendo del modo específico del proceso de oxidación de la presente invención, es concebible que el polvo o el polvo en aerosol obtenido de (d), opcionalmente de (d.1) o (d.2) se procese adicionalmente para preparar una pieza moldeada que comprende el polvo o el polvo en aerosol.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se prefiere que el proceso definido anteriormente comprenda, además

(e) preparar una mezcla moldeable que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (d), la mezcla moldeable que comprende opcionalmente un aglutinante o un precursor de aglutinante;

(f) someter la mezcla obtenida de (e) a conformación para obtener una pieza moldeada que contiene el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW;

(g) opcionalmente secar y/o calcinar la pieza moldeada obtenida en (f).

En general, los aglutinantes adecuados son todos los compuestos que imparten adhesión y/o cohesión entre las partículas de material zeolítico a unir que van más allá de la fisisorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de dichos aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 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 minerales de arcilla y la alúmina producida de forma natural o sintética, tal como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi- o teta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o triaalcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al₂O₃. Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglutinantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolín, hectorita, bentonitas, halloysitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Estos aglutinantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, bien durante el secado por pulverización y/o durante la posterior calcinación formen el aglutinante deseado. Ejemplos de dichos precursores de aglutinantes son tetraalcóxidosilanos, tetraalcóxitanatos,

5 tetraalcoxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxietanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxizirconato o de al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxizirconato. En el contexto de la presente invención, se prefieren los aglutinantes que comprenden total o parcialmente SiO₂, o que son un precursor de SiO₂, a partir del cual se forma SiO₂. En este contexto, se pueden usar tanto la sílice coloidal como la denominada sílice de "proceso en húmedo" y la denominada sílice de "proceso en seco". Esta sílice puede ser sílice amorfa, el tamaño de las partículas de sílice que por ejemplo se encuentra en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice se encuentra en el intervalo de 50 a 500 m²/g. La sílice coloidal, preferentemente como solución alcalina y/o amoniacal, más preferentemente como solución amoniacal, está disponible en el mercado, entre otros, por ejemplo, como Ludox[®], Syton[®], Nalco[®] o Snowtex[®]. La sílice del "proceso en húmedo" está disponible en el mercado, entre otros, por ejemplo, como Hi-Sil[®], Ultrasil[®], Vulcasil[®], Santocel[®], Valron-Estersil[®], Tokusil[®] o Nipsil[®]. La sílice del "proceso en seco" está disponible en el mercado, entre otros, por ejemplo, como Aerosil[®], Reolosil[®], Cab-O-Sil[®], Fransil[®] o ArcSilica[®]. Entre otras, se puede preferir una solución amoniacal de sílice coloidal.

20 En cuanto a la relación de la cantidad del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con respecto a la cantidad de aglutinante utilizada para preparar una pieza moldeada, generalmente se puede seleccionar libremente. En general, la relación en peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con respecto al aglomerante se encuentra en el intervalo de 20:1 a 1:20, preferentemente de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:10.

25 Para preparar una pieza moldeada en base al material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, se puede usar al menos un agente de pegado para proporcionar una procesabilidad mejorada de la mezcla moldeable. Los agentes de pegado concebibles son, entre otros, polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como, por ejemplo, carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa, y almidón, tal como por ejemplo almidón de patata, yeso de papel pintado, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Se puede mencionar 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. Preferentemente, como agentes de pegado se utilizan carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa. Preferentemente, el al menos un agente de pegado se elimina por secado y/o calcinación, como se describe adicionalmente a continuación.

35 En cuanto a la relación de la cantidad del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con respecto a la cantidad de agente de pegado usada para preparar una pieza moldeada, generalmente se puede seleccionar libremente. En general, la relación en peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con respecto al agente de pegado se encuentra en el intervalo de 20:1 a 1:50, preferentemente de 10:1 a 1:40, más preferentemente de 1:1 a 1:30.

40 Además, se puede concebir el empleo de un agente formador de poros, en particular un agente formador de mesoporos para la preparación de las piezas moldeadas. Dichos agentes formadores de poros empleados habitualmente de preferencia son compuestos vinílicos poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, tales como óxidos de polietileno, poliestirenos, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.

45 Las piezas moldeadas de la presente invención se pueden conformar en (f) en todas las geometrías concebibles tales como hilos, por ejemplo, que tengan una sección transversal rectangular, triangular hexagonal, cuadrática, oval o circular, estrellas, pastillas, esferas, cilindros huecos y similares. Dependiendo de la geometría específica, se seleccionará el proceso de conformado según (f). Si, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se preparan hilos, la conformación según (f) comprende preferentemente someter la mezcla obtenida en (e) a extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4a edición, vol. 2, páginas 295 y siguientes, 1972. Además del uso de un extrusor, también se puede utilizar una prensa de extrusión para la preparación de las piezas moldeadas. Si es necesario, el extrusor puede enfriarse adecuadamente durante el proceso de extrusión. Se pueden concebir procesos de extrusión en los que, por lote, el consumo de energía se encuentre en el intervalo de 1 a 10 A, preferentemente de 1,5 a 6 A, más preferentemente de 2 a 4 A. Los hilos que salen del extrusor a través del cabezal de la matriz de extrusión se pueden cortar mecánicamente con un cable adecuado o por una corriente de gas discontinua.

55 La pieza moldeada obtenida de (f) opcionalmente se seca y/o se calcina. No existen restricciones específicas relativas a las condiciones de secado y calcinación. El secado se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de, en general, de 80 a 160 °C, más preferentemente de 90 a 155 °C, más preferentemente de 100 a 150 °C, y preferentemente durante una duración en el intervalo de 6 a 24 h, más preferentemente de 8 a 20 h, tal como de 10 a 20 h. El secado se puede efectuar en cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefieren nitrógeno, aire y/o aire empobrecido.

60

La calcinación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de, en general, 400 a 650 °C, más preferentemente de 450 a 625 °C, más preferentemente de 500 a 600 °C, y preferentemente durante una duración en el intervalo de 0,25 a 6 h, más preferentemente de 0,5 a 5 h, tal como de 0,5 a 2 h. La calcinación se puede efectuar en cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefieren aire y/o aire empobrecido.

- 5 Por lo tanto, según la presente invención se prefiere que la pieza moldeada, preferentemente un extruido, comprenda el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de acuerdo con la presente invención y opcionalmente al menos un aglutinante.

Tratamiento de las piezas moldeadas con un sistema acuoso

- 10 Además, es concebible que las piezas moldeadas que comprenden el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de (f) o (g), preferentemente (g), se sometan a un tratamiento con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8.

- 15 Preferentemente, las piezas moldeadas se tratan con el sistema acuoso a una temperatura en el intervalo de 80 a 220 °C, preferentemente de 100 a 180 °C, más preferentemente de 130 a 150 °C. Además, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 h, 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 consiste en agua. Más preferentemente, el sistema acuoso es agua.

- 20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena y con o sin agitación. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema abierto, preferentemente bajo reflujo, y con o sin agitación.

- 25 Después del tratamiento de las piezas moldeadas con el sistema acuoso, las piezas moldeadas preferentemente se separan de la suspensión de manera apropiada. Son concebibles todos los métodos de separación de las piezas moldeadas de la suspensión. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración y centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, las piezas moldeadas se separan preferentemente del sistema acuoso por filtración, y las piezas moldeadas así obtenidas preferentemente se someten a un lavado, preferentemente a un lavado con agua, a una temperatura en el intervalo de hasta 50 °C, preferentemente de 15 a 35 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C.

- 30 Después de tratar con el sistema acuoso, las piezas moldeadas preferentemente se someten a secado y/o calcinación, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 130 a 150 °C, preferentemente durante un periodo en el intervalo de 10 a 70 h, más preferentemente de 15 a 25 h, y la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 550 a 700 °C, más preferentemente de 600 a 680 °C, preferentemente durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 5 h. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso definido anteriormente, que comprende, además

(h) tratar las piezas moldeadas obtenidas de (f) o (g), preferentemente (g), con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

(k) opcionalmente secar y/o calcinar las piezas moldeadas obtenidas de (h).

La reacción en (i)

- 40 En lo que respecta a la cantidad de catalizador que se emplea en (i), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la cantidad de catalizador se selecciona de manera que, al comienzo de la reacción, la relación molar de Sn, calculada como elemento y contenida en el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, con relación al compuesto de fórmula (I) se encuentre en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,3:1, más preferentemente de 0,005:1 a 0,01:1.

- 45 En lo que se refiere a la cantidad de peróxido de hidrógeno que se emplea en (i), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la cantidad de peróxido de hidrógeno se selecciona de manera que, al comienzo de la reacción, la relación molar de Sn, calculada como elemento y contenida en el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, con relación al peróxido de hidrógeno, se encuentra en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,03:1, más preferentemente de 0,005:1 a 0,015:1.

- 50 Si la reacción según (i) se lleva a cabo en modo discontinuo, el término "al comienzo de la reacción" se refiere al momento en el que todos los materiales de partida, incluido el catalizador, están presentes simultáneamente en la mezcla de reacción y, dependiendo de la temperatura, comienza la conversión del compuesto de fórmula (I). Si la reacción según (i) se lleva a cabo en modo continuo, el término "al comienzo de la reacción" se refiere a la entrada del reactor a través del cual pasan las mezclas de reacción, en el que la corriente o corrientes de alimentación introducidas en el reactor entran en contacto con el catalizador.

55

En cuanto al peróxido de hidrógeno, no existen restricciones específicas. En particular, la alimentación de peróxido de hidrógeno se puede preparar de acuerdo con todos los métodos imaginables. Es concebible obtener peróxido de hidrógeno convirtiendo ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico por oxidación anódica con desprendimiento simultáneo de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico a continuación da lugar a través del ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico que de este modo se recupera. También es concebible la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos. Dependiendo del método de preparación específico, la alimentación de peróxido de hidrógeno puede ser, por ejemplo, una alimentación acuosa o una alimentación acuosa/metanólica de peróxido de hidrógeno. En el caso de que se emplee una alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno, el contenido del peróxido de hidrógeno acuoso con respecto al peróxido de hidrógeno habitualmente está en el intervalo del 3 al 85 % en peso, preferentemente del 25 al 75 % en peso, más preferentemente del 30 al 50 % en peso, tal como del 30 al 40 % en peso o del 35 al 45 % en peso o del 40 al 50 % en peso. En el caso de que se emplee un peróxido de hidrógeno acuoso/metanólico, el contenido de peróxido de hidrógeno acuoso/metanólico con respecto al peróxido de hidrógeno habitualmente está en el intervalo del 3 al 85 % en peso, preferentemente del 4 al 25 % en peso, más preferentemente del 5 al 15 % en peso, y la proporción en masa de peróxido de hidrógeno con respecto al agua normalmente es de al menos 0,4, preferentemente en el intervalo de 0,4 a 17, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 6. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se emplea un peróxido de hidrógeno acuoso.

Con respecto al disolvente que se emplea opcionalmente en (i), no existen restricciones específicas. Normalmente, el experto en la técnica elegirá un disolvente o mezcla de disolventes adecuado dependiendo de la naturaleza química del compuesto de fórmula (I), del compuesto de fórmula (II) u otros requisitos de la reacción según (i). Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, acetonitrilo, propionitrilo, 1,4-dioxano, éter metil terc-butílico, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos. De acuerdo con una realización de la presente invención, el disolvente usado opcionalmente en (i) no es clorobenceno. Un disolvente preferido es 1,2-dicloroetano o acetonitrilo.

Las condiciones de reacción utilizadas en (i) no están restringidas específicamente. En particular, con respecto a la temperatura de la mezcla de reacción según (i), no existen restricciones específicas, siempre que sea adecuada para obtener el compuesto orgánico de carbonilo oxidado de fórmula (II). En particular, la temperatura de reacción dependerá de la presencia o ausencia de disolvente o de la naturaleza química del disolvente. Preferentemente, la reacción según (i) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 150 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, más preferentemente de 90 a 110 °C.

De acuerdo con la invención, la reacción de oxidación según (i) generalmente se lleva a cabo de modo que el compuesto orgánico de carbonilo, en presencia de peróxido de hidrógeno y opcionalmente en presencia de un disolvente, se pone en contacto con el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW en una zona de reacción adecuada. No hay restricción específica en cuanto al modo de reacción siempre que sea adecuado para obtener el compuesto orgánico de carbonilo oxidado de fórmula (II). Por consiguiente, el proceso de la invención se puede llevar a cabo principalmente en modo discontinuo, o en modo semi-continuo, o en modo continuo.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la reacción según (i) se lleva a cabo en modo discontinuo. No existen restricciones específicas con respecto al tiempo de reacción que se emplea, siempre que sea adecuado para obtener el compuesto orgánico de carbonilo oxidado de fórmula (II). Preferentemente, la reacción se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 h, preferentemente de 3 a 5 h. Preferentemente, la reacción según (i) se lleva a cabo a reflujo si se lleva a cabo en modo discontinuo. En este caso, la zona de reacción adecuada utilizada en (i) es preferentemente un recipiente equipado con medios de calentamiento adecuados equipados con un condensador de reflujo. De este modo, la reacción según (i) se lleva a cabo preferentemente en un sistema abierto a reflujo. Durante la reacción según (i), se prefiere agitar la mezcla de reacción. La velocidad de agitación se puede mantener esencialmente constante o se modifica durante (i). Las velocidades de agitación se pueden seleccionar adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de reacción, de la temperatura deseada y similares.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la reacción según (i) se lleva a cabo en modo continuo. No existen restricciones específicas relativas a la configuración del proceso continuo. Las configuraciones de proceso continuo preferidas incluyen el uso de al menos un reactor de lecho fijo en el que el lecho de catalizador fijo contiene las piezas moldeadas que comprenden el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW como se ha descrito anteriormente, a través de cuyo lecho fijo se pasa la mezcla de reacción. De acuerdo con esta realización, es posible introducir los materiales de partida individuales, opcionalmente también el disolvente, como corriente individual en el reactor. También es posible combinar adecuadamente las corrientes individuales de material de partida antes de que sean introducidas al reactor. Por ejemplo, es concebible combinar la corriente de peróxido de hidrógeno con la corriente de disolvente o una parte de la corriente de disolvente e introducir esta corriente al reactor, donde la alimentación que contiene el compuesto de fórmula (I) se introduce como corriente separada al reactor, opcionalmente combinada con una porción de la corriente de disolvente. Se pueden emplear dos o más reactores en los que al menos dos reactores se pueden acoplar en paralelo y/o al menos dos reactores se pueden acoplar en serie. Entre dos reactores acoplados en serie, se puede realizar al menos una

5 etapa intermedia, en la que, por ejemplo, el compuesto de fórmula (I) está adecuadamente separado de la mezcla de reacción y la porción restante de la mezcla de reacción, opcionalmente junto con uno o más materiales de partida, se introduce al siguiente reactor. Si se emplean dos o más reactores, los catalizadores en los reactores pueden ser iguales o diferentes entre sí a condición de que comprendan el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

10 Después de la reacción según (i), el catalizador usado que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se separa de la mezcla de reacción. Si la reacción se lleva a cabo en modo continuo usando un reactor de lecho fijo, la mezcla de reacción sale del reactor y el catalizador permanece en el reactor. Si la reacción se lleva a cabo en modo discontinuo, la separación del catalizador que se emplea preferentemente como polvo o polvo en aerosol que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW se puede conseguir por cualquier método concebible incluyendo, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación y/o decantación, en los que los métodos de filtración pueden implicar etapas de succión y/o filtración a presión.

15 Después de la separación, el catalizador separado opcionalmente se somete a una o más etapas de lavado usando uno o más agentes de lavado adecuados. Los agentes de lavado concebibles pueden incluir agua, éteres tales como dioxanos tales como 1,4-dioxano, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Los agentes de lavado preferidos son los dioxanos. Las temperaturas preferidas aplicadas durante la etapa de lavado se encuentran en el intervalo de 10 a 50 °C, preferentemente de 15 a 40 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C.

20 Generalmente, la presente invención también se refiere a una mezcla de reacción, obtenible u obtenida a partir de la etapa (i) del proceso como se ha descrito anteriormente, opcionalmente después de la separación del catalizador.

Etapa ii

25 Después de la reacción según (i), el compuesto obtenido de fórmula (II) se separa preferentemente de la mezcla de reacción obtenida de (i). Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que el proceso comprende, además

(ii) separar el compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida en (i).

En este contexto, es concebible que la mezcla de reacción obtenida de (i), después de la separación del catalizador, se someta a al menos una etapa de destilación a partir de la cual se obtiene el compuesto de fórmula (II).

30 Dependiendo de la naturaleza del disolvente, opcionalmente utilizado en (i), es concebible que antes de la destilación se realice una separación de fases y la fase que contiene el compuesto de fórmula (II) se someta a destilación.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y ejemplos de referencia.

Ejemplos

35 **Ejemplo de referencia 1:** Procedimiento general para la preparación del catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW

(i) Preparación de B-MWW

40 Se proporcionaron 470,4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 r.p.m. (rondas por minuto), se suspendieron 162,5 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 272,5 kg de piperidina, y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante se le añadieron 492 kg de Ludox® AS-40 y la mezcla resultante se agitó a 70 r.p.m. durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla obtenida finalmente se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170 °C en 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 horas, la mezcla se agitó a 50 r.p.m. 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 midiendo 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 500 microSiemens/cm. La torta de filtración así obtenida se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

50 gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico

temperatura del gas de secado:

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

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

boquilla:

- boquilla del componente superior: proveedor Gerig; tamaño 0

- temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente

5 - presión del gas de la boquilla: 1 bar (100 kPa)

modo de funcionamiento: nitrógeno directo

aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla

configuración: torre de pulverización-filtro-depurador

caudal de gas: 1500 kg/h

10 material del filtro: aguja Nomex®-filtro de 20 m²

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 2650 mm, un diámetro de 1200 mm, cilindro que 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado a continuación se pasó 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 se pasó a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura. El material secado por pulverización se sometió a calcinación a 600 °C durante 10 h. El material calcinado tenía una relación molar de B₂O₃:SiO₂ de 0,04 y una cristalinidad del 83 %.

20 (ii) Desboronación

360 kg de agua desionizada y 12 kg de material calcinado se sometieron a reflujo a 100 °C con agitación a 70 r.p.m. durante 20 h. El material zeolítico desboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con 240 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120 °C durante 48 h.

25 (iii) Incorporación de Sn

Se añadieron 675 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se añadieron 226,1 g de piperidina con agitación y se agitó adicionalmente durante 20 minutos. Separadamente, en una caja de guantes se disolvieron X g (véase Tabla 1 a continuación) de terc-butóxido de estaño (IV) en 100 g de piperidina en atmósfera de nitrógeno para obtener un material zeolítico que contenía estaño con un contenido de estaño del Y% en peso (véase Tabla 1 a continuación). La mezcla se añadió a la suspensión acuosa de piperidina y se agitó adicionalmente durante 10 minutos. Se añadieron 150 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo 1 (ii) a la mezcla y se agitó durante 1 h (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se introdujo a continuación en un autoclave. La mezcla se trató durante 120 h a una temperatura de 170 °C con agitación (100 r.p.m.). A continuación, 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 tenía una conductividad inferior a 300 microSiemens/cm. Después de la filtración, la torta de filtración se secó a una temperatura de 120 °C durante 16 h.

(iv) Tratamiento con ácido

En un matraz de fondo redondo se añadieron 150 g del material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (iii) y se añadieron 4,5 kg de una solución acuosa de HNO₃ al 30 % en peso, que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100 °C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó a continuación con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 h y se calcinó calentando a 550 °C (2 °C por minuto) y su posterior calentamiento a 550 °C durante 10 h. Los materiales zeolíticos que contienen estaño obtenidos con una estructura de armazón de MWW tenían una relación molar de B₂O₃:SiO₂ de 0,0015:1.

45

Tabla 1

Cantidad de terc-butóxido de estaño (IV) (X) para la incorporación de estaño en el material zeolítico y el contenido de Sn resultante (Y) del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW	
X [g]	Y [% en peso]
2,30	0,42
4,35	0,8
11,69	2,1

5 **Ejemplo 1:** Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso y acetonitrilo como disolvente

10 Se cargó un recipiente de vidrio con 1,5 g de ciclohexanona, 45 g de acetonitrilo y 0,6 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 2,1 % en peso. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 1

15 El Ejemplo 1 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclohexanona en presencia de acetonitrilo con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. De este modo, se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se consiguió una selectividad a la epsilon-caprolactona en base a ciclohexanona del 37 %, determinada por análisis de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

20 **Ejemplo 2:** Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona usando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 1,2-diclorometano como disolvente

25 Se cargó un recipiente de vidrio con 1,5 g de ciclohexanona, 45 g de 1,2-diclorometano y 0,6 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 2,1 % en peso. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 2

30 El Ejemplo 2 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclohexanona en presencia de 1,2-diclorometano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido según el Ejemplo de referencia 1. De este modo, se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se consiguió una selectividad a la epsilon-caprolactona en base a ciclohexanona del 55 %, determinada por análisis de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Ejemplo 3: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 0,42 % en peso y acetonitrilo como disolvente

35 Se cargó un recipiente con 1,5 g de ciclohexanona, 2,85 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 0,42 % en peso y 45 g de acetonitrilo. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

40 Resultados del Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclohexanona en presencia de acetonitrilo con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. De este modo, se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se consiguió una selectividad a la epsilon-

caprolactona en base a ciclohexanona del 54 %, determinada por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Ejemplo 4: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona usando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 0,42 % en peso y 1,2-diclorometano como disolvente

Se cargó un recipiente con 1,5 g de ciclohexanona, 2,85 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 0,42 % en peso y 45 g de 1,2-diclorometano. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 4

El Ejemplo 4 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclohexanona en presencia de 1,2-diclorometano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido según el Ejemplo de referencia 1. De este modo, se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se alcanzó una selectividad a la epsilon-caprolactona en base a ciclohexanona del 65 %, determinada por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Ejemplo 5: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 0,42 % en peso y clorobenceno como disolvente

Se cargó un recipiente con 1,5 g de ciclohexanona, 2,85 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 0,42 % en peso y 45 g de clorobenceno. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclohexanona en presencia de clorobenceno con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. De este modo, se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se alcanzó una selectividad a la epsilon-caprolactona en base a ciclohexanona del 34 %, determinada mediante análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Ejemplo 6: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclododecanona a lauril-lactona usando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 0,8 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente

Se cargó un recipiente con 2,8 g de ciclododecanona, 1,5 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 0,8 % en peso y 45 g de 1,2-dicloroetano. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 6

El Ejemplo 6 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclododecanona en presencia de 1,2-dicloroetano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido según el Ejemplo de referencia 1, que tiene un contenido de Sn del 0,8 % en peso. De este modo, se obtuvo la lauril-lactona, en la que se consiguió una selectividad a la lauril-lactona en base a ciclododecanona del 30 %, determinada mediante análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Ejemplo 7: Oxidación de Baeyer-Villiger de 2-heptilciclopentanona a delta-dodecalactona usando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente

Se cargó un recipiente con 2,8 g de 2-heptilciclopentanona, 0,6 g de catalizador obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 45 g de 1,2-dicloroetano. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis de GC utilizando éter

di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 7

5 El Ejemplo 7 se llevó a cabo mediante un proceso según la presente invención, es decir, haciendo reaccionar 2-heptilciclopentanona en presencia de 1,2-dicloroetano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido según el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 2,1 % en peso. De este modo, se obtuvo delta-dodecalactona, en la que se consiguió una selectividad a la delta-dodecalactona en base a 2-heptilciclopentanona del 91 %, determinada por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

10 **Ejemplo 8:** Oxidación de Baeyer-Villiger de citral a melonal utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente

15 Se cargó un recipiente con 2,3 g de citral, 0,6 g de catalizador obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 45 g de 1,2-dicloroetano. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis cuantitativo de GC usando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 8

20 El Ejemplo 8 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar citral en presencia de 1,2-dicloroetano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido según el Ejemplo de referencia 1, que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso. De este modo, se obtuvo melonal, en el que se consiguió una selectividad al melonal en base a citral de 70 %, determinada por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

25 **Ejemplo 9:** Oxidación Baeyer-Villiger de 4-pentalal a ácido 4-pentenoico utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente

30 Se cargó un recipiente con 1,6 g de 4-pentalal técnico (76 % en peso), 0,6 g de catalizador obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, con un contenido de Sn del 2,1 % en peso y 45 g de 1,2-dicloroetano. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó mediante análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 9

35 El Ejemplo 9 también se ha llevado a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar 4-pentalal en presencia de 1,2-dicloroetano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso. De este modo, se obtuvo ácido 4-pentenoico, en el que se alcanzó una selectividad al ácido 4-pentenoico en base a 4-pentalal del 27 %, determinada por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

40 **Ejemplo de referencia 2:** Procedimiento general para la preparación del catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW

(i) Como en el Ejemplo de referencia 1 (i) anterior

(ii) Como en el Ejemplo de referencia 1 (ii) anterior

(iii) Incorporación de Sn

45 Se añadieron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se añadieron 375 g de piperidina bajo agitación. A esta suspensión se le añadieron 1,45 g de Sn(OAc)₂ (acetato de Sn (II)) y la suspensión se agitó durante otros 10 minutos. Se añadieron 172,4 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo 1 (ii) a la mezcla y se agitó durante 20 min (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se introdujo en un autoclave. La mezcla se trató durante 48 h a una temperatura de 170 °C con agitación (100 r.p.m.).

50 A continuación, 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 tenía 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 seco tenía un contenido de Si del 40 % en peso y un contenido de Sn del 0,42 % en peso.

(iv) Tratamiento con ácido

Se añadieron 173,4 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo 4 (iii) en un matraz de fondo redondo y se añadieron 5202 g de una solución acuosa de HNO₃ al 30 % en peso, que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100 °C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.) a reflujo. La suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó a continuación con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 h y se calcinó calentando a 550 °C (2 °C por minuto) y su posterior calentamiento a 550 °C durante 10 h. El material zeolítico seco y calcinado que tiene una estructura de armazón de tipo MWW tenía un contenido de Si del 47 % en peso y un contenido de Sn del 0,46 % en peso y un parámetro c determinado por medio de XRD de 26,91 Angstrom. Además, el material zeolítico tenía una superficie específica BET, determinada según la norma DIN 66131 de 520 m²/g, y una superficie de Langmuir, determinada según la norma DIN 66131 de 713 m²/g.

Ejemplo 10: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona usando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 0,46 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente

Se cargó un matraz de vidrio de 100 ml con 1,5 g de ciclohexanona, 1,2 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo de referencia 2, con un contenido de Sn del 0,46 % en peso y 45 g de dicloroetano. La mezcla se calentó a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H₂O₂ (70 % en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Resultados del Ejemplo 10

El Ejemplo 10 se llevó a cabo mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, es decir, haciendo reaccionar ciclohexanona en presencia de dicloroetano con peróxido de hidrógeno en presencia de un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 2. De este modo, se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se consiguió una selectividad a la epsilon-caprolactona en base a ciclohexanona del 54 %, determinada por análisis cuantitativo de GC utilizando éter di-n-butílico como patrón interno.

Ejemplo 11: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona de tipo continuo utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 0,46 % en peso y acetonitrilo como disolvente

(i) Preparación de B-MWW

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 r.p.m. (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 le añadieron 400 kg de Ludox® AS-40 y la mezcla resultante se agitó a 70 r.p.m. durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla obtenida finalmente se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170 °C en 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 horas, la mezcla se agitó a 50 r.p.m. 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 midiendo con un electrodo sensible al pH. A partir de dicha suspensión, el B-MWW se separó por filtración. A continuación, la torta de filtración se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad inferior a 500 microSiemens/cm. La torta de filtración así obtenida se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico

temperatura del gas de secado:

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

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

boquilla:

- boquilla del componente superior: proveedor Gerig; tamaño 0

- temperatura del gas en la boquilla: temperatura ambiente

- presión del gas en la boquilla: 1 bar (100 kPa)

modo de funcionamiento: nitrógeno directo

aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla

configuración: torre de pulverización-filtro-depurador

caudal de gas: 1500 kg/h

5 material del filtro: aguja Nomex®-fieltro de 20 m²

dosificación mediante bomba de tubo flexible: SP VF 15 (proveedor: Verder)

10 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2650 mm, un diámetro de 1200 mm, cilindro que 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado a continuación se hizo pasar 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 pulverización se sometió entonces a calcinación a 650 °C en un horno rotativo en flujo contra corriente (0,8-1 kg/h). El material calcinado tenía un contenido de B del 1,4 % en peso, un contenido de Si del 43 % en peso, y un TOC de menos del 0,1 % en peso. El material tenía una superficie específica BET, medida según la norma DIN 66131, de 468 m²/g.

(ii) Desboronación

20 1590 kg de agua desionizada y 106 kg del material calcinado obtenido de (i) se sometieron a reflujo a 100 °C con 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 a 150 °C 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 seco que tiene una estructura de armazón de MWW tenía un contenido de B del 0,04 % en peso, un contenido de Si del 42 % en peso, y una superficie específica BET, medida según la norma DIN 66131, de 462 m²/g.

25 (iii) Incorporación de Sn

30 Se añadieron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se añadieron 375 g de piperidina bajo agitación. A esta suspensión se le añadieron 2,5 g de butóxido de Sn (IV) disueltos en 25 g de piperidina y la suspensión se agitó durante otros 10 minutos. Se añadieron a la mezcla 172,4 g de material zeolítico desboronado obtenido según (ii) anterior y se agitó durante 60 min (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se introdujo en un autoclave. La mezcla se trató durante 120 h a una temperatura de 170 °C con agitación (100 r.p.m.). A continuación, 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 tenía una conductividad de menos de 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 seco tenía un contenido de Si del 40 % en peso y un contenido de Sn del 0,42 % en peso.

(iv) Tratamiento con ácido

40 Se añadieron 174 g de estaño que contenía material zeolítico obtenido de (iii) anterior en un matraz de fondo redondo y se añadieron 5220 kg de una solución acuosa de HNO₃ al 30 % en peso, que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100 °C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y la torta de filtración se lavó a continuación con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 h y se calcinó calentando a 550 °C (2 K/min) y su posterior calentamiento a 550 °C durante 10 h.

45 El material zeolítico seco y calcinado presenta un contenido de Si del 49 % en peso y un contenido de Sn del 0,46 % en peso y un parámetro c determinado por medio de XRD de 27,1 Angstrom. Además, el material zeolítico tenía una superficie específica BET, determinada según la norma DIN 66131, de 521 m²/g, y una superficie de Langmuir, determinada según la norma DIN 66131 de 695 m²/g.

(v) Preparación de una pieza moldeada

50 140 g del material zeolítico calcinado obtenido de (iv) y 8,4 g de Walocel se amasaron durante 5 min en una amoladora. Durante el amasado, se añadieron continuamente 82,6 g de Ludox® AS-40. Después de 10 min, se inició la adición de 150 ml de agua desionizada. Después de otros 30 minutos, se ajustó la masa de amasado por adición de 30 ml de agua desionizada. Después de un tiempo de amasado total de 50 min, la masa es extrudible, y la masa se extruyó a una presión de 100 a 150 bar (10-15 MPa) durante 1 min. Los hilos obtenidos se secaron a 120 °C durante 8 h en un horno y se calcinaron a 500 °C durante 5 h. Se obtuvieron 137,2 g de hilos blancos, con un

diámetro de 1,7 mm. El material seco y calcinado en forma de dichos hilos tenía un contenido de Si del 46 % en peso, un contenido de Sn del 0,41 % en peso y un TOC del 0,01 % en peso. Además, los hilos tenían una superficie específica BET, determinada según la norma DIN 66131, de 412 m²/g, y un volumen de poros determinado por porosimetría de Hg de 0,91 ml/g.

- 5 (vi) Ensayo del material conformado en la oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a epsilon-caprolactona en acetonitrilo como disolvente

Se cargó un reactor tubular (longitud: 1,4 m, diámetro interno: 7 mm) equipado con una camisa para su termostatación con 15 g del catalizador obtenido de (v) anterior en forma de hilos con un diámetro de 1,7 mm. El volumen restante del reactor se llenó con material inerte (esferas de esteatita, de 2 mm de diámetro, hasta una altura de aproximadamente 5 cm en el extremo inferior del reactor y el resto en el extremo superior del reactor). El reactor se sometió a termostatación haciendo fluir un medio de transferencia de calor, una mezcla de agua y etilenglicol, a través de la camisa. El medio de transferencia de calor se introdujo en el extremo inferior de la camisa de modo que fluyese en modo concurrente al contenido del reactor. La temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa se define como la temperatura de reacción. El caudal del medio de transferencia de calor se ajustó de manera que la diferencia entre la temperatura de entrada y de salida era como máximo de 1 K. La presión en el reactor se controló mediante una válvula de control de presión adecuada y se mantuvo constante a 20 bar (abs) -2000 kPa-.

La corriente de alimentación del reactor se dosificó utilizando una bomba dosificadora. La corriente consistía en una mezcla de acetonitrilo (93,6 % en peso), ciclohexanona (2,5 % en peso), una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una concentración del 40 % en peso (3,9 % en peso) (caudal: 40 g/h). Bajo las condiciones utilizadas, la alimentación era líquida y solo estaba presente una fase líquida.

El experimento se realizó de manera continua. Al comienzo de la carrera ($t = 0$ se define como el momento en que se inició la bomba dosificadora) la temperatura de reacción se ajustó a 90 °C. Después de un cierto periodo de tiempo (generalmente de 4 horas en la corriente) se alcanzó un estado estacionario. Se recogió el efluente del reactor después de la válvula de control de presión, se pesó y se analizó por GC usando éter di-n-butílico como patrón interno.

Se obtuvo epsilon-caprolactona, en la que se consiguió una selectividad a la epsilon-caprolactona en base a ciclohexanona del 40 %.

Sumario de los Ejemplos

30 La comparación de los Ejemplos 1 a 5 y 10, es decir, la comparación de los ejemplos utilizando ciclohexanona como material de partida y acetonitrilo o 1,2-dicloroetano, respectivamente, como disolvente, demuestran claramente que la mayor selectividad para el producto de reacción de Baeyer-Villiger, es decir, la epsilon-caprolactona, se consigue cuando se usa 1,2-dicloroetano como disolvente. El uso de 1,2-dicloroetano como disolvente de acuerdo con los Ejemplos 2 y 4, da lugar a una mayor selectividad a la epsilon-caprolactona en comparación con el uso de acetonitrilo como disolvente según los Ejemplos 1 y 3. Además, en el Ejemplo 5, se utiliza clorobenceno como disolvente en la reacción de Baeyer-Villiger. Sin embargo, en este caso la selectividad a la epsilon-caprolactona es significativamente menor que si se usa acetonitrilo como disolvente (Ejemplos 1 y 3) incluso más bajo que si se usa 1,2-dicloroetano como disolvente (Ejemplos 2 y 4).

Además, la comparación de los Ejemplos 1 y 2, utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW que tiene un contenido de Sn del 2,1 % en peso con los Ejemplos 3 y 4, utilizando un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con un contenido de Sn del 0,42 % en peso muestran que la selectividad al producto de reacción de Baeyer-Villiger, es decir, la epsilon-caprolactona, aumenta con el uso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW con un contenido de Sn del 0,42 % en peso. Por lo tanto, se demostró que el nuevo material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW de la presente invención que tiene una mayor distancia entre capas es particularmente preferido como catalizador.

Además, los Ejemplos 6 y 7 muestran que, de acuerdo con el proceso de la presente invención, también se pueden oxidar cetonas cíclicas en una reacción de Baeyer-Villiger. Además, los Ejemplos 8 y 9 muestran que, de acuerdo con el proceso de la presente invención, también se pueden oxidar compuestos insaturados en una reacción de Baeyer-Villiger. En particular, el Ejemplo 8 muestra que los aldehídos alfa,beta-insaturados se pueden oxidar en una reacción de Baeyer-Villiger para obtener un aldehído, en el que se consigue una selectividad muy alta del 70 %.

En el Ejemplo 11, se muestra que el concepto de la invención también es una muy buena opción para procesos de tipo continuo que son de particular relevancia para fines industriales.

Bibliografía citada

55 Justus Liebigs Ann.Chem. 681 (1965) páginas 28-30

Nature 412 (2001) páginas 423-425

Journal of Catalysis 234 (2005) páginas 96-100

Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013) páginas 210-218

Patente US 5.968.473

5 Patente US 6.306.364

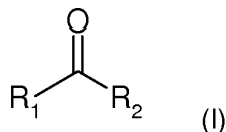
Documento WO 03/074422 A1

Patente US 7.326.401 B₂

Documento WO 01/81291 A2

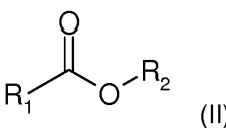
REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de oxidación de un compuesto orgánico de carbonilo de fórmula (I)

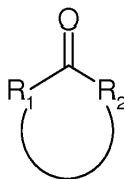


5 en la que R_1 y R_2 son, independientemente el uno del otro, un resto alquilo lineal o ramificado, un resto alqueno lineal o ramificado, un resto arilo o heteroarilo, o un átomo de hidrógeno con la condición de que R_1 y R_2 no sean simultáneamente un átomo de hidrógeno, comprendiendo dicho procedimiento

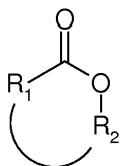
(i) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I), opcionalmente en presencia de un disolvente, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, para obtener un compuesto de fórmula (II)



10 en la que, si ni R_1 ni R_2 es un átomo de hidrógeno, R_1 y R_2 pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo y el compuesto de fórmula (I) es



y el compuesto de fórmula (II) es



15 en el que la estructura de armazón del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW comprende SiO_2 y B_2O_3 y la relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 es como mucho de 0,0025:1.

20 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que R_1 y R_2 son, independientemente el uno del otro, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno y en el que, si ni R_1 ni R_2 es un átomo de hidrógeno, R_1 y R_2 pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

25 3.- El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de fórmula (I) contiene al menos un doble enlace C-C.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el compuesto de fórmula (I) contiene un doble enlace C-C en posición alfa con respecto al grupo carbonilo.

30 5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 , en el que la relación molar de B_2O_3 con respecto al SiO_2 se encuentra en el intervalo de 0,0005:1 a 0,0025:1, preferentemente de 0,0005:1 a 0,0020:1, estando, el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, más preferentemente, libre de Al.

35 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 4,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 2,5 % en peso, calculado

como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.

- 5 7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 1,0 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso, calculado como elemento y en base al peso del material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.
- 10 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al comienzo de la reacción según (i), la relación molar de Sn, calculada como elemento y contenida en el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, en relación con el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) se encuentra en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,3:1, más preferentemente de 0,005:1 a 0,01:1.
- 15 9.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al comienzo de la reacción según (i), la relación molar de Sn, calculada como elemento y contenida en el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW, con respecto al peróxido de hidrógeno se encuentra en el intervalo de 0,001:1 a 0,05:1, preferentemente de 0,003:1 a 0,03:1, más preferentemente de 0,005:1 a 0,015:1.
- 20 10.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en (i), el compuesto de fórmula (I) se hace reaccionar en presencia de un disolvente, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, acetonitrilo, propionitrilo, 1,4-dioxano, éter metil-terc-butílico, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferido, 1,2-dicloroetano.
- 25 11.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 150 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, más preferentemente de 90 a 110 °C.
- 30 12.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la reacción se lleva a cabo en modo discontinuo, en el que la reacción se lleva a cabo preferentemente durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 3 a 5 h, preferentemente en un sistema abierto a reflujo, en el que el catalizador se emplea preferentemente como polvo o polvo en aerosol, en el que preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de catalizador consiste en el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW.
- 35 13.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la reacción se lleva a cabo en modo continuo, en el que el catalizador se emplea preferentemente como una pieza moldeada que comprende el Sn-MWW y preferentemente un aglutinante, más preferentemente un aglutinante de sílice, en el que el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de armazón de tipo MWW está comprendido en la pieza moldeada preferentemente como polvo o polvo en aerosol.
- 40 14.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el procedimiento comprende, además
(ii) separar el compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida en (i),
en el que la separación según (ii) comprende preferentemente una etapa de destilación, opcionalmente después de una etapa de separación de fases.
- 15.- Una mezcla de reacción, obtenible u obtenida a partir de la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.