(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 683 376**

(51) Int. CI.:

C01B 39/02 (2006.01)
C01B 39/12 (2006.01)
B01J 29/86 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2013 PCT/EP2013/052224**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117537**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013 E 13702241 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2812282**

(54) Título: **Proceso para la preparación de un material zeolítico**

(30) Prioridad:

07.02.2012 EP 12154169
18.10.2012 EP 12189035

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MÜLLER, ULRICH;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
YANG, JEFF;
LÜTZEL, HANS-JÜRGEN;
UHL, GEORG y
DUMSER, STEFAN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un material zeolítico

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico en donde un material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW, denominado en este documento como B-Zeolita o B-MWW, se somete a desboración, obteniendo así un B-Zeolita (una B-MWW desborada) denominada en este documento MWW, tratando con un sistema de disolvente líquido a una temperatura en el intervalo de 95 a 100°C, en donde el sistema líquido es agua, que no contiene ni un ácido inorgánico ni un ácido orgánico, ni una sal de un ácido inorgánico o de un ácido orgánico, en donde la desboración según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.

Los silicatos cristalinos, en particular los que tienen una estructura zeolítica, se usan en numerosas aplicaciones técnicas. Entre otros, las zeolitas se emplean como agentes catalíticamente activos para la preparación de compuestos químicos o como tamices moleculares, por ejemplo para separar compuestos químicos de una mezcla respectiva. Dichos procesos técnicos se realizan a escala de laboratorio, a escala de planta piloto y a escala industrial. En particular, en lo que se refiere a la planta piloto y los procesos a escala industrial cuando se emplean cantidades comparativamente altas de materiales zeolíticos, generalmente se desea preparar los materiales zeolíticos de una manera ecológica y económicamente ventajosa.

Un método conocido para la preparación de materiales zeolíticos comprende la preparación de un borosilicato que tiene una estructura zeolítica, y una etapa posterior de desboración en la que al menos una porción del boro se elimina del marco zeolítico. Dichos materiales zeolíticos desborados se pueden usar como tales, u opcionalmente se pueden someter a otras etapas en las que se introducen heteroátomos en el material. Además, es bien sabido que para dicha desboración, deben aplicarse condiciones severas en las que, por ejemplo, el borosilicato se somete a un tratamiento de vapor, a un tratamiento con ácido, y/o a un proceso que requiere mucho tiempo lo que implica varios pasos de tratamientos individuales que son necesarios para lograr la reducción deseada del contenido de boro del material zeolítico.

Para los materiales zeolíticos que tienen estructura de zeolita MWW y que contienen titanio como heteroátomo, denominado aquí TiMWW, tal proceso se describe en el documento EP 1 485 321 A1. De acuerdo con este proceso, se prepara un silicato exento de aluminio que contiene boro y se somete a una etapa de desboración según la cual se elimina boro del silicato por tratamiento con un ácido. En particular, se revela que el silicato que contiene boro se pone en contacto con una solución acuosa de ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, o de ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido tartárico. De acuerdo con los ejemplos específicos del documento EP 1 485 321 A1, se prefiere el uso del ácido inorgánico fuerte, ácido nítrico.

De acuerdo con la bibliografía científica, la desboración de B-MWW se lleva a cabo más o menos exclusivamente por tratamiento de B-MWW con ácido nítrico altamente concentrado y altamente corrosivo. Se hace referencia, por ejemplo, a P. Wu et al, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 154 (2004), páginas 2581-2588 o a WO 03 074 421 A1. Por lo tanto, de acuerdo con el proceso establecido para desborar una zeolita B-MWW, se emplean altas cantidades de un ácido que requieren un alto estándar de medidas de seguridad.

Esto también se confirma en el documento WO 02/057181 A2 en donde, para la desboración de un silicato, se emplea un ácido. Según los ejemplos específicos, se emplea ácido acético glacial, y de acuerdo con las formas de realización concebibles que no se concretizan más, se describen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico.

El hecho de que la técnica anterior enseñe el tratamiento ácido como el método de elección para la desboración de silicatos que contienen boro se ejemplifica adicionalmente en el documento EP 1 490 300 A1 y en el documento US 2006105903 A1 en donde, en particular en los ejemplos, se describe el uso de ácido nítrico altamente concentrado. Además, se hace referencia a P. Wu et al., Chemical Communications (2002), págs. 1026-1027, en donde también se enseña el uso de ácido nítrico altamente concentrado para la desboración de un silicato que contiene boro. Lo mismo se enseña en L. Liu et al, Microporous and Mesoporous Materials vol. 94 (2006) pp. 304-312 en donde se describe la desboración mediante una combinación de calcinación y tratamiento con un ácido nítrico concentrado.

Además, los ejemplos del documento EP 1 324 948 A1 muestran que para eliminar boro de un silicato que contiene boro, se deben aplicar condiciones de reacción drásticas en las que se emplea ácido nítrico o ácido sulfúrico altamente concentrado, cuya enseñanza está en línea con la divulgación de los documentos mencionados anteriormente. De acuerdo con una descripción general del documento EP 1 324 948 A1, y para el caso específico de un silicato de titanio, el vapor puede ser útil para eliminar al menos una porción de boro o aluminio de un silicato respectivo que contiene boro o contiene aluminio. De acuerdo con esta enseñanza, las drásticas condiciones del proceso del tratamiento con ácido pueden ser reemplazadas por otra condición de proceso drástico, a saber, el uso de vapor. En particular, en lo que respecta a los procesos a escala industrial, el uso de vapor necesariamente requiere la producción de vapor, antes de un posible tratamiento de un silicato que contiene boro o contiene aluminio, producción de vapor que también requiere un incremento de las normas de las medidas de seguridad.

Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de un material zeolítico a partir de un material zeolítico que contiene boro, denominado en adelante "zeolita B" de estructura tipo MWW (B-MWW), en donde para desborar la zeolita B (la B-MWW) no se emplea ninguna de las condiciones de reacción rudas como se enseña en la técnica anterior, en particular ningún tratamiento con ácido y/o ningún tratamiento con vapor.

Otro objeto de la presente invención fue proporcionar un proceso para la preparación de un material zeolítico a partir de un material zeolítico que contiene boro, denominado en lo sucesivo "zeolita B" de estructura tipo MWW (B-MWW), en donde para la desboración de la B-Zeolita (la B-MWW), las condiciones de tratamiento son ecológica y económicamente ventajosas y, por lo tanto, en particular, adecuadas para una producción industrial a gran escala.

Sorprendentemente, se descubrió que tal desboración se puede llevar a cabo sometiendo una B-MWW a un sistema disolvente que es líquido, es decir, que no está en forma de vapor y que no contiene los ácidos como se enseña en la técnica anterior, cuyo proceso es altamente ventajoso desde un punto de vista ecológico y económico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico que comprende

(i) proporcionar un material zeolítico que contiene boro (B-Zeolita) de estructura tipo MWW (B-MWW);

(ii) desborar la zeolita B de estructura tipo MWW (B-MWW) tratando la zeolita B, es decir, el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) con un sistema de disolvente líquido a una temperatura en el intervalo de 95 a 100°C, obteniendo así una B-Zeolita desborada, que es una B-MWW desborada (MWW);

en donde el sistema de disolvente líquido es agua, y en donde dicho sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, el ácido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico, en donde la desboración según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.

En general, es concebible que dicho proceso pueda llevarse a cabo usando un material zeolítico que contiene boro o una mezcla de dos o más materiales zeolíticos que contienen boro que tienen un tipo de estructura de andamio según los siguientes códigos de tres letras: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG y ZON. Con respecto a los códigos de tres letras y sus definiciones, se hace referencia al "Atlas of Zeolite Framework Types", 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001). Se prefieren MWW, BEA, MFI, CHA, MOR, MTW, RUB, LEV, FER, MEL y RTH, y son más preferidos MWW, BEA y CHA. Sin embargo, la presente invención solo cubre la MWW

Etapa (i)

De acuerdo con la etapa (i), se proporciona un material zeolítico que contiene boro de estructura de tipo MWW (B-MWW).

Las zeolitas de estructura tipo MWW, tales como las zeolitas MCM-22, poseen dos sistemas de poros independientes. Un sistema consta de canales bidimensionales sinusoidales de anillo de 10 miembros (MR) con una sección transversal de anillo elíptico de 4.1 Angstrom x 5.1 Angstrom. El otro sistema está compuesto por una gran supercelda 12-MR conectada por ventanas 10-MR. En cuanto a esta estructura tipo MWW, se hace referencia, por ejemplo, a M.K. Rubin, P. Chu, documento US 4,954,325, M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, Science, vol. 264 (1994) pp. 1910, o S.L. Lawton, M.E. Leonowicz, R.D. Partidge, P. Chu, M.K. Rubin, Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 23 (1998) pp. 109. Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto al tipo de estructura MWW en W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5ª edición, páginas 202 y 203, Amsterdam, 2001.

El término "material zeolítico que contiene boro", en particular el término "material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW" como se usa en el contexto de la presente invención, describe un silicato que tiene una estructura zeolítica tipo MWW, y que tiene un marco zeolítico en el cual una porción de los átomos de silicio es reemplazada por átomos de boro. Además de silicio, oxígeno y boro, la B-Zeolita (la B-MWW) puede contener elementos adicionales tales como elementos tetravalentes o trivalentes adicionales como aluminio, zirconio, vanadio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, germanio y/o cromo. De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, la B-MWW proporcionada en (i) consiste esencialmente en silicio, boro y oxígeno, y, por lo tanto, representa un material zeolítico exento de aluminio. El término "material zeolítico exento de aluminio", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a una zeolita B que contiene como máximo 100 ppm en peso,

preferiblemente como máximo 50 ppm en peso de aluminio, calculado como elemento y con base en el peso de la B-MWW. El término "esencialmente consiste en silicio, boro y oxígeno" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a materiales B-MWW que pueden contener, además de silicio, boro y oxígeno, ciertas impurezas resultantes del proceso de preparación respectivo, como metales alcalinos, metales alcalinotérreos o carbono orgánico. Estas impurezas están contenidas en B-MWW en cantidades de preferiblemente hasta 1% en peso en total, más preferiblemente hasta 0.5% en peso en total, más preferiblemente hasta 0.2% en peso en total, más preferiblemente hasta 0.1% en peso en total, en cada caso con base en la B-MWW provisto en (i).

Según la presente invención, la B-MWW proporcionado en (i) tiene un contenido de B preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 5.0% en peso, más preferiblemente de 0.75 a 4.0% en peso, más preferiblemente de 1.0 a 3.0% en peso, calculado como elemento y con base en el peso total de la B-MWW provisto en (i). Los contenidos de boro especialmente preferidos están en el intervalo de 1.4 a 2.4% en peso, más preferiblemente de 1.6 a 2.4% en peso, más preferiblemente de 1.8 a 2.0% en peso. Además, la B-MWW proporcionado en (i) tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 38 a 44% en peso, más preferiblemente de 39 a 43% en peso, más preferiblemente de 40 a 42% en peso, calculado como Si elemental y con base en el peso total de la B-MWW proporcionado en (i) tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el rango de 0.14 a 0.25% en peso, más preferiblemente de 0.15 a 0.22% en peso, más preferiblemente de 0.16 a 0.20% en peso, calculado como C elemental y con base en el peso total de la B-MWW proporcionado en (i).

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material zeolítico, como se define anteriormente, en donde la B-MWW proporcionado en (i) consiste esencialmente en B, Si y O, y tiene un contenido de B en el intervalo de 0.5 a 5.0% en peso calculado como B elemental, un contenido de Si en el rango de 38 a 44% en peso, calculado como Si elemental, y un contenido de TOC en el rango de 0.14 a 0.25% en peso, en cada caso con base en el peso total de la B-MWW provisto en (i).

No existen restricciones específicas en lo que se refiere a los métodos para proporcionar la B-MWW. Entre otros, los métodos concebibles se describen en P. Wu et al., Hydrothermal Synthesis de un novedoso Titanosilicato con MWW Topology, Chemistry Letters (2000), páginas 774-775 o en los ejemplos 1 a 5 del documento WO 02/28774 A2.

De acuerdo con un proceso preferido de la presente invención, la B-MWW se proporciona en (i) mediante un proceso que comprende sintetizar hidrotérmicamente la B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio adecuada, al menos una fuente de boro adecuada, y al menos un compuesto de plantilla adecuado para la preparación de una zeolita que contiene boro, es decir, el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) de estructura tipo MWW, para obtener la B-MWW en su licor madre, con una separación posterior de la B-MWW de su licor madre. Fuentes de boro adecuadas incluyen, por ejemplo, ácido bórico, sales de borato, haluros de boro, B_2O_3, siendo especialmente preferido el ácido bórico. Fuentes de silicio adecuadas incluyen, por ejemplo, sílice pirógena o sílice coloidal tal como sílice coloidal estabilizada con amoniaco, siendo especialmente preferidas las sílices coloidales estabilizadas con amoniaco. Compuestos plantilla adecuados (agentes direccionadores de estructura) para la preparación de B-MWW incluyen aminas cíclicas, por ejemplo, piperidina o hexametilenimina, o hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio, con piperidina, hexametilenimina y siendo especialmente preferida una mezcla de las mismas.

En particular, en lo que respecta al B-MWW, durante la síntesis hidrotérmica, se prepara un precursor B-MWW a partir del cual, después de la calcinación, se obtiene la B-MWW.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico, que es B-MWW, en donde

(a) sintetizar hidrotérmicamente la zeolita B a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de boro y al menos un compuesto plantilla, para obtener la zeolita B, preferiblemente el material zeolítico que contiene boro de precursor del tipo de estructura MWW (B-MWW), en su licor madre;

(b) separar la zeolita B, preferiblemente el material zeolítico que contiene boro del precursor de tipo de estructura MWW (B-MWW), de su licor madre;

(c) opcionalmente secar la zeolita B, preferiblemente el material zeolítico que contiene boro de estructura de tipo MWW (B-MWW) precursor, separado de acuerdo con (b);

(d) calcinar la zeolita B, preferiblemente el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW), obtenido de (b) o (c), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700°C.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferiblemente a un proceso para la preparación de un material zeolítico, que es B-MWW, como se define anteriormente, en donde

(a) sintetizar hidrotérmicamente el precursor B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio, preferiblemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, al menos una fuente de boro, preferiblemente ácido bórico, y al menos un compuesto plantilla, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina y una mezcla de los mismos, para obtener B-MWW en su licor madre;

(b) separar el precursor B-MWW de su licor madre;

(c) opcionalmente secar el precursor B-MWW separada de acuerdo con (b);

(d) calcinar de la B-MWW obtenida a partir de (b) o (c), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700°C, obteniéndose la B-MWW.

De acuerdo con (a), una mezcla de partida adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, que contiene los precursores de zeolita B, es decir, los precursores del material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) precursor (los precursores del precursor B-MWW), preferiblemente el precursor que contiene B, el precursor que contiene Si, y al menos un compuesto de plantilla adecuado (agente direccionador de estructura), se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Para propósitos de cristalización, puede ser concebible usar al menos un material de siembra adecuado. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 3 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferiblemente en el intervalo de 160 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C. Las cantidades de compuestos precursores se eligen adecuadamente de manera que la zeolita B descrita anteriormente, preferiblemente el precursor B-MWW, se pueda obtener con las composiciones preferidas descritas.

Después de la síntesis hidrotérmica, la zeolita B obtenida, preferiblemente el material zeolítico que contiene boro de estructura de tipo MWW (B-MWW) precursor, se separa adecuadamente de sus aguas madres. Todos los métodos de separación de la Zeolita B (el precursor B-MWW) de sus aguas madres son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la B-Zeolita (el precursor B-MWW) se separa preferiblemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtración que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por aspersión o a ultrafiltración. Antes de separar la B-zeolita, es decir, el precursor B-MWW, de su licor madre, es posible aumentar la zeolita B, es decir, el precursor B-MWW, contenido del licor madre concentrando la suspensión. Si se lava según se aplica, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación de la zeolita B, preferiblemente el precursor B-MWW, preferiblemente de la filtración, y después del lavado, la torta filtrada lavada que contiene la zeolita B, preferiblemente la B-MWW precursora, se somete opcionalmente a un secado previo, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro presecada se seca opcionalmente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Tal secado puede realizarse, por ejemplo, mediante secado por aspersión. Además, es posible separar la zeolita B, preferiblemente el precursor B-MWW, de su licor madre mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por aspersión.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso definido anteriormente, en donde la zeolita B, preferiblemente el precursor B-MWW, proporcionado en (i) se proporciona en forma de un polvo de aspersión o un granulado por aspersión.

Después del secado, la B-Zeolita, es decir, la B-MWW, se somete a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, la B-Zeolita, es decir, la B-MWW, está separada de su licor madre por filtración, sometido a secado por aspersión, con el polvo de aspersión obtenido que se calcina.

Preferiblemente, si en la etapa (i) se prepara B-MWW, la B-MWW se prepara mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen mediante las siguientes realizaciones 1 a 28 y las dependencias respectivas tal como se indica:

1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene boro exento de aluminio que comprende la estructura de andamio MWW (B-MWW), que comprende

(a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene agua, una fuente de silicio, una fuente de boro y un compuesto plantilla MWW obteniendo el precursor B-MWW en su licor madre, teniendo el licor madre un pH superior 9;

(b) ajustar el pH del licor madre, obtenido en (a) y que contiene el precursor B-MWW, a un valor en el intervalo de 6 a 9;

(c) separar el precursor B-MWW del licor madre ajustado al pH obtenido en (b) por filtración en un dispositivo de filtración.

2. El proceso de la realización 1, en donde en (a), al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la mezcla de síntesis consiste en el agua, el silicio fuente, la fuente de boro y el compuesto de la plantilla.

3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste en sílice ahumada, sílice coloidal y una mezcla de los mismos, siendo la fuente de silicio preferiblemente sílice coloidal, más preferiblemente sílice estabilizada con amoniaco, la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de boro, preferiblemente, ácido bórico, y el compuesto de plantilla MWW seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina, 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, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el compuesto plantilla de MWW preferiblemente piperidina.

4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el rango de 0.4:1 a 2.0:1, preferiblemente de 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.4:1, el agua en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 25:1, más preferiblemente de 6:1 a 20:1; y el compuesto plantilla relativo a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.4:1 a 2.0:1, preferiblemente de 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.4:1.

5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a menos de 180ºC, preferiblemente de 170 a 175ºC, durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, preferiblemente de 6 a 60 h, más preferiblemente de 12 a 50 h.

6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo al menos parcialmente bajo agitación.

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene adicionalmente un material de siembra, preferiblemente un material zeolítico que comprende la estructura de andamio MWW, más preferiblemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura de andamio MWW.

8. El proceso de la realización 7, en donde la mezcla de síntesis contiene el material de siembra, con respecto a la fuente de silicio, en una relación en peso en el intervalo de 0.01:1 a 1:1, preferiblemente de 0.02:1 a 0.5:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.1:1, calculado como la cantidad de material de siembra en kg con respecto al silicio contenido en la fuente de silicio calculado como dióxido de silicio en kg.

9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el pH del licor madre obtenido de (a) está por encima de 10, preferiblemente en el rango de 10.5 a 12, más preferiblemente de 11 a 11.5.

10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde en (b), el pH del licor madre obtenido en (a) se ajusta a un valor en el intervalo de 6.5 a 8.5, preferiblemente de 7 a 8.

11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde en (b), el pH se ajusta mediante un método que comprende

(i) añadir un ácido al licor madre obtenido a partir de (a) que contiene el precursor B-MWW, en donde la adición se lleva a cabo preferiblemente al menos parcialmente bajo agitación.

12. El proceso de la realización 11, en donde en (i), la adición se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70ºC, preferiblemente de 30 a 65ºC, más preferiblemente de 40 a 60ºC.

13. El proceso de la realización 11 o 12, en donde en (i), el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.

14. El proceso de la realización 13, en donde el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el ácido inorgánico preferiblemente ácido nítrico.

15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 11 a 14, comprendiendo el método adicionalmente

(ii) agitar el licor madre al cual se añadió el ácido de acuerdo con (i), en donde durante (ii), no se añade ácido al licor madre.

16. El proceso de la realización 15, en donde en (ii), la agitación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70ºC, preferiblemente de 25 a 65ºC, más preferiblemente de 30 a 60ºC.

17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en donde en (b), el tamaño de las partículas contenidas en el licor madre, expresado por el valor respectivo de Dv10, Dv50 y Dv90, se incrementa por al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4.5% con respecto a Dv10, al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4.5% con respecto a Dv50, y al menos 5%, preferiblemente al menos 6%, más preferiblemente al menos 7% con respecto a Dv90.

18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en donde el licor madre ajustado al pH obtenido de (b) tiene un contenido de sólidos en el rango de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 4 a 9% en peso, más preferiblemente de 7 a 8% en peso, con base en el peso total del licor madre ajustado al pH obtenido de (b).

19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en donde el licor madre ajustado al pH obtenido a partir de (b) tiene una resistencia a la filtración en el intervalo de 10 a 50 mPa*s/m^2, preferiblemente de 15 a 45 mPa*s/m^2, más preferiblemente de 20 a 40 mPa*s/m^2.

20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, que comprende adicionalmente

(d) lavar el precursor de B-MWW obtenida a partir de (c), preferiblemente la torta de filtro obtenida a partir de (c), en donde el lavado se realiza preferiblemente usando agua como agente de lavado.

21. El proceso de la realización 20, en donde en (d), la torta de filtro obtenida de (c) tiene una resistencia de lavado en el rango de 10 a 50 mPa*s/m^2, preferiblemente de 15 a 45 mPa*s/m^2, más preferiblemente de 20 a 40 mPa*s/m^2.

22. El proceso de la realización 20 o 21, en donde el lavado se lleva a cabo hasta que la conductividad del filtrado es como máximo 300 microSiemens/cm, preferiblemente como máximo 250 microSiemens/cm, más preferiblemente como máximo 200 microSiemens/cm.

23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, que comprende adicionalmente

(e) secar el precursor B-MWW obtenida de (c), preferiblemente de (d), a una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 40°C, más preferiblemente de 20 a 30°C, en donde el secado se lleva a cabo preferiblemente sometiendo la B-MWW a una corriente de gas, preferiblemente una corriente de nitrógeno.

24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en donde la humedad residual del precursor B-MWW obtenida de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), está en el rango de 80 a 90% en peso, preferiblemente de 80 a 85% en peso.

25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, que comprende adicionalmente

(f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa, que contiene el precursor B-MWW obtenida de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), y que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 20% en peso, preferiblemente de 12 a 18% en peso, más preferiblemente de 14 a 16% en peso;

(g) secar por aspersión la suspensión obtenida a partir de (f) que contiene el precursor B-MWW, obteniendo un polvo de aspersión;

(h) calcinar el polvo de aspersión obtenido a partir de (g) que contiene el precursor B-MWW, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700ºC, más preferiblemente de 550 a 650ºC, más preferiblemente de 575 a 625ºC durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h, obteniéndose un polvo de aspersión del que al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, consiste en B-MWW.

26. El proceso de la realización 25, en donde en (h), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente en un calcinador rotatorio, preferiblemente a un rendimiento en el intervalo de 0.5 a 20 kg de polvo de aspersión por h.

27. El proceso de la realización 25 o 26, en donde el grado de cristalinidad de la B-MWW contenida en el polvo de aspersión obtenido a partir de (h) es al menos (75±5%), preferiblemente al menos (80±5%), como se determina a través de XRD.

28. El proceso de cualquiera de las realizaciones 25 a 27, en donde el área superficial específica BET de la B-MWW contenida en el polvo de aspersión obtenido a partir de (h) es de al menos 300 m^2/g, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m^2/g, según se determina de acuerdo con DIN 66131.

De acuerdo con la presente invención, la B-MWW obtenida tiene un contenido de B preferiblemente en el intervalo de 1.2 a 2.4% en peso o de 1.4 a 2.4% en peso, calculado como el elemento B. Además, la B-MWW obtenida tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 38 a 45% en peso o de 38 a 44% en peso, calculado como Si elemental. Además, la B-MWW obtenida tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.14 a 0.25% en peso, más preferiblemente de 0.15 a 0.22% en peso, más preferiblemente de 0.16 a 0,20% en peso, calculado como C elemental. Más preferiblemente, la B-MWW obtenida tiene un contenido de C

(carbono orgánico total, TOC) de menos de 0.3% en peso, más preferiblemente menos de 0.2% en peso, más preferiblemente menos de 0.1% en peso.

Etapa (ii)

La zeolita B, es decir, la B-MWW, proporcionada en (i), especialmente preferiblemente la zeolita B separada, secada por aspersión y calcinada, es decir, la B-MWW, se elimina en (ii) con un sistema disolvente líquido. Contrariamente a la enseñanza de la técnica anterior, no se emplean vapor ni los ácidos descritos como agentes obligatorios de desboración. Sorprendentemente, se descubrió que para desborar la zeolita B proporcionada, es decir, la B-MWW, no se requieren vapor ni dichos ácidos. Aún más sorprendentemente, se encontró que desboronar la B-Zeolita, es decir, la B-MWW, no requiere un ácido en absoluto. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente, en donde el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

El término "desboronar una B-Zeolita", es decir, el término "desboronar una B-MWW" como se usa en el contexto de la presente invención se refiere a un proceso según el cual al menos una porción de los átomos de boro contenidos en el marco zeolítico es eliminado por el tratamiento de la invención. Preferiblemente, el término "desboronar una Zeolita B", especialmente el término " desboronar una B-MWW" como se usa en el contexto de la presente invención se refiere a un proceso en donde la zeolita obtenida, es decir, la MWW obtenida, contiene como máximo 0.2, más preferiblemente como máximo 0.1% en peso de boro, calculado como elemento y con base en el peso total de la zeolita, es decir, la MWW.

El sistema de disolvente líquido utilizado en (ii) es agua.

Con respecto a la cantidad de zeolita B, el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW), que se emplea con relación a la cantidad de sistema de disolvente líquido, no existen restricciones específicas. Sorprendentemente, se descubrió que no es necesario usar un gran exceso de sistema de disolvente líquido, lo que hace que el proceso de la invención sea muy ventajoso. Preferiblemente, la relación en peso de B-zeolita, es decir, de B-MWW, con respecto al sistema de disolvente líquido está en el intervalo de 1:5 a 1:40, más preferiblemente de 1:10 a 1:30, más preferiblemente de 1:10 a 1:20 como de 1:10 a 1:15, de 1:11 a 1:16, de 1:12 a 1:17, de 1:13 a 1:18, de 1:14 a 1:19, de 1:15 a 1:20.

Las condiciones de reacción de acuerdo con (ii) no están restringidas específicamente con la condición de que el sistema disolvente descrito anteriormente esté en su estado líquido. En particular, con respecto a las temperaturas descritas a continuación, el experto en la materia elegirá la presión respectiva bajo la cual se lleva a cabo la desboración para mantener el sistema disolvente en su estado líquido.

El tratamiento según (ii) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 95 a 100°C. Preferiblemente, la desboración según (ii) se lleva a cabo en el punto de ebullición del sistema disolvente. De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la desboración según (ii) se lleva a cabo a reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido usado para la desboración según (ii) está equipado con un condensador de reflujo. Durante (ii), la temperatura del sistema de disolvente líquido se mantiene esencialmente constante o cambiada, por lo que la desboración se lleva a cabo a dos o más temperaturas diferentes. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene esencialmente constante.

Sorprendentemente, se descubrió que no es necesario pretratar el material zeolítico que contiene boro con un sistema líquido a temperaturas elevadas antes de la etapa de desboración para eliminar una porción del boro durante estas etapas. También este hallazgo hace que el proceso de la invención sea muy ventajoso, por ejemplo desde el punto de vista económico, ya que de acuerdo con la presente invención, solo es necesaria una etapa de desboración (ii) para lograr la eliminación de boro deseada. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la etapa (ii) se lleva a cabo preferiblemente exactamente una vez. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico proporcionado en (i), después de su síntesis, no se somete a un tratamiento con un sistema líquido, tal como un tratamiento con un agente de lavado o similar, a una temperatura de 50°C o más antes de la desboración según (ii).

Durante la desboración según (ii), se prefiere adicionalmente agitar adecuadamente el sistema de disolvente líquido. Durante (ii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o cambiada, realizándose así la desboración a dos o más velocidades de agitación diferentes. Más preferiblemente, la B-zeolita, es decir, la B-MWW, se suspende en el sistema de disolvente líquido a una primera velocidad de agitación, y durante la desboración a temperaturas descritas anteriormente, la velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se aumenta. Las velocidades de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema de disolvente líquido, la cantidad de B-Zeolita, es decir, la B-MWW, empleada, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se suspende la B-Zeolita, es decir, la B-MWW en el sistema de disolvente líquido, está en el intervalo de 0 a 200 r.p.m. (rondas por minuto), más preferiblemente de 10 a 200 r.p.m., más preferiblemente de 20 a 55 r.p.m., más preferiblemente de 30 a 50 r.p.m. La velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo la desboración a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 100 r.p.m., más preferiblemente de 55 a 90 r.p.m., más preferiblemente de 60 a 80 r.p.m.

Preferiblemente, la zeolita B, es decir, la B-MWW, se suspende en el sistema de disolvente líquido a temperatura y presión ambiente, en donde la temperatura del sistema de disolvente líquido se aumenta luego hasta la temperatura de desboración deseada. Preferiblemente, la temperatura se aumenta con una tasa de 5 a 10°C por hora, más preferiblemente de 6 a 9°C por hora.

Con respecto a la duración de la desboración de (ii), el tratamiento según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 15 h, más preferiblemente de 9 a 12 h. Este tiempo debe entenderse como el tiempo en donde el sistema de disolvente líquido se mantiene bajo la temperatura de desboración descrita anteriormente.

Etapa (iii)

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la zeolita desborada, es decir, la MWW, obtenida de (ii) se somete a un tratamiento posterior que comprende la separación, un secado preferido y una calcinación opcional de la zeolita, es decir, la MWW. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente, comprendiendo dicho proceso adicionalmente

(iii) postratamiento de la zeolita, es decir, la MWW, obtenida de (ii) mediante un proceso que comprende

(iii.1) separar la zeolita, es decir, la MWW, del sistema de disolvente líquido;

(iii.2) preferiblemente, secar la zeolita separada, es decir, la MWW separada, preferiblemente mediante secado por aspersión;

(iii.3) calcinar opcionalmente la zeolita, es decir, la MWW, obtenida a partir de (iii.1) o (iii.2), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC.

De acuerdo con (iii.1), la zeolita, es decir, la MWW está adecuadamente separada de la suspensión obtenida (ii), cuya suspensión se enfría preferiblemente antes de (iii). Todos los métodos de separación de la zeolita, es decir, la MWW de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la zeolita, es decir, la MWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a aspersión secado o a ultrafiltración, preferiblemente secado por aspersión. Antes de la separación de la zeolita, es decir, la MWW de la suspensión, es posible aumentar el contenido de zeolita, es decir, el contenido de MWW, de la suspensión concentrando la suspensión. Si se lava según se aplica, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación de la zeolita de la suspensión, preferiblemente conseguida mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene la zeolita, es decir, la MWW se somete preferiblemente a un secado previo, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300ºC, más preferiblemente de 150 a 275ºC, más preferiblemente de 200 a 250ºC en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Tal secado puede realizarse, por ejemplo, mediante secado por aspersión. Además, es posible separar la zeolita, es decir, la MWW de la suspensión mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por aspersión.

Después del secado, la zeolita, es decir, la MWW se somete opcionalmente a calcinación a temperaturas en el intervalo de 400 a 700ºC, más preferiblemente de 550 a 675ºC, más preferiblemente de 600 a 675ºC en una adecuada atmósfera como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Preferiblemente, no se lleva a cabo ninguna calcinación de acuerdo con (iii), en particular en el caso de que se lleve a cabo una etapa (iv) como se describe a continuación.

De acuerdo con la presente invención, la zeolita, es decir, la MWW obtenida de (iii), preferiblemente después de (iii.2), tiene un contenido de B preferiblemente de como máximo un 0.1% en peso, más preferiblemente como máximo un 0.09% en peso, más preferiblemente como máximo 0.08% en peso, calculado como el elemento B. Además, la zeolita,

es decir, la MWW obtenida tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 39 a 45% en peso, más preferiblemente de 40 a 44% en peso, más preferiblemente de 41 a 43% en peso, calculado como Si elemental. Además, la zeolita, es decir, la MWW obtenida tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.15 a 0.30% en peso, más preferiblemente de 0.18 a 0.27% en peso, más preferiblemente de 0.20 a 0.25% en peso, calculado como C elemental

El material zeolítico desborado opcionalmente postratado se puede someter, por ejemplo, a una etapa posterior según la cual se prepara una plantilla con base en el material zeolítico, por ejemplo mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

Etapa (iv)

La MWW desborada preferiblemente tratada posteriormente obtenida de (ii) o (iii), preferiblemente (iii), más preferiblemente (iii.2), puede someterse adicionalmente a la incorporación de al menos un heteroátomo Het^1 para obtener un material zeolítico que tiene un tipo de estructura MWW y que contiene, preferiblemente además de Si y O y opcionalmente cualquier B residual, el al menos un heteroátomo Het^1. En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se introduce dicho heteroátomo en la MWW. De acuerdo con un posible proceso, el al menos un heteroátomo se introduce mediante síntesis hidrotérmica, es decir, en solución acuosa bajo presión autógena a temperaturas elevadas.

Se puede preparar una mezcla de síntesis adecuada, preferiblemente una mezcla de síntesis acuosa en una etapa (iv.1), cuya mezcla de síntesis contiene la MWW, al menos un compuesto plantilla adecuado y al menos una fuente del al menos un heteroátomo (Het^1). Compuestos plantilla adecuados (agentes direccionadores de estructura) incluyen aminas cíclicas, por ejemplo, piperidina o hexametilenimina, o hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio, siendo especialmente preferidas piperidina, hexametilenimina y una mezcla de las mismas. El más preferido es piperidina. En lo que respecta el al menos un heteroátomo Het^1, no existen restricciones específicas. Los heteroátomos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Pb y una mezcla de dos o más de ellos. El titanio es especialmente preferido como Het^1.

Con respecto a las fuentes preferidas de titanio, se pueden mencionar el óxido de titanio, el haluro de titanio y los tetraalquilortotitanatos. Entre estos, los haluros de titanio y los tetraalquilortotitanatos son más preferidos. Más preferidos son tetrafluoruro de titanio, tetraetilortotitanato, tetrapropilortotitanato y tetrabutilortotitanato, siendo el tetrabutilortotitanato el especialmente preferido.

Con respecto a las fuentes preferidas de aluminio, se puede mencionar alúmina, nitrato de aluminio, siendo especialmente preferido el nitrato de aluminio.

Con respecto a las fuentes preferidas de zirconio, se pueden mencionar óxido de zirconio, haluros de zirconio y tetraalcóxidos de zirconio. Entre estos, se prefieren más los haluros de zirconio y los tetraalcóxidos de zirconio. Más preferidos son tetrafluoruro de zirconio, tetraetóxido de zirconio y tetrabutóxido de zirconio.

Con respecto a las fuentes preferidas de vanadio, pueden mencionarse óxido de vanadio, haluros de vanadio y óxidos de trialcóxido de vanadio. Entre estos, los haluros de vanadio y los trialcóxidos de vanadio son más preferidos. Más preferidos son el tricloruro de vanadio y el oxitriisopropóxido de vanadio.

Con respecto a las fuentes preferidas de niobio, pueden mencionarse óxido de niobio, haluros de niobio y tetraalcanoatos de niobio. Más preferidos son los tetraalcanoatos de niobio, siendo especialmente preferidos los tetrakis (2-etilhexanoato) de niobio.

Con respecto a las fuentes preferidas de tantalio, se pueden mencionar óxido de tantalio, haluros de tantalio y disulfuro de tantalio, siendo especialmente preferido el disulfuro de tantalio.

Con respecto a las fuentes preferidas de cromo, pueden mencionarse el acetato de cromo, el nitrato de cromo y los haluros de cromo, siendo especialmente preferido el nitrato de cromo.

Con respecto a las fuentes preferidas de molibdeno, pueden mencionarse óxido de molibdeno, haluros de molibdeno y sulfuro de molibdeno, siendo especialmente preferido el tricloruro de molibdeno.

Con respecto a las fuentes preferidas de tungsteno, pueden mencionarse óxido de tungsteno y haluro de tungsteno, siendo especialmente preferido el tetracloruro de tungsteno.

Con respecto a las fuentes preferidas de manganeso, pueden mencionarse el óxido de manganeso, los haluros de manganeso, el acetato de manganeso y el acetilacetonato de manganeso, siendo especialmente preferido el trisacetilacetonato de manganeso.

Con respecto a las fuentes preferidas de hierro, pueden mencionarse óxido de hierro, haluros de hierro, acetato de hierro y nitrato de hierro, siendo especialmente preferido el nitrato de hierro.

Con respecto a las fuentes preferidas de cobalto, pueden mencionarse el óxido de cobalto, los haluros de cobalto y el trisacetilacetonato de cobalto, siendo especialmente preferido el trisacetilacetonato de cobalto.

Con respecto a las fuentes preferidas de níquel, óxido de níquel, haluros de níquel, nitrato de níquel y acetato de níquel pueden mencionarse especialmente, siendo especialmente preferidos el nitrato de níquel y el acetato de níquel.

Con respecto a las fuentes preferidas de zinc, se pueden mencionar óxido de zinc, haluros de zinc, acetato de zinc y nitrato de zinc, siendo especialmente preferidos el acetato de zinc y el nitrato de zinc.

Con respecto a las fuentes preferidas de galio, óxido de galio, haluros de galio y nitrato de galio se pueden mencionar, siendo especialmente preferidos nitrato de galio, tricloruro de galio y trifluoruro de galio.

Con respecto a las fuentes preferidas de indio, se pueden mencionar óxido de indio, haluros de indio y trialcoxiindio, siendo especialmente preferidos tricloruro de indio, trifluoruro de indio y triisopróxido de indio.

Con respecto a las fuentes preferidas de plomo, pueden mencionarse los haluros de plomo y el tetraalcoxi plomo, siendo especialmente preferidos el acetato de plomo, el cloruro de plomo, el nitrato de plomo, el acetilacetonato de plomo y el plomo.

En la mezcla de síntesis de (iv.1), la relación atómica de Het^1 con respecto a Si en la MWW está preferiblemente en el intervalo de 0.001:1 a 0.3:1, tal como de 0.005:1 a 0.2:1 o de 0.01:1 a 0.2:1.

La mezcla de síntesis obtenida en (iv.1) se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Puede ser concebible usar al menos un material de siembra adecuado en la etapa (iv.2) para obtener el material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene al menos un heteroátomo (Het^1MWW) contenido en su licor madre. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 4 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferiblemente en el intervalo de 160 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C.

Después de la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico cristalino Het^1MWW obtenida se separa adecuadamente del licor madre en la etapa (iv.3). Todos los métodos de separación de Het^1MWW de sus aguas madres son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. La Het^1MWW se separa preferiblemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtro que preferiblemente se lava, preferiblemente con agua.

Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete preferiblemente a secado por aspersión o a ultrafiltración en la etapa (iv.4). Antes de separar la Het^1MWW de su licor madre, es posible aumentar el contenido de Het^1MWW del licor madre mediante la concentración de la suspensión. Si se lava según se aplica, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación de la Het^1MWW de su licor madre, preferiblemente logrado mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene la Het^1MWW se somete preferiblemente a un secado previo, por ejemplo sometiendo la torta del filtro a una corriente de gas adecuada. preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Tal secado puede realizarse, por ejemplo, mediante secado por aspersión.

Después del secado, la Het[1]MWW puede someterse a calcinación en el paso (iv.5) a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Preferiblemente, no se lleva a cabo calcinación, en particular en el caso de que Het[1]MWW se someta a la etapa (v) como se describe a continuación.

Por lo tanto, el proceso puede comprender adicionalmente

(iv) incorporar al menos un primer heteroátomo (Het[1]) en la MWW obteniendo de este modo un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene al menos un heteroátomo (Het[1]MWW) mediante un proceso que comprende

(iv.1) preparar una mezcla de síntesis que contiene la MWW obtenida de acuerdo con (ii) o (iii), preferiblemente (iii), un compuesto plantilla, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina, y una mezcla de las mismas, y al menos una fuente de al menos un heteroátomo (Het[1]), en donde la Heteroátomo (Het[1]) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co , Ni, Zn, Ga, Ge, In, Pb, y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente Ti;

(iv.2) sintetizar hidrotérmicamente la Het[1]MWW a partir de la mezcla de síntesis obtenida a partir de (iv.1) obteniendo de este modo la Het[1]MWW en su licor madre;

(iv.3) separar la Het[1]MWW de su licor madre;

(iv.4) preferiblemente secar la Het[1]MWW separada de acuerdo con (iv.3), preferiblemente mediante secado por aspersión;

(iv.5) preferiblemente calcinar la Het[1]MWW obtenida de (iv.3) o (iv.4), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC.

Como se menciona anteriormente, Ti se incorpora preferiblemente como Het[1] en la MWW. De acuerdo con esta variante, la TiMWW obtenida de (iv) tiene un contenido de Ti preferiblemente en el rango de 2.0 a 3.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 2.1 a 2.7% en peso, más preferiblemente de 2.2 a 2.6% peso, más preferiblemente de 2.3 a 2.5% en peso, calculado como Ti elemental. Además, la TiMWW obtenida tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 34 a 40% en peso, más preferiblemente de 35 a 39% en peso, más preferiblemente de 36 a 38% en peso, calculado como Si elemental. Además, la TiMWW obtenida tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 7.0 a 8.0% en peso, más preferiblemente de 7.2 a 7.8% en peso, más preferiblemente de 7.4 a 7.6% en peso, calculado como elemental C.

Por lo tanto, el proceso puede comprender además

(iv) incorporar Ti en la MWW obteniendo de este modo un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene Ti (TiMWW) mediante un proceso que comprende

(iv.1) preparar una mezcla de síntesis que contiene la MWW obtenida de acuerdo con (ii) o (iii), preferiblemente (iii), un compuesto plantilla, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina, y una mezcla de las mismas, y al menos una fuente de Ti;

(iv.2) sintetizar hidrotérmicamente la TiMWW a partir de la mezcla de síntesis obtenida a partir de (iv.1) obteniendo de ese modo la TiMWW en su licor madre;

(iv.3) separar la TiMWW de su licor madre;

(iv.4) preferiblemente secar la TiMWW separada de acuerdo con (iv.3), preferiblemente mediante secado por aspersión;

(iv.5) calcinar opcionalmente la TiMWW obtenida a partir de (iv.3) o (iv.4), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC.

Además, se describe un material zeolítico de estructura de MWW que contiene Ti (TiMWW), que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 2.1 a 2.7% en peso, más preferiblemente de 2.2 a 2.6% en peso, más preferiblemente de 2.3 a 2.5% en peso, calculado como Ti elemental, un contenido de Si en el intervalo de 34 a 40% en peso, más preferiblemente de 35 a 39% en peso, más preferiblemente de 36 a 38% en peso, calculado como elemental Si, y un

contenido de C (carbono orgánico total, TOC) en el intervalo de 7.0 a 8.0% en peso, más preferiblemente de 7.2 a 7.8% en peso, más preferiblemente de 7.4 a 7.6% en peso, calculado como C elemental.

La Het[1]MWW obtenida a partir de (iv) se puede someter, por ejemplo, a una etapa posterior según la cual se prepara una plantilla con base en el material zeolítico, por ejemplo mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

Etapa (v)

La Het1MWW obtenida de (iv) puede someterse a un tratamiento con ácido en una etapa adicional (v).

De acuerdo con el paso (v), se prefiere suspender la Het[1]MWW en una etapa (v.1) en un sistema de disolvente líquido que preferiblemente comprende agua, más preferiblemente consiste en agua, y que contiene al menos un ácido. Ácidos adecuados contenidos en el sistema disolvente líquido son, por ejemplo, ácidos inorgánicos y/u orgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico o ácido tartárico. Más preferiblemente, el sistema de disolvente líquido contiene al menos un ácido inorgánico, más preferiblemente ácido nítrico.

En una etapa posterior (v.2), la suspensión obtenida a partir de (v.2) se calienta a una temperatura preferiblemente en el intervalo de 75 a 125ºC, más preferiblemente de 85 a 115ºC, más preferiblemente de 95 a 105°C, durante un tiempo en el intervalo preferiblemente de 17 a 25 h, más preferiblemente de 18 a 22 h.

Después del tratamiento con ácido en la etapa (v.2), la Het[1]MWW obtenida se separa preferiblemente de forma adecuada de la suspensión que comprende además ácido. Todos los métodos de separación de Het[1]MWW de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la Het[1]MWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua.

Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por aspersión o a ultrafiltración. Antes de separar la Het[1]MWW de la suspensión, es posible aumentar el contenido de Het[1]MWW de la suspensión concentrando la suspensión. Si se lava según se aplica, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación de Het[1]MWW de la suspensión, preferiblemente conseguida mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene Het[1]MWW se somete preferiblemente a un secado previo, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente en una etapa (v.4) a temperaturas en el intervalo de 100 a 300ºC, más preferiblemente de 150 a 275ºC, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Tal secado puede realizarse, por ejemplo, mediante secado por aspersión. Además, es posible separar la Het[1]MWW de la suspensión mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por aspersión.

Después del secado, la Het[1]MWW se somete preferiblemente a calcinación en una etapa (v.5) a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC, más preferiblemente de 550 a 675ºC, más preferiblemente de 600 a 675ºC en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre.

Por lo tanto, el proceso puede comprender adicionalmente

(v) tratar con ácido la Het[1]MWW obtenida a partir de (iv) mediante un proceso que comprende

(v.1) suspender la Het[1]MWW en un sistema de disolvente líquido, preferiblemente agua, conteniendo dicho sistema de disolvente líquido al menos un ácido, que preferiblemente contiene ácido nítrico;

(v.2) calentar la suspensión obtenida a partir de (v.1) a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C durante un tiempo en el intervalo de 17 a 25 h;

(v.3) separar la Het^1MWW tratado con ácido de la suspensión;

(v.4) preferiblemente secar la Het^1MWW separada de acuerdo con (v.3), preferiblemente mediante secado por aspersión;

(v.5) preferiblemente calcinar la Het^1MWW obtenida de (v.3) o (v.4), preferiblemente a temperaturas en el rango de 500 a 700°C.

Como se menciona anteriormente, el Ti se incorpora preferiblemente como Het^1 en la MWW. De acuerdo con esta variante, la TiMWW obtenida de (v) tiene preferiblemente un contenido de Ti en el rango de 1.3 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti elemental, un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 39.5 a 45.5% en peso, más preferiblemente de 40.5 a 44.5% en peso, más preferiblemente de 41.5 a 43.5% en peso, calculado como Si elemental, y un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.10 a 0.25% en peso, más preferiblemente de 0.11 a 0.20% en peso, más preferiblemente de 0.13 a 0.18% en peso, calculado como C elemental.

Por lo tanto, el proceso que se define como se hizo anteriormente puede comprender adicionalmente

(v) tratar con ácido la TiMWW obtenida a partir de (iv) mediante un proceso que comprende

(v.1) suspender la TiMWW en un sistema de disolvente líquido, preferiblemente agua, conteniendo dicho sistema de disolvente líquido al menos un ácido, que preferiblemente contiene ácido nítrico;

(v.2) calentar la suspensión obtenida a partir de (v.1) a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C durante un tiempo en el intervalo de 17 a 25 h;

(v.3) separar la TiMWW tratado con ácido de la suspensión;

(v.4) preferiblemente secar la TiMWW separada de acuerdo con (v.3), preferiblemente mediante secado por aspersión;

(v.5) preferiblemente calcinar la TiMWW obtenida de (v.3) o (v.4), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC.

Aun adicionalmente, se describe un material zeolítico de estructura MWW de zeolita que contiene Ti (TiMWW), que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1.3 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti elemental, un contenido de Si preferiblemente en el rango de 39.5 a 45.5% en peso, más preferiblemente de 40.5 a 44.5% en peso, más preferiblemente de 41.5 a 43.5% en peso, calculado como Si elemental, y un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.10 a 0.25% en peso, más preferiblemente de 0.11 a 0.20% en peso, más preferiblemente de 0.13 a 0.18% en peso, calculado como C elemental.

La Het^1MWW obtenida de (v) se puede someter, por ejemplo, a una etapa posterior según la cual se prepara una plantilla con base en el material zeolítico, por ejemplo mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

Etapa (vi)

La Het^1MWW obtenida de (v) puede someterse a una etapa (vi) adicional en la que al menos un segundo heteroátomo Het^2 se incorpora en la Het^1MWW.

La Het^1MWW, obtenida de (iv) o (v), se suspende preferiblemente en una etapa (vi.1) en un sistema de disolvente líquido que preferiblemente comprende agua, más preferiblemente consiste en agua. Adicionalmente, el sistema de disolvente líquido contiene al menos una fuente adecuada de Het^2, también denominada precursor que contiene Het^2. Como segundo heteroátomo Het^2, Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una mezcla de dos o más de ellos son preferidos. En general, Het^2 puede ser el mismo que Het^1. Preferiblemente, Het^2 es diferente de Het^1. De acuerdo con la presente invención, Zn es el más preferido.

Con respecto a las fuentes preferidas de zinc, se pueden mencionar óxido de zinc, haluros de zinc, acetato de zinc y nitrato de zinc, siendo especialmente preferidos el acetato de zinc y el nitrato de zinc.

Con respecto a las fuentes preferidas de titanio, pueden mencionarse el óxido de titanio, el haluro de titanio y los tetraalquilortotitanatos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a esto. Entre estos, los haluros de titanio y los tetraalquilortotitanatos son más preferidos. Más preferidos son tetrafluoruro de titanio, tetraetilortotitanato, tetrapropilortotitanato y tetrabutilortotitanato, siendo el tetrabutilortotitanato el especialmente preferido.

Con respecto a las fuentes preferidas de aluminio, se puede mencionar alúmina, nitrato de aluminio, siendo especialmente preferido el nitrato de aluminio.

Con respecto a las fuentes preferidas de zirconio, se pueden mencionar óxido de zirconio, haluros de zirconio y tetraalcóxidos de zirconio. Entre estos, se prefieren más los haluros de zirconio y los tetraalcóxidos de zirconio. Más preferidos son tetrafluoruro de zirconio, tetraetóxido de zirconio, tetrabutóxido de zirconio.

Con respecto a las fuentes preferidas de vanadio, pueden mencionarse óxido de vanadio, haluros de vanadio y óxidos de trialóxido de vanadio. Entre estos, los haluros de vanadio y los óxidos de trialóxido de vanadio son más preferidos. Más preferidos son el tricloruro de vanadio y el oxitrisopropóxido de vanadio.

Con respecto a las fuentes preferidas de niobio, pueden mencionarse óxido de niobio, haluros de niobio y tetraalcanoatos de niobio. Más preferidos son los tetraalcanoatos de niobio, siendo especialmente preferidos los tetrakis (2-etilhexanoato) de niobio.

Con respecto a las fuentes preferidas de tantalio, se pueden mencionar óxido de tantalio, haluros de tantalio y disulfuro de tantalio, siendo especialmente preferido el disulfuro de tantalio.

Con respecto a las fuentes preferidas de cromo, se pueden mencionar el acetato de cromo, el nitrato de cromo y los haluros de cromo, siendo especialmente preferido el nitrato de cromo.

Con respecto a las fuentes preferidas de molibdeno, se pueden mencionar óxido de molibdeno, haluros de molibdeno y sulfuro de molibdeno, siendo especialmente preferido el tricloruro de molibdeno.

Con respecto a las fuentes preferidas de tungsteno, se pueden mencionar óxido de tungsteno y haluros de tungsteno, siendo especialmente preferido el tetracloruro de tungsteno.

Se pueden mencionar las fuentes preferidas de manganeso, óxido de manganeso, haluros de manganeso, acetato de manganeso y acetilacetonato de manganeso, siendo el trisacetilacetonato de manganeso el especialmente preferido.

Con respecto a las fuentes preferidas de hierro, se pueden mencionar óxido de hierro, haluros de hierro, acetato de hierro y nitrato de hierro, siendo especialmente preferido el nitrato de hierro.

Con respecto a las fuentes preferidas de cobalto, pueden mencionarse el óxido de cobalto, los haluros de cobalto y el trisacetilacetonato de cobalto, siendo especialmente preferido el trisacetilacetonato de cobalto.

Se pueden mencionar las fuentes preferidas de níquel, óxido de níquel, haluros de níquel, nitrato de níquel y acetato de níquel, siendo especialmente preferidos el nitrato de níquel y el acetato de níquel.

Con respecto a las fuentes preferidas de galio, óxido de galio, haluros de galio y nitrato de galio se pueden mencionar, siendo especialmente preferidos el nitrato de galio, el tricloruro de galio y el trifluoruro de galio.

Se pueden mencionar las fuentes preferidas de indio, óxido de indio, haluros de indio y trialcoxiindio, siendo especialmente preferidos tricloruro de indio, trifluoruro de indio y triisopróxido de indio.

Se pueden mencionar las fuentes preferidas de estaño, óxido de estaño, haluros de estaño y tetraalcoxinas, siendo especialmente preferidos tetracloruro de estaño, tetrafluoruro de estaño, tetraetoxi de estaño y tetra-tert-butoxi de estaño.

Con respecto a las fuentes preferidas de plomo, pueden mencionarse los haluros de plomo y el tetraalcoxi plomo, siendo especialmente preferidos el acetato de plomo, el cloruro de plomo, el nitrato de plomo, el acetilacetonato de plomo y siendo especialmente preferido el plomo.

En la suspensión de (vi.1), la relación de Het^2 con respecto a Si en Het^1MWW está preferiblemente en el rango de 0.001:1 a 0.3:1. En particular, en lo que respecta al precursor que contiene Zn, prefirió usarlo en una cantidad que permita obtener la ZnTiMWW preferida descrito a continuación.

En una etapa posterior (vi.2), la suspensión obtenida a partir de (vi.1) se calienta a una temperatura preferiblemente en el intervalo de 75 a 125ºC, más preferiblemente de 85 a 115ºC, más preferiblemente de 95 a 105°C, durante un tiempo en el intervalo preferiblemente de 3 a 6 h, más preferiblemente de 3.5 a 5 h. Por lo tanto, la Het^2 está impregnada en húmedo en la Het^1MWW.

Alternativamente, es concebible preparar un sistema de disolvente líquido que contenga al menos el precursor que contiene Het^2, e incorporar al menos un Het^2 en la Het^1MWW pulverizando el sistema de disolvente líquido sobre la Het^1MWW. También es posible una combinación adecuada de aspersión e impregnación húmeda.

Después de la impregnación, la Het^2Het^1MWW obtenida preferiblemente se separa adecuadamente de la suspensión. Todos los métodos de separación de Het^2Het^1MWW de la suspensión son concebibles. De manera especialmente preferible, la separación se lleva a cabo mediante métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la Het^2Het^1MWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Si se lava según se aplica, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Posteriormente, la torta de filtro preferiblemente lavada se somete a un secado previo, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 5 a 15 horas, más preferiblemente de 8 a 12.

Por lo tanto, el proceso puede comprender además

(vi) incorporar al menos un segundo heteroátomo (Het^2) en la Het^1MWW obteniendo de este modo un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene al menos dos heteroátomos (Het^2Het^1MWW) mediante un proceso que comprende

(vi.1) suspender la Het^1MWW en un sistema disolvente líquido, preferiblemente agua, dicho sistema disolvente líquido que contiene al menos un precursor que contiene Het^2, preferiblemente al menos una sal de la Het^2, en donde el segundo heteroátomo (Het^2) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente Zn;

(vi.2) calentar la suspensión obtenida a partir de (v.1) a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C durante un tiempo en el intervalo de 3 a 6 h;

(vi.3) separar opcionalmente la Het^2Het^1MWW de la suspensión.

Como se menciona anteriormente, Ti se incorpora preferiblemente como Het^1 y Zn se incorpora preferiblemente como Het^2. Según la presente invención, la ZnTiMWW obtenida a partir de la impregnación en (vi.2), preferiblemente después del lavado y preferiblemente el secado previo, tiene un contenido de Zn preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Zn elemental, un contenido de Ti preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Ti elemental, un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 39 a 45% en peso, calculado como Si elemental, y un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 1.7% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, más preferiblemente de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como C elemental.

Por lo tanto, el proceso puede comprender adicionalmente

(vi) incorporación de Zn en la TiMWW obteniendo de este modo un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene Zn y Ti (ZnTiMWW) mediante un proceso que comprende

(vi.1) suspender la TiMWW en un sistema de disolvente líquido, preferiblemente agua, conteniendo dicho sistema de disolvente líquido al menos un precursor que contiene Zn;

(vi.2) calentar la suspensión obtenida a partir de (v.1) a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C durante un tiempo en el intervalo de 3 a 6 h, y opcionalmente lavar y pre-secar el obtenido ZnTiMWW;

(vi.3) separar opcionalmente la ZnTiMWW de la suspensión.

Además, se describe un material zeolítico de estructura zeolítica MWW que contiene Zn y Ti (ZnTiMWW), que tiene un contenido de Zn preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Zn elemental, un contenido de Ti preferiblemente en el rango de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Ti elemental, un contenido de Si preferiblemente en el rango de 39 a 45% en peso, calculado como Si elemental, y un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 1.7% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, más preferiblemente de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como C elemental.

La Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW obtenida de la separación en (vi.3), seguida opcionalmente de lavado y presecado, se puede pasar a una etapa de secado según la cual, preferiblemente, la torta de filtrado previamente secada se seca a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Debe entenderse que en este contexto de la presente invención, el secado no se lleva a cabo mediante un método de secado rápido, tal como secado por aspersión, sino mediante secado convencional tal como secado en un horno adecuado o similar. Después del secado, la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, se puede someter a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre, preferiblemente en aire o aire pobre. Esta calcinación se lleva a cabo preferiblemente en un horno de mufla, horno rotatorio y/o un horno de calcinación de cinta, en donde la calcinación se lleva a cabo generalmente durante 0.5 horas o más, por ejemplo durante un tiempo en el intervalo de 0.25 a 12 horas, preferiblemente desde o desde 0.5 a 6 horas. Durante la calcinación, es posible mantener las temperaturas constantes o cambiar las temperaturas de forma continua o discontinua. Si la calcinación se efectúa dos veces o más, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas. Las temperaturas de calcinación están preferiblemente en el intervalo de hasta 700°C, preferiblemente de 400 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 700°C, más preferiblemente de 600 a 700°C, más preferiblemente de 625 a 675°C.

La Het^2Het^1MWW así obtenida puede someterse, por ejemplo, a una etapa posterior según la cual se prepara una plantilla con base en el material zeolítico, por ejemplo mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

La Het^2Het^1MWW separada y opcionalmente lavada y secada previamente, preferiblemente la ZnTiMWW, se somete a secado rápido, preferiblemente a secado por aspersión en una etapa (vi.4), preferiblemente seguida de una etapa (vi.5) de calcinación del polvo de aspersión obtenido de (vi.4). En lo que respecta al paso (vi.4), se prefiere que con base en la Het^2Het^1MWW separada y opcionalmente lavada y secada previamente, se prepare una suspensión acuosa que se somete a dicho secado por aspersión en (vi.4). A partir del secado por aspersión, se obtiene un polvo de aspersión.

En general, es concebible que este polvo de aspersión contenga la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW en cantidades arbitrarias. Por ejemplo, puede ser concebible que el polvo de aspersión, aparte de la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, contenga además al menos un compuesto químico que actúa como material aglutinante. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Minerales de arcilla y alúmina producida de manera natural o producida sintéticamente, como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcoxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al_2O_3. Otros aglutinantes concebibles podrían ser compuestos anfifílicos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Los aglutinantes adicionales pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaína, hectorita, bentonitas, halloysitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Según esta realización concebible, el polvo de aspersión puede contener, en función del peso del polvo de aspersión, hasta 95% en peso o hasta 90% en peso o hasta 85% en peso o hasta 80% en peso o más hasta 75% en peso o hasta 70% en peso o hasta 65% en peso o hasta 60% en peso o hasta 55% en peso o hasta 50% en peso o hasta 45% en peso o hasta 40% en peso o hasta 35% en peso o hasta 30% en peso o hasta 25% en peso o hasta 20% en peso o hasta 15% en peso o hasta 10% en peso o hasta 5% en peso de uno o más materiales aglutinantes.

Estos aglutinantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, durante el secado por aspersión y/o la calcinación posterior, forman el aglutinante deseado. Ejemplos de tales precursores de aglutinantes son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxititanatos, tetraalcoxizirconatos o una mezcla de dos o más

tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxititanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos uno tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxizirconato o de al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxizirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxizirconato. En el contexto de la presente invención, pueden preferirse aglutinantes que comprenden total o parcialmente SiO_2, o que son un precursor de SiO_2, a partir de los cuales se forma SiO_2. En este contexto, se pueden usar sílice coloidal y la denominada sílice de "proceso húmedo" y la denominada sílice de "proceso seco". Particularmente preferiblemente esta sílice es sílice amorfa, el tamaño de las partículas de sílice está, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice está en el intervalo de 50 a 500 m^2/g. La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice de "proceso húmedo" está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otros, se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal en la presente invención.

No se añade aglutinante ni precursor de aglutinante a la suspensión que contiene Het^2Het^1MWW, preferiblemente ZnTiMWW, cuando la suspensión se prepara de acuerdo con (vi.4). Por lo tanto, la suspensión que se somete a secado por aspersión de acuerdo con (ii) no contiene un aglutinante o un precursor de un aglutinante.

Si se desea, se puede añadir al menos agente formador de poros cuando se prepara la suspensión de acuerdo con (vi.4). Los agentes formadores de poros que se pueden usar son preferiblemente polímeros que son dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o en mezclas de disolventes acuosos. Tales polímeros pueden ser compuestos de vinilo poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, tales como, por ejemplo, derivados de celulosa o celulosa, tales como por ejemplo, metil celulosa, o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados pueden ser, por ejemplo, pulpa o grafito. Si se desea con respecto a las características de los poros, se puede usar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, los agentes formadores de poros se eliminan por calcinación de acuerdo con (vi.5) para dar el polvo de aspersión.

No se agrega agente formador de poros cuando la suspensión se prepara de acuerdo con (vi.4). Por lo tanto, la suspensión que se somete a secado por aspersión de acuerdo con (vi.4) no contiene un agente formador de poros.

En lo que respecta al contenido de la suspensión proporcionada en (vi.4) con respecto a la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, se eligen tales concentraciones que permiten la preparación del polvo de aspersión como se discutió anteriormente. Preferiblemente, la suspensión proporcionada en (vi.4) tiene un contenido sólido en el intervalo de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso. Rangos preferidos son de 10 a 15% en peso o de 11 a 16% en peso o de 12 a 17% en peso o de 13 a 18% en peso o de 14 a 19% en peso o de 15 a 20% en peso.

Cuando se proporciona la suspensión, la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, se puede suspender en cualquier líquido o mezcla adecuada de dos o más líquidos. Preferiblemente, la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, se suspende en agua o en una mezcla de agua y al menos otro líquido adecuado adicional. Más preferiblemente, la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW se suspende en agua como único líquido. Por lo tanto, la suspensión proporcionada en (vi.4) es preferiblemente una suspensión acuosa.

Por lo tanto, la suspensión proporcionada y sometida a secado por aspersión en (vi.4) consiste esencialmente en Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW proporcionado como se discutió anteriormente en este documento, y agua. Preferiblemente, el contenido de la suspensión, proporcionado sometido a secado por aspersión en (vi.4), con respecto a la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, y el agua es al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

De acuerdo con (vi.4), la suspensión proporcionada se somete preferiblemente a secado por aspersión.

Generalmente, el secado por aspersión es un método directo de secado, por ejemplo lechadas o suspensiones, alimentando una lechada o suspensión líquido-sólido bien dispersada con un atomizador adecuado y, posteriormente, secado instantáneo en una corriente de gas caliente. De ese modo, la lechada o suspensión se pasa continuamente sobre boquillas, discos de aspersión u otros medios de aspersión adecuados (se hace referencia, por ejemplo, a Arthur Lefebvre, "Atomisation and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, ISBN 0-89116-603-3) y se pulveriza en una cámara de secado que se calienta adecuadamente con al menos un gas caliente. El secado por aspersión generalmente se lleva a cabo continuamente, ya sea sin o con (modo de aglomeración) devolviendo el sólido al compartimiento de aspersión. El secado por aspersión se describe, por ejemplo, en K. Masters, "Spray Drying

Handbook", Longman Scientific & Technical, 1991, ISBN 0-582-06266-7. El atomizador mencionado anteriormente puede ser de varios tipos diferentes. Lo más común es la aspersión de las ruedas, que utiliza la rotación de alta velocidad de una rueda o un disco para dividir la suspensión en gotitas que salen de la rueda hacia una cámara y se secan choque con vacío antes de golpear las paredes de la cámara. La aspersión también puede lograrse mediante boquillas de un solo componente que dependen de la presión hidrostática para forzar la suspensión a través de una pequeña boquilla. También se utilizan boquillas de componentes múltiples, como boquillas de dos componentes, en donde se usa presión de gas para forzar la suspensión a través de la boquilla. El uso de un aspersor giratorio también es concebible.

Se prefiere especialmente emplear un gas de secado que tenga una temperatura en el intervalo de 100 a 500°C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 450°C, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 400°C, más preferiblemente en el intervalo de 250 a 350ºC, más preferiblemente en el intervalo de 275 a 325ºC. Como gas para secado, pueden emplearse aire, aire pobre u oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10% en volumen, preferiblemente de hasta 5% en volumen, más preferiblemente de menos de 5% en volumen, como, por ejemplo, de hasta 2% en volumen. Se prefiere usar gases inertes como gas de secado. El nitrógeno técnico es especialmente preferido como gas de secado. La velocidad de flujo del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 400 a 700 kg/h, más preferiblemente de 500 a 600 kg/h, más preferiblemente de 525 a 575 kg/h tal como 525, 530, 535, 540, 545, 550, 555, 560, 565, 570, o 575 kg/h.

Se prefiere especialmente emplear un gas de boquilla que tenga una temperatura en el intervalo de 10 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 75°C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 50°C, más preferiblemente en el rango de 20 a 30°C. Como gas de boquilla, puede emplearse aire, aire pobre o mezclas de oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10% en volumen, preferiblemente de hasta 5% en volumen, más preferiblemente de menos de 5% en volumen, como para ejemplo, de hasta 2% en volumen. Se prefiere usar gases inertes como gas de boquilla. El nitrógeno técnico es especialmente preferido como gas de boquilla. El caudal del gas de boquilla está preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 kg/h, más preferiblemente de 15 a 35 kg/h, más preferiblemente de 20 a 25 kg/h.

Como boquilla, se prefiere especialmente una boquilla de dos componentes. En particular, dicha boquilla de dos componentes tiene un diámetro en el intervalo de 2 a 6 mm, preferiblemente de 3 a 5 mm, más preferiblemente de 3.5 a 4.5 mm, más preferiblemente de 3.9 a 4.1 mm, más preferiblemente de 4 mm.

Además, se prefiere usar una torre de aspersión configurada con un deshumidificador, un filtro y un depurador, preferiblemente en esta secuencia, a través de cuya configuración se pasa el gas de secado junto con la suspensión que se va a pulverizar. La temperatura del gas de secado como se describió anteriormente debe entenderse como la temperatura inicial del secado que se pasa al deshumidificador.

Por lo tanto, en (vi.4), se usa un aparato de aspersión, preferiblemente una torre de aspersión para secar por aspersión la suspensión, teniendo dicho aparato al menos una boquilla de aspersión, preferiblemente al menos una boquilla de dos sustancias, más preferiblemente una boquilla de dos sustancias, teniendo dicha boquilla un diámetro en el intervalo de 3.5 a 4.5 mm, preferiblemente de 3.9 a 4.1 mm.

Además, en (vi.4), se usa un aparato de aspersión, preferiblemente una torre de aspersión para secar por aspersión la suspensión, funcionando dicho aparato con un gas de boquilla que tiene una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 30°C, y un gas de secado que tiene una temperatura en el intervalo de 250 a 350°C, preferiblemente de 275 a 325°C, siendo dicho gas de la boquilla preferiblemente un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico, y dicho gas de secado preferiblemente es un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico.

El polvo de aspersión que se obtiene de (vi.4) tiene un contenido de humedad residual preferido de preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente de al menos 4% en peso, más preferiblemente de al menos 3% en peso, más preferiblemente de al menos 2% en peso.

Además, se describe un polvo de aspersión, que se puede obtener o ser obtenido mediante el proceso como se discutió anteriormente.

De acuerdo con (vi.5), el polvo de aspersión obtenido a partir de (vi.4) opcionalmente se calcina. Se prefiere someter el polvo de aspersión obtenido a partir de (vi.4) a calcinación.

La calcinación del polvo de aspersión puede efectuarse en cualquier atmósfera de gas adecuada, prefiriéndose aire y/o aire pobre. Además, las calcinaciones se llevan a cabo preferiblemente en un horno de mufla, horno rotatorio y/u horno de calcinación de cinta, en donde la calcinación generalmente se lleva a cabo durante 0.5 horas o más, por ejemplo durante un tiempo en el intervalo de 0.25 a 12 horas, preferiblemente desde o desde 0.5 a 6 horas, más

preferiblemente desde 1 a 3 horas. Durante la calcinación, es posible mantener las temperaturas constantes o cambiar las temperaturas de forma continua o discontinua. Si la calcinación se realiza dos o más veces, las temperaturas de calcinación en los pasos individuales pueden ser diferentes o idénticas. Las temperaturas de calcinación están preferiblemente en el intervalo de hasta 700°C, preferiblemente de 400 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 700°C, más preferiblemente de 600 a 700°C, más preferiblemente de 625 a 675°C tal como de 625 a 645°C o de 635 a 655°C o de 645 a 665°C o de 655 a 675°C.

Por lo tanto, un proceso para la preparación de un material zeolítico de estructura zeolítica MWW que contiene al menos un heteroátomo Het^1 y al menos un heteroátomo Het^2 (Het^2Het^1MWW), preferiblemente ZnTiMWW, y Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW, obtenible o que se puede obtener por este proceso que se describe - que no está cubierto por la presente invención-, comprendiendo dicho proceso además

(vi) incorporar al menos un segundo heteroátomo (Het^2), preferiblemente Zn, en la Het^1MWW, preferiblemente la TiMWW, obteniendo de este modo un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene al menos dos heteroátomos (Het^2Het^1MWW), preferiblemente ZnTiMWW, mediante un proceso que comprende

(vi.1) suspender la Het^1MWW en un sistema disolvente líquido, preferiblemente agua, dicho sistema disolvente líquido que contiene al menos un precursor que contiene Het^2, preferiblemente al menos una sal de Het^2, en donde el segundo heteroátomo (Het^2) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Ti, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente Zn;

(vi.2) calentar la suspensión obtenida a partir de (v.1) a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C durante un tiempo en el intervalo de 3 a 6 h;

(vi.3) separar la Het^2Het^1MWW de la suspensión;

(vi.4) preferiblemente secar la Het^2Het^1MWW separada de acuerdo con (vi.3), preferiblemente mediante secado por aspersión;

(vi.5) calcinar opcionalmente Het^2Het^1MWW obtenida a partir de (vi.3) o (vi.4), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C.

A partir de dicho secado por aspersión de acuerdo con la etapa (vi.4), y preferiblemente de la calcinación posterior en la etapa (vi.5), se obtiene preferiblemente un polvo de aspersión, cuyas partículas tienen un valor de Dv10 de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho polvo de aspersión mesoporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría con Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del polvo de aspersión, al menos 95% en peso de un material zeolítico Het^2Het^1MWW, preferiblemente ZnTiMWW. El término "valor de Dv10" al que se hace referencia en el contexto de la presente invención describe el tamaño de partícula medio en donde 10% en volumen de las partículas del polvo de aspersión tienen un tamaño más pequeño. Preferiblemente, el valor de Dv10 es al menos 2.5, más preferiblemente al menos 3. Según la presente invención, los valores de Dv10 se determinan preparando una suspensión de 1.0 g del polvo de aspersión en 100 g de agua desionizada, agitando la suspensión durante 1 minuto y midiendo el valor de Dv10 en un Mastersizer S versión 2.15 de lecho largo, ser. No. 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania, con los siguientes parámetros del aparato:

- anchura focal: 300RF mm
- longitud del haz: 10.00 mm
- módulo: MS17
- sombreado: 16.9%
- modelo de dispersión: 3$$D
- modelo de análisis: polidisperso
- corrección: ninguna.

El término "4V/A" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a cuatro veces el volumen acumulado V de los poros entre 2 y 50 nm, dividido por A qué se refiere a la superficie acumulada de los poros entre 2 y 50 nm.

La Het^2Het^1MWW, preferiblemente el polvo de aspersión que contiene ZnTiMWW, no contiene esencialmente ningún otro compuesto químico que la Het^2Het^1MWW, preferiblemente el material zeolítico ZnTiMWW como tal. Preferiblemente, el polvo de aspersión de la invención comprende, con base en el peso del polvo de aspersión, al menos 95, más preferiblemente al menos 96% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.7% en peso de Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW.

La cristalinidad de la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW que está contenida en el polvo de aspersión de la invención, según se determina por análisis de difracción de rayos X (XRD), puede variar en intervalos amplios. Por ejemplo, la cristalinidad de la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW puede ser de al menos 20%, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 40%, más preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 70%. La cristalinidad de la Het^2Het^1MWW, preferiblemente la ZnTiMWW que está contenida en el polvo de aspersión de la invención es al menos 80%, preferiblemente al menos 81%, más preferiblemente al menos 82%, más preferiblemente al menos 83%, más preferiblemente al menos 84%. más preferiblemente al menos 85%. Se debe entender que cada valor tiene una imprecisión de medición de más/menos 10%.

Preferentemente, el material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene al menos dos heteroátomos Het^1 y Het^2 (Het^2Het^1MWW) según la presente invención tiene un contenido de Het^2 en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Het^2 elemental y con base en el peso de la Het^2Het^1MWW, y que tiene un contenido de Het^1 en el rango de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Het^1 elemental y con base en el peso de la Het^2Het^1MWW.

En particular, en lo que respecta a la ZnTiMWW preferida que está contenida en el polvo de aspersión, no existen restricciones específicas en lo que respecta al contenido de Zn de la ZnTiMWW. Generalmente, los contenidos de Zn, calculados como Zn elemental, en el rango de, por ejemplo, hasta 5% en peso son concebibles, con rangos imaginables de 0.01 a 5% en peso, o de 0.02 a 4% en peso, o de 0.05 a 3% en peso, o de 0.1 a 2% en peso. Sorprendentemente, en particular si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe en detalle a continuación, se encontró que es de particular ventaja si el contenido de Zn de la ZnTiMWW está en un rango estrecho de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Zn y con base en el peso de la ZnTiMWW. No existen restricciones específicas en lo que respecta al contenido de Ti de la ZnTiMWW. Generalmente, los contenidos de Ti, calculados como Ti elemental, en el rango de, por ejemplo, hasta 5% en peso son concebibles, con rangos imaginables de 0.01 a 5% en peso, o de 0.02 a 4% en peso, o de 0.05 a 3% en peso, o de 0.1 a 2% en peso. En particular, si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe en detalle a continuación, se encontró que es de particular ventaja si el contenido de Ti de la ZnTiMWW está en un estrecho rango de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Ti y con base en el peso de la ZnTiMWW.

La Het^2Het^1MWW así obtenida, en particular el polvo de aspersión Het^2Het^1MWW, puede someterse, por ejemplo, a una etapa posterior según la cual se prepara una plantilla con base en el material zeolítico, por ejemplo mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

Los materiales zeolíticos se pueden usar como tales para cualquier fin concebible tal como agentes catalíticamente activos, tamices moleculares, adsorbentes, cargas, material de partida para la preparación de plantillas y similares. Los materiales zeolíticos se usan como agente catalíticamente activo. En particular para la ZnTiMWW preferida, el material zeolítico se usa como agente catalíticamente activo, preferiblemente para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente en acetonitrilo como disolvente y/o preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Además, se describe un proceso de epoxidación que no está cubierto por la presente invención, preferiblemente un proceso para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, más preferiblemente un proceso para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente un proceso para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente, en cuyo proceso el material zeolítico, en particular la ZnTiMWW como se describe anteriormente, preferiblemente obtenido del proceso como se describió anteriormente se emplea como catalizador.

La presente invención se caracteriza preferiblemente por las siguientes realizaciones y la combinación de estas realizaciones según lo indicado por sus dependencias:

I. Un proceso para la preparación de un material zeolítico, que comprende

(i) proporcionar un material zeolítico que contiene boro (B-Zeolita);

(ii) desborar la zeolita B con un sistema de disolvente líquido a una temperatura en el intervalo de 95 a 100°C, obteniendo de este modo una zeolita B desborada (zeolita);

en donde el sistema de disolvente líquido es agua, y en donde dicho sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, el ácido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido

oxálico y ácido tartárico; en donde la desboración según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.

II. El proceso de la realización I, en donde en (i), el material zeolítico B-Zeolita que contiene boro es B-MWW, proporcionado por un proceso que comprende

(a) sintetizar hidrotérmicamente la zeolita B a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de boro y al menos un compuesto plantilla, para obtener la zeolita B en su licor madre;

(b) separar la zeolita B de su licor madre;

(c) preferiblemente secar la zeolita B separada de acuerdo con (b), preferiblemente secar por aspersión la zeolita B separada de acuerdo con (b);

(d) calcinar opcionalmente la zeolita B obtenida a partir de (b) o (c), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700ºC.

III. El proceso de la realización II, en donde en (i), el material zeolítico que contiene boro es B-MWW, proporcionado por un proceso que comprende

(a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene sílice coloidal estabilizada con amoniaco como al menos una fuente de silicio, ácido bórico como al menos una fuente de boro y al menos un compuesto plantilla seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina, y una mezcla de las mismas, para obtener el precursor B-MWW en su licor madre;

(b) separar el precursor B-MWW de su licor madre;

(c) preferiblemente secar el precursor B-MWW separada de acuerdo con (b), preferiblemente secar por aspersión la B-MWW separada de acuerdo con (b);

(d) calcinar del precursor B-MWW obtenida de (b) o (c), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700°C, obteniéndose la B-MWW.

IV. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a III, en donde la zeolita B proporcionada en (i) es un material zeolítico exento de aluminio.

V. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a IV, en donde la zeolita B proporcionada en (i) tiene un contenido de B en el intervalo de 0.5 a 5.0% en peso, más preferiblemente de 0.75 a 4.0% en peso, más preferiblemente de 1.0 a 3.0% en peso, calculado como elemento y con base en el peso total de la zeolita B.

VI. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a V, en donde la zeolita B proporcionada en (i) se proporciona en forma de un polvo de aspersión o un granulado de aspersión.

VII. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a VI, en donde en la desboración según (ii), la relación en peso de Zeolita B con respecto al sistema de disolvente líquido está en el intervalo de 1:5 a 1:40, preferiblemente de 1:10 a 1:30, más preferiblemente de 1:10 a 1:20.

VIII. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a VII, en donde la desboración según (ii) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, en donde entre al menos 2 etapas de tratamiento, la zeolita, es decir, la MWW se seca, preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 a 150°C.

IX. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a VIII, en donde el sistema de disolvente líquido es agua y el desborado según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 8 a 15 h, preferiblemente de 9 a 12 h, en donde preferiblemente, el desborado según (ii) se lleva a cabo a reflujo.

X. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a IX, en donde durante la desboración según (ii), se agita el sistema disolvente líquido.

XI. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a X, y en donde la zeolita obtenida en (ii) tiene un contenido de B de como máximo 0.2% en peso, más preferiblemente como máximo 0.1% en peso, calculado como elemento y con base en el peso total de la zeolita

XII. El proceso de cualquiera de las realizaciones I a XI, que comprende adicionalmente

(iii) postratamiento de la zeolita obtenida de (ii) mediante un proceso que comprende

(iii.1) separar la zeolita del sistema disolvente líquido;

(iii.2) preferiblemente secar la zeolita separada, preferiblemente mediante secado por aspersión;

(iii.3) calcinar opcionalmente la zeolita, obtenida de (iii.1) o (iii.2), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una MWW desborada

1 Preparación de MWW que contiene boro

Se proporcionaron 470.4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 162.5 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se añadieron 272.5 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se añadieron 392.0 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora.

La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170°C durante 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 170°C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h; durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50-60°C en 5 h. La suspensión acuosa que contenía B-MWW tenía un pH de 11.3 determinado mediante medición con un electrodo de pH.

A partir de dicha suspensión, el precursor B-MWW se separó por filtración. La torta del filtro se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm.

A partir de la torta de filtro así obtenida, se preparó una suspensión acuosa que tenía un contenido de sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico

gas de secado por temperatura:

• temperatura torre de aspersión (entrada): 288-291°C

• temperatura torre de aspersión (salida): 157-167°C

• temperatura de filtro (entrada): 150-160°C

• temperatura de depurador (entrada): 40-48°C

• temperatura de depurador (salida): 34-36°C

diferencia de presión de filtro:	8.3-10.3 mbar

boquilla:

● proveedor de boquillas de componente superior Gerig; tamaño 0

● temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente

● presión del gas de la boquilla: 2.5 bar

modo de operación:	nitrógeno sin mezcla
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla

configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
flujo de gas:	1.900 kg/h
material de filtro:	Nomex® con aguja de 20 m^2
dosificación vía bomba de tubo flexible:	SP VF 15 proveedor: Verder

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de aspersión (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de aspersión, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650°C durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de boro (B) de 1.9% en peso, un contenido de silicio (Si) de 41% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0.18% en peso.

1.2 Preparación de MWW desborada

a) Desboración

Con base en el material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.1 anterior, se prepararon 4 lotes de zeolita MWW desionizada. En cada uno de los primeros 3 lotes, se emplearon 35 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.1 y 525 kg de agua. En el cuarto lote, se emplearon 32 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.1 y 480 kg de agua. En total, se emplearon 137 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.1 y 2025 kg de agua.

Para cada lote, la cantidad respectiva de agua se pasó a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., la cantidad dada del material secado por aspersión se suspendió en el agua. Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100ºC en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura de menos de 50°C.

El material zeolítico desborado resultante de estructura tipo MWW se separó de la suspensión por filtración a una presión de nitrógeno de 2.5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

El material zeolítico desborado obtenido en 4 lotes (625.1 kg de torta de filtro secada con nitrógeno en total) tenía un contenido de humedad residual del 79%, según se determinó usando una balanza de IR (infrarrojo) a 160°C.

b) Secado por aspersión de la torta de filtro secada con nitrógeno

A partir de la torta de filtro secada con nitrógeno que tiene un contenido de humedad residual del 79%, obtenida de acuerdo con la sección a) anterior, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico

gas de secado por temperatura:

- temperatura de torre de aspersión (entrada): 304°C
- temperatura de torre de aspersión (salida): 147-150°C
- temperatura de filtro (entrada): 133-141°C
- temperatura de depurador (entrada): 106-114°C

• temperatura de depurador (salida): 13-20°C

diferencia de presión del filtro:	1.3-2.3 mbar

boquilla:

• boquilla de componente superior: proveedor Niro, diámetro 4 mm

• caudal de gas de la boquilla: 23 kg/h

• presión del gas de la boquilla: 2.5 bar

modo de operación	nitrógeno sin mezcla
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión-filtro-depurador
flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	Nomex® con aguja de 10 m^2
dosificación vía bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de aspersión (una boquilla de dos componentes).

El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de aspersión, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material de MWW secado por aspersión obtenido tenía un contenido de B de 0.08% en peso, un contenido de Si de 42% en peso y un TOC de 0.23% en peso.

Ejemplo 2: Preparación de Het^1MWW, con Het^1 = Ti (no cubierto por la presente invención)

Con base en el material de MWW desborado como se obtuvo de acuerdo con el Ejemplo 1, se preparó un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene titanio (Ti), denominado en lo sucesivo TiMWW. La síntesis se realizó en dos experimentos, descritos a continuación como a) y b):

a) Primer experimento

Materiales de partida:	agua desionizada:	244.00 kg
	piperidina:	118.00 kg
	tetrabutilortotitanato:	10.90 kg
	material zeolítico desborado:	54.16 kg

Se transfirieron 54.16 kg del material zeolítico desborado de estructura tipo MWW a un primer recipiente A.

En un segundo recipiente B, se transfirieron 200.00 kg de agua desionizada y se agitaron a 80 r.p.m. Se añadieron 118.00 kg de piperidina bajo agitación, y durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó durante

aproximadamente 15°C. Posteriormente, se añadieron 10.90 kg de tetrabutilortotitanato y 20.00 kg de agua desionizada. La agitación se continuó durante 60 min.

La mezcla del recipiente B se transfirió luego al recipiente A, y se comenzó la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se introdujeron 24.00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B.

La mezcla en el recipiente B se agitó después durante 60 min a 70 r.p.m. Al comienzo de la agitación, el pH de la mezcla en el recipiente B fue 12.6, como se determinó con un electrodo de pH.

Después de dicha agitación a 70 r.p.m., la frecuencia disminuyó a 50 r.p.m., y la mezcla en el recipiente B se calentó a una temperatura de 170ºC en 5 h. A una velocidad de agitación constante de 50 r.p.m., la temperatura de la mezcla en el recipiente B se mantuvo a una temperatura esencialmente constante de 170ºC durante 120 h bajo presión autógena. Durante esta cristalización de TiMWW, se observó un aumento de presión de hasta 10.6 bar. Posteriormente, la suspensión obtenida que contiene TiMWW que tiene un pH de 12.6 se enfrió en 5 h.

La suspensión enfriada se sometió a filtración, y el licor madre separado se transfirió a la descarga de agua residual. La torta del filtro se lavó cuatro veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

A partir de 246 kg de dicha torta de filtro, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico

gas de secado por temperatura:

• temperatura de torre de aspersión (entrada): 304°C

• temperatura de torre de aspersión (salida): 147-152°C

• temperatura de filtro (entrada): 133-144°C

• temperatura de depurador (entrada): 111-123°C

• temperatura de depurador (salida): 12-18°C

diferencia de presión del filtro:	1.8-2.8 mbar

boquilla:

• boquilla de componente superior: proveedor Niro, diámetro 4 mm

• caudal de gas de la boquilla: 23 kg/h

• presión del gas de la boquilla: 2.5 bar

modo de operación:	nitrógeno sin mezcla
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	Nomex® con aguja de 10 m^2

dosificación vía bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de aspersión (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de aspersión, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material de TiMWW secado por aspersión obtenido del primer experimento tenía un contenido de Si de 37% en peso, un contenido de Ti de 2.4% en peso y un TOC de 7.5% en peso.

b) Segundo experimento

El segundo experimento se llevó a cabo de la misma manera que el primer experimento descrito en la sección a) anterior. El material de TiMWW secado por aspersión obtenido del segundo experimento tenía un contenido de Si de 36% en peso, un contenido de Ti de 2.4% en peso, un TOC de 8.0% en peso

Tratamiento ácido de TiMWW

Cada uno de los dos materiales de TiMWW secados por aspersión tal como se obtuvieron en el primer y el segundo experimentos descritos en el Ejemplo 2, secciones a) y b) anteriores, se sometió a tratamiento ácido como se describe a continuación en las secciones a) y b). En la sección c) más adelante, se describe cómo una mezcla de los materiales obtenidos de a) y b) se seca por aspersión. En la sección d) más adelante, se describe cómo se calcina el material secado por aspersión.

a) Tratamiento ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2, sección a)

Materiales de partida:	agua desionizada:	690.0 kg
	ácido nítrico (53 %):	900.0 kg
	Ti-MWW secado por aspersión a):	53.0 kg

Se depositaron 670.0 kg de agua desionizada en un recipiente. Se añadieron 900 kg de ácido nítrico y se añadieron 53.0 kg de la TiMWW secado por aspersión con agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 minutos. Posteriormente, la velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

Durante 1 h, la mezcla en el recipiente se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura y bajo presión autógena durante 20 h bajo agitación. La mezcla obtenida de este modo se enfrió a continuación en 2 h hasta una temperatura inferior a 50ºC.

La mezcla enfriada se sometió a filtración, y la torta del filtro se lavó seis veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después del último paso de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. El agua de lavado después del sexto paso de lavado tenía un pH de aproximadamente 2.7. Se obtuvieron 225.8 kg de torta de filtro seca.

b) Tratamiento con ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2, sección b)

Materiales de partida:	agua desionizada:	690.0 kg
	ácido nítrico (53 %):	900.0 kg
	Ti-MWW secado por aspersión b):	55.0 kg

El tratamiento con ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2, sección b) se llevó de la misma manera que el tratamiento con ácido del material secado por aspersión obtenido según el Ejemplo 2, sección a) como se describió anteriormente. El agua de lavado después del sexto paso de lavado tenía un pH de aproximadamente 2.7. Se obtuvieron 206.3 kg de torta de filtro seca.

c) Secado por aspersión de la mezcla de los materiales tratados con ácido obtenidos de a) y b)

A partir de 462.1 kg de la mezcla de tortas de filtro obtenidas a) y b), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de la boquilla:		nitrógeno técnico

gas de secado por temperatura:

• temperatura de torre de aspersión (entrada): 304-305°C

• temperatura de torre de aspersión (salida): 151°C

• temperatura de filtro (entrada): 141-143°C

• temperatura de depurador (entrada): 109-118°C

• temperatura de depurador (salida): 14-15°C

diferencia de presión del filtro:	1.7-3.8 mbar

boquilla:

• boquilla de componente superior: proveedor Niro, diámetro 4 mm

• caudal de gas de la boquilla: 23 kg/h

• presión del gas de la boquilla: 2.5 bar

modo de operación:	nitrógeno sin mezcla
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	Nomex® con aguja de 10 m^2
dosificación vía bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de aspersión (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de aspersión, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material de TiMWW tratado con ácido y secado por aspersión tenía un contenido de Si de 42% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso y un TOC de 1.7% en peso.

d) Calcinación del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con c)

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650°C en un horno giratorio durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de Si de 42.5% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso y un contenido de TOC de 0.15% en peso. La superficie de Langmuir se determinó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 612 m^2/g, el área superficial específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 442 m^2/g. El volumen de intrusión total determinado según la porosimetría con Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 4.9 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 104.6 m^2/g. El grado de cristalización determinado por XRD fue del 80%, el tamaño medio de cristalita fue de 31 nm. La XRD del material se muestra en la Figura 1.

Ejemplo 3: Preparación de materiales zeolíticos B-MWW

3.1 Se mezclaron 22.050 kg de agua desionizada y 8.515 kg de piperidina en un tanque con agitación. Se añadieron 5.076 kg de ácido bórico bajo agitación y se continuó la agitación durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 4.900 kg de sílice pirógena (Aerosil® 200) y se continuó la agitación durante 2 h. La velocidad de agitación fue de 150 r.p.m. Posteriormente, la suspensión resultante se calentó en 2 h a una temperatura de 170°C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 h. El aumento de presión fue de 8.9 bar. Después de la síntesis, la suspensión se sometió a filtración usando un filtro de succión. La torta del filtro se lavó con agua desionizada, y el pH del filtrado fue 8.5. La torta de filtro así lavada se secó a 100°C sometiéndola a nitrógeno que se aplicó con un caudal de 6 m^3/h durante 24 h. A continuación, la torta de filtro obtenida se sometió a un secado adicional durante 2 h y se calcinó a 600°C durante 10 h.

La B-MWW obtenida tenía un contenido de B de 2.2% en peso, un contenido de Si de 41% en peso y un contenido de C (TOC (carbono orgánico total) de menos de 0.2% en peso, calculado en cada caso como elemento y con base en el peso total de la B-MWW. La XRD de la B-MWW obtenida se muestra en la Figura 2, una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) se muestra en la Figura 3.

3.2 En un vaso de precipitados, se disolvieron 203.1 g de ácido bórico en 340.6 g de piperidina y 588.0 g de agua. La mezcla se agitó durante 20 min. A continuación, bajo agitación, se añadieron 490.0 g de sílice coloidal estabilizada con amoníaco (Ludox® AS 40). La mezcla resultante se agitó durante 1 h. El gel líquido se pasó luego a un autoclave. En el autoclave, el gel se calentó a una temperatura de 170°C en 1 h y se mantuvo a esta temperatura durante 120 h. Se obtuvo una suspensión blanca. La suspensión se sometió a filtración y se lavó con agua desionizada. La torta de filtro lavada se secó a 100°C durante 16 h. La temperatura se aumentó entonces a 600°C con una tasa de temperatura de 2°C/min, y la calcinación se realizó a esta temperatura de 600°C durante 10 h en el aire. La B-MWW obtenida tenía un contenido de B de 1.3% en peso y un contenido de Si de 42% en peso.

3.3 En un vaso de precipitados, se disolvieron 181.3.1 g de ácido bórico en 304.1 g de piperidina y 525.0 g de agua. La mezcla se agitó durante 20 min. A continuación, bajo agitación, se añadieron 437.5 g de sílice coloidal estabilizada con amoníaco (Ludox® AS 40). La mezcla resultante se agitó durante 1 h. El gel líquido se pasó luego a un autoclave. En el autoclave, el gel se calentó a una temperatura de 170°C en 1 h y se mantuvo a esta temperatura durante 120 h. Se obtuvo una suspensión blanca.

La suspensión se sometió a filtración y se lavó con agua desionizada. La torta de filtro lavada se secó a 100°C durante 16 h. La temperatura se aumentó entonces a 600°C con una tasa de temperatura de 2°C/min, y la calcinación se realizó a esta temperatura de 600°C durante 10 h en el aire.

La B-MWW obtenida tenía un contenido de B de 1.3% en peso, y un contenido de Si de 42% en peso. La XRD de la B-MWW obtenida se muestra en la Figura 4, una imagen SEM (electrones secundarios) se muestra en la Figura 5.

Ejemplo 4: Desboración de materiales zeolíticos B-MWW

4.1 (No cubiertos por la presente invención) Una suspensión de 100 g del material obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3.1 en 1000 g de agua desionizada se calentó a reflujo durante 2 h bajo agitación. A continuación, se detuvo la agitación y la suspensión se sometió a filtración. Del sólido obtenido, se tomó una muestra y se sometió a secado a 120°C. Para la muestra, se determinó el contenido de B. El sólido restante se suspendió en 1000 g de agua desionizada y se calentó a 100°C durante 1 h. El proceso se repitió 4 veces en total. El sólido finalmente obtenido se sometió a secado a 100°C durante 24 h. En la siguiente tabla, se muestra el contenido de B de las muestras y el sólido finalmente obtenido:

tiempo/h (sometido a calentamiento a 100°C bajo reflujo)	Contenido de B (en% en peso, calculado como elemento y con base en el peso total del sólido)
0	2.0
1	no determinado

tiempo/h (sometido a calentamiento a 100°C bajo reflujo)	Contenido de B (en% en peso, calculado como elemento y con base en el peso total del sólido)
2	0.37
3	0.18
4	0.13
5	0.12

4.2 Una suspensión de 166 g de B-MWW obtenida del Ejemplo 3.2 en 4.980.0 g de agua desionizada se sometió a reflujo a 100°C bajo agitación a 160 r.p.m. por 20 h. La suspensión blanca se sometió a filtración y se lavó con agua desionizada. El sólido obtenido se sometió a secado a 100°C durante 16 h. El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, era menor que 0.05% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, era 44% en peso.

4.3 (No cubierto por la presente invención) Una suspensión de 30.0 g de B-MWW obtenida del Ejemplo 3.2 en 900.0 g de metanol se calentó a reflujo a 64°C bajo agitación a 200 r.p.m. por 20 h. La suspensión blanca se sometió a filtración y se lavó con agua desionizada. El sólido obtenido se sometió a secado a 100°C durante 16 h. El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, fue del 0.39% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, fue del 42% en peso.

Comparado con la desboración con agua según 4.2, se obtuvo un mayor contenido de B del material desborado. Sin embargo, podría demostrarse que un sistema de disolvente líquido que consiste en un alcohol monohidroxilado, concretamente metanol, puede usarse para disminuir considerablemente el contenido de B de un material zeolítico B-MWW, y por lo tanto para desborar un material zeolítico B-MWW.

Ejemplo Comparativo

El material zeolítico B-MWW tal como se obtuvo del Ejemplo 3.3 se sometió a desboración haciendo uso de la enseñanza de la técnica anterior, es decir, se empleó un sistema disolvente líquido que contenía ácido nítrico como agente de desboración. Este material zeolítico B-MWW es esencialmente idéntico al material zeolítico B-MWW obtenido del Ejemplo 3.2; por lo tanto, los resultados de acuerdo con este ejemplo comparativo se pueden comparar fácilmente con los resultados de la desboración según el Ejemplo 4.2.

Una suspensión de 150 g de B-MWW obtenida del Ejemplo 3.3 en 4500 ml de ácido nítrico 6 mol/l (solución acuosa) se calentó a reflujo a 100°C con agitación a 200 r.p.m. por 20 h. La suspensión blanca se sometió a filtración y se lavó con agua desionizada. El sólido obtenido se sometió a secado a 100°C durante 16 h. El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, fue del 0.09% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, fue del 40% en peso.

Por lo tanto, bajo condiciones por lo demás idénticas (tiempo de desboración: 20 h, temperatura de desboración: 100°C, velocidad de agitación en desboración: 200 rpm, tiempo de secado: 16 h, temperatura de secado: 100°C), se descubrió que la desboración con agua como sistema solvente de líquidos conduce a un material desborado que tiene un contenido de B inferior (menos de 0.05% en peso) que el material eliminado de acuerdo con la técnica anterior (0.09% en peso).

Ejemplo 5: Desboración de materiales zeolíticos B-MWW

5.1 Preparación de un material B-MWW (material zeolítico de estructura de andamio MWW)

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (revoluciones por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina, y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se añadieron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170°C en 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 170°C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h. Durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50-60°C. La suspensión acuosa que contenía el precursor B-MWW tenía un pH de 11.3 determinado mediante medición con un electrodo sensible al pH. A partir de dicha suspensión, el precursor B-MWW se separó por filtración. La torta del filtro se lavó entonces con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm.

La torta de filtro se mezcló luego con agua para obtener una suspensión que tenía un contenido de sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico

gas de secado por temperatura:

• temperatura de torre de aspersión (entrada): 235°C

• temperatura de torre de aspersión (salida): 140°C

boquilla:

• proveedor de boquillas de componente superior Gerig; tamaño 0

• temperatura del gas de boquilla: temperatura ambiente

• presión del gas de boquilla: 1 bar

modo de operación:	nitrógeno sin mezcla
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión-filtro-depurador
flujo de gas:	1.500 kg/h
material de filtro:	Nomex® con aguja de 20 m^2
dosificación vía bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de aspersión (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de aspersión, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material secado por aspersión se sometió a calcinación a 600°C durante 10 h. La B-MWW obtenida tenía un contenido de B, calculado como elemento, de 1.9% en peso, y un contenido de Si, calculado como elemento, de 41% en peso.

5.2 Desboración

Se calentaron a reflujo 9 kg de agua desionizada y 600 g del material secado por esterilización obtenido según el ejemplo 5.1 a 100°C bajo agitación a 250 r.p.m. por 10 h. El material zeolítico desborado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con 8 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta del filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h. La B-MWW obtenida tenía un contenido de B, calculado como elemento, de 0.07% en peso, y un contenido de Si, calculado como elemento, de 42% en peso.

Ejemplo 6: Desboración de materiales zeolíticos B-BEA (no cubiertos por la presente invención)

6.1 Preparación de un material B-BEA (material zeolítico de la estructura de andamio BEA)

Se proporcionaron 209 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 120 rpm (vueltas por minuto), se añadieron 355 kg de hidróxido de tetraetilamonio y la suspensión se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Después de eso, se suspendieron 61 kg de ácido bórico en el agua y la suspensión se agitó durante otros 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 555 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. El gel líquido tenía un pH de 11.8 determinado mediante medición con

un electrodo de pH. La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 160°C durante 6 h bajo una presión de 7.2 bar y bajo agitación (140 rpm). Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla se calentó de nuevo a 160°C durante 6 h y se agitó a 140 rpm durante 55 h adicionales. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y, posteriormente, la mezcla se calentó durante 45 h adicionales a una temperatura de 160ºC bajo agitación a 140 rpm. Se añadieron 7800 kg de agua ionizada a 380 kg de esta suspensión. La suspensión se agitó a 70 rpm y se añadieron 100 kg de una solución acuosa de HNO_3 al 10% en peso. A partir de esta suspensión, el material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de andamio BEA se separó por filtración. La torta del filtro se lavó luego con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 150 microSiemens/cm.

Se suspendieron 640 kg de la torta de filtro así obtenida en agua para obtener una suspensión que tenía un contenido de sólidos de 35% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, boquilla de gas: nitrógeno técnico

gas de secado por temperatura:

• temperatura de torre de aspersión (entrada): 235°C

• temperatura de torre de aspersión (salida): 140°C

boquilla:

• proveedor de boquillas de componente superior Gerig; tamaño 0

• temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente

• presión del gas de la boquilla: 1 bar

modo de operación:	nitrógeno sin mezcla
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión-filtro-depurador
flujo de gas:	1.500 kg/h
material de filtro:	Nomex® con aguja de 20 m^2
dosificación vía bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de aspersión (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de aspersión, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 500°C durante 5 h. El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, fue del 1.5% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, fue del 43% en peso.

6.2 Desboración

Se proporcionaron 840 kg de agua desionizada en un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 rpm, se emplearon 28 kg del material secado por aspersión obtenido según 6.1. Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. La velocidad de agitación se aumentó a 70 rpm. Bajo agitación a 70 rpm, el contenido del recipiente se calentó a 100°C en 1 h y se mantuvo a esta temperatura durante 20 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura de menos de 50°C.

El material zeolítico desborado resultante de estructura de andamio tipo BEA se separó de la suspensión por filtración bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h. Luego, la torta del filtro se mezcló con agua para obtener una suspensión que tenía un contenido sólido de 40% en peso. Por lo tanto, la suspensión se sometió a secado por aspersión en las condiciones que se describen en 6.1.

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 550°C durante 5 h (rampa de calentamiento 2 K/min). El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, era inferior al 0.03% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, era del 45% en peso.

Ejemplo 7: Desboración de materiales zeolíticos B-CHA (no cubiertos por la presente invención)

7.1 Preparación de un material de B-CHA (material zeolítico de estructura de andamio CHA)

Con base en una mezcla de síntesis de 1414 g se proporcionaron en un recipiente, agua desionizada, 203.8 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio al 25% en peso, 765.7 g de una solución acuosa de hidróxido de trimetil-1-adamantilamonio al 13.26% en peso, 31.0 g ácido bórico, 999.6 g de Ludox® AS40, y 20 g de material de siembra, se sintetizó una zeolita B-CHA en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de 160°C durante 72 h bajo agitación a 200 rpm. En el autoclave utilizado, la presión era de 5 bar. Al final del proceso de síntesis, el pH de la mezcla de síntesis fue 11.8.

Se sometieron a filtración 3.340 g de la suspensión obtenida de la cristalización y se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad del agua de agua de lavado era menor que 50 microSiemens/cm. Se secaron 853 g de la torta de filtro húmeda durante 5 h a 120°C. El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, fue 1.1% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, fue 42% en peso.

7.2 Desboración

Se proporcionaron 750 g de agua desionizada en un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 rpm, se emplearon 50 kg del material seco obtenido de acuerdo con 7.1. Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. Bajo agitación, el contenido del recipiente se calentó a 100°C en 1 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura de menos de 50°C.

El material zeolítico desborado resultante de estructura de andamio tipo CHA se separó de la suspensión por filtración y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 10 microSiemens/cm. Después de la filtración, la torta del filtro se secó a 120°C durante la noche. El contenido de B del sólido obtenido, calculado como elemento, fue del 0.09% en peso, el contenido de Si, calculado como elemento, fue del 44% en peso.

El patrón de XRD de la muestra calcinada (calcinación del material seco a 600°C bajo el aire) se muestra en la Figura 6.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material de TiMWW tratado con ácido, secado por aspersión y calcinado obtenido según el ejemplo 2. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Cuenta)).

La figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico B-MWW obtenida de acuerdo con el Ejemplo 3.1. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Cuenta)).

La figura 3 muestra una imagen SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) (imagen de electrón secundario (SE) a 5 kV (kilovoltios)) de una muestra representativa del material zeolítico B-MWW obtenida según el Ejemplo 3.1. La escala está indicada en la esquina inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 2 micrómetros.

La figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico B-MWW obtenida según el Ejemplo 3.3. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)).

La figura 5 muestra una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrones secundarios (SE) a 5 kV (kilovoltios)) de una muestra representativa del material zeolítico B-MWW obtenida según el ejemplo 3.3. La escala está indicada en la esquina inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 2 micrómetros.

La figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico B-CHA obtenido según el ejemplo 7.2. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Cuenta)).

Técnica anterior citada

- EP 1 485 321 A1
- P. Wu et al., Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 154 (2004), pp. 2581-2588
- WO 02/057181 A2
- EP 1 490 300 A1
- P. Wu et al., Chemical Communications (2002), pp. 1026-1027
- L. Liu et al., Microporous and Mesoporous Materials vol. 94 (2006) pp. 304-312.
- EP 1 324 948 A1
- US 4,954,325
- M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, Science, vol. 264 (1994) pp. 1910,
- S.L. Lawton et al., Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 23 (1998) pp. 109.
- P. Wu et al., Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology, Chemistry Letters (2000), pp. 774-775
- WO 02/28774 A2
- WO 03/074421 A1

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico, que comprende

(i) proporcionar un material zeolítico que contiene boro (B-Zeolita);

(ii) desborar la zeolita B con un sistema de disolvente líquido a una temperatura en el intervalo de 95 a 100°C, obteniendo de este modo una zeolita B desborada (zeolita);

en donde el material zeolítico B-Zeolita que contiene boro proporcionado en (i) es un material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW),

en donde el sistema de disolvente líquido es agua, y en donde dicho sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo,

en donde la desboración según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde en (i), el material zeolítico que contiene boro es B-MWW, proporcionado por un proceso que comprende

(a) sintetizar hidrotérmicamente la zeolita B a partir de una mezcla de síntesis que contiene al menos una fuente de silicio, al menos una fuente de boro y al menos un compuesto plantilla, para obtener la zeolita B en su licor madre;

(b) separar la zeolita B de su licor madre;

(c) preferiblemente secar la zeolita B separada de acuerdo con (b), más preferiblemente secar por aspersión la zeolita B separada de acuerdo con (b);

(d) calcinar opcionalmente la zeolita B obtenida a partir de (b) o (c), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700ºC.

3. El proceso de la reivindicación 2, en donde en (i), el material zeolítico que contiene boro es B-MWW, proporcionado por un proceso que comprende

(a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene sílice coloidal estabilizada con amoníaco como al menos una fuente de silicio, ácido bórico como al menos una fuente de boro y al menos un compuesto plantilla seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, y una mezcla de las mismas, para obtener el precursor B-MWW en su licor madre;

(b) separar la B-MWW de su licor madre;

(c) preferiblemente secar el precursor B-MWW separada de acuerdo con (b), más preferiblemente secar por aspersión la B-MWW separada de acuerdo con (b);

(d) calcinar del precursor B-MWW obtenida de (b) o (c), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700ºC, obteniéndose la B-MWW.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la zeolita B proporcionada en (i) es un material zeolítico exento de aluminio.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la zeolita B proporcionada en (i) tiene un contenido de B en el intervalo de 0.5 a 5.0% en peso, más preferiblemente de 0.75 a 4.0% en peso, más preferiblemente de 1.0 a 3.0% en peso, calculado como elemento y con base en el peso total de la B-Zeolita.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la zeolita B proporcionada en (i) se proporciona en forma de un polvo de aspersión o un granulado de aspersión.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la desboración según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 7 a 17 h.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en la desboración según (ii), la relación en peso de B-Zeolita con respecto al sistema de disolvente líquido está en el intervalo de 1:5 a 1:40, preferentemente de 1:10 a 1:30, más preferiblemente de 1:10 a 1:20.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde durante la desboración según (ii), el sistema disolvente líquido es agitado.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el sistema de disolvente líquido es agua y la desboración según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 8 a 15 h, preferiblemente de 9 a 12 h, en donde preferiblemente, la desboración según (ii) se lleva a cabo a reflujo.

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

(iii) postratamiento de la zeolita, obtenida de (ii) mediante un proceso que comprende

(iii.1) separar la zeolita del sistema de disolvente líquido;

(iii.2) preferiblemente secar la zeolita separada, preferiblemente mediante secado por aspersión;

(iii.3) calcinar opcionalmente la zeolita, obtenida de (iii.1) o (iii.2), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700ºC.

Figura 1

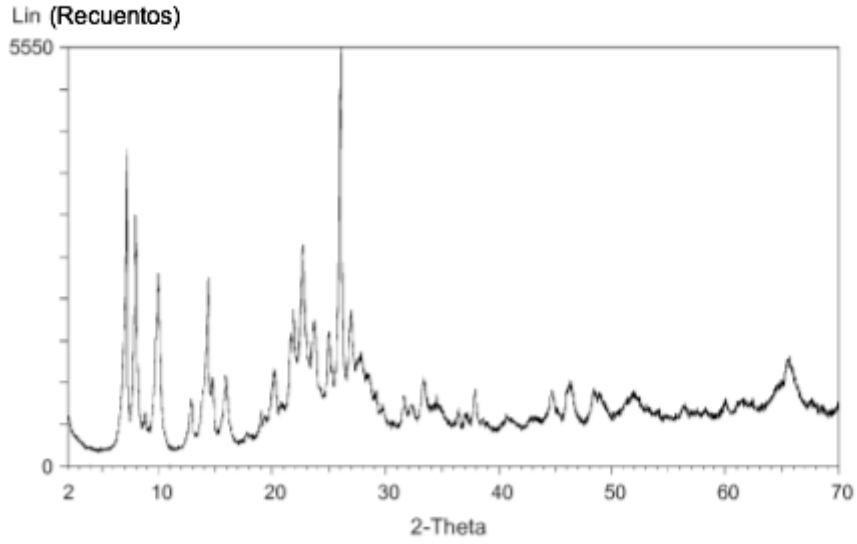

Figura 2

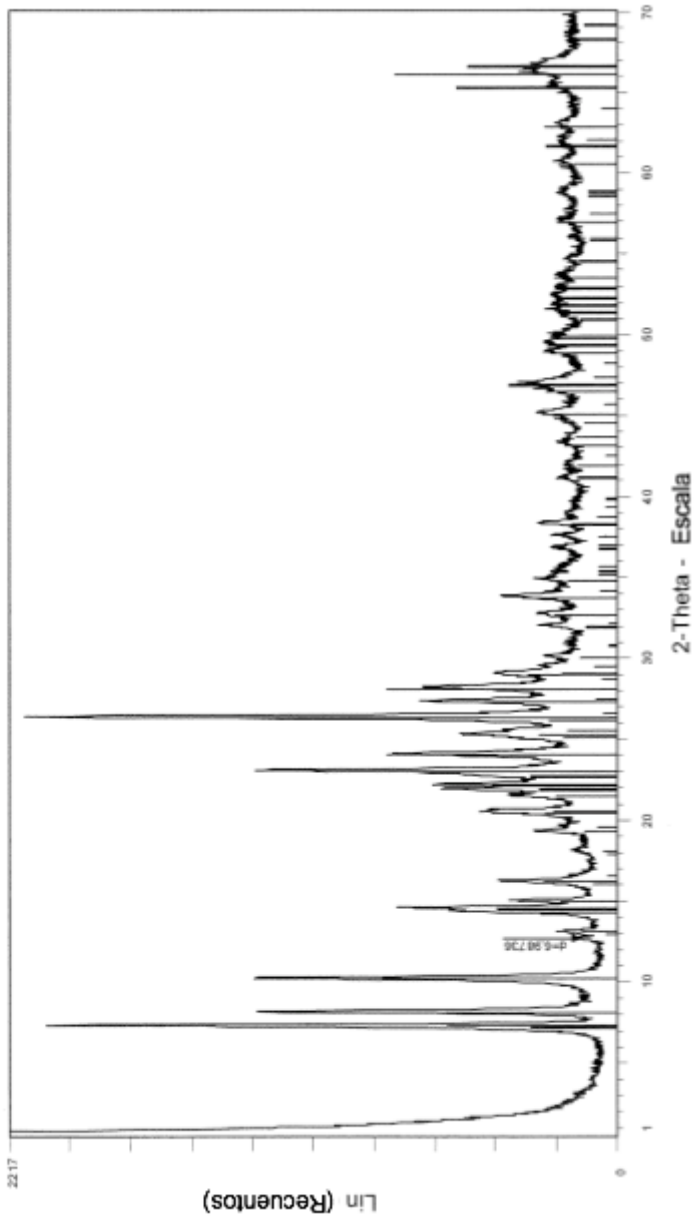
Lin (Recuentos)
2217
0
1
10
20
30
40
50
60
70
2-Theta - Escala
d=6.80726

Figura 3

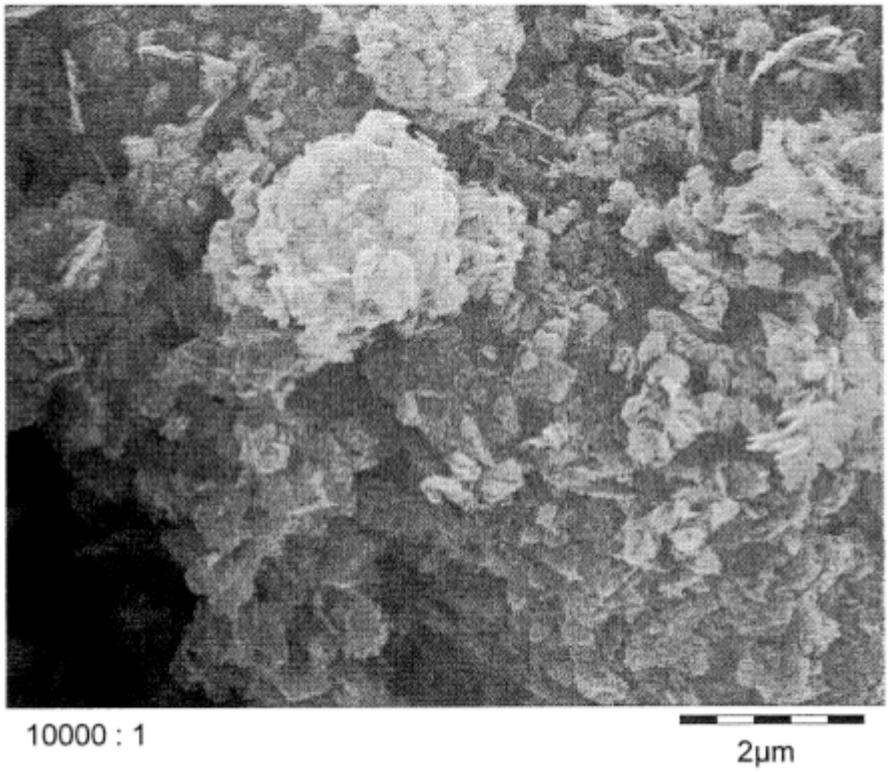

Figura 4

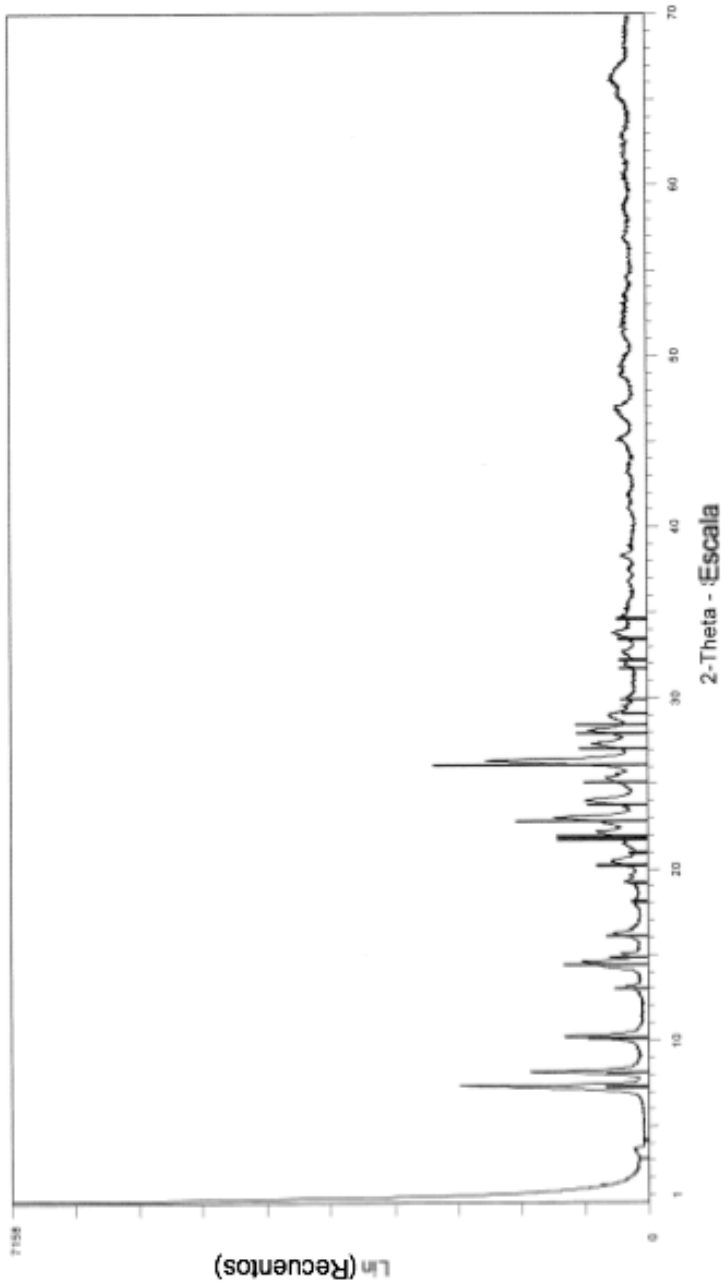

Figura 5

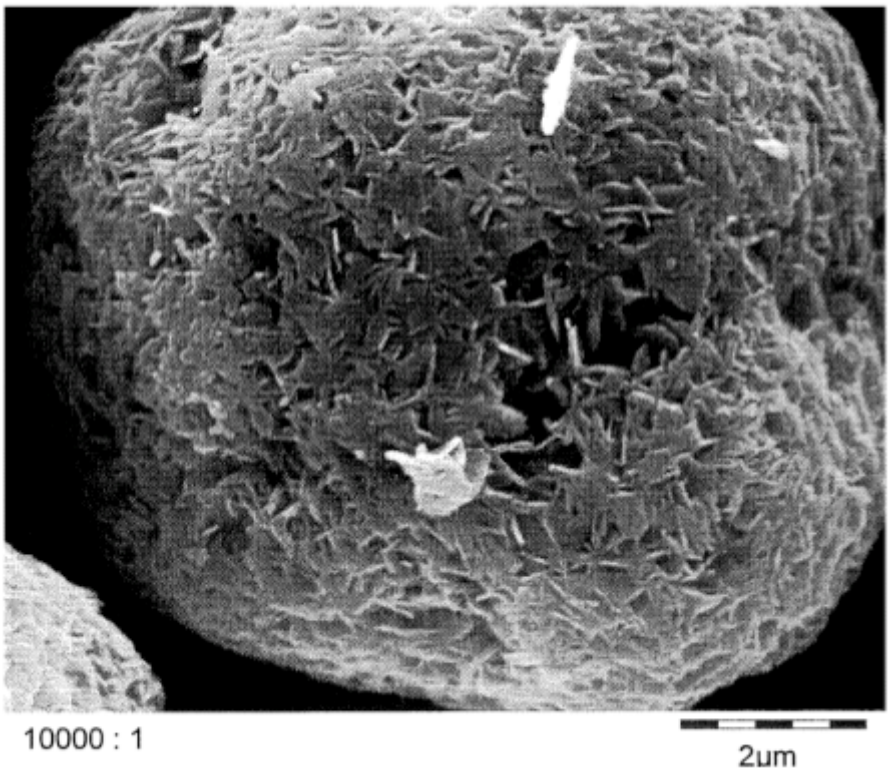
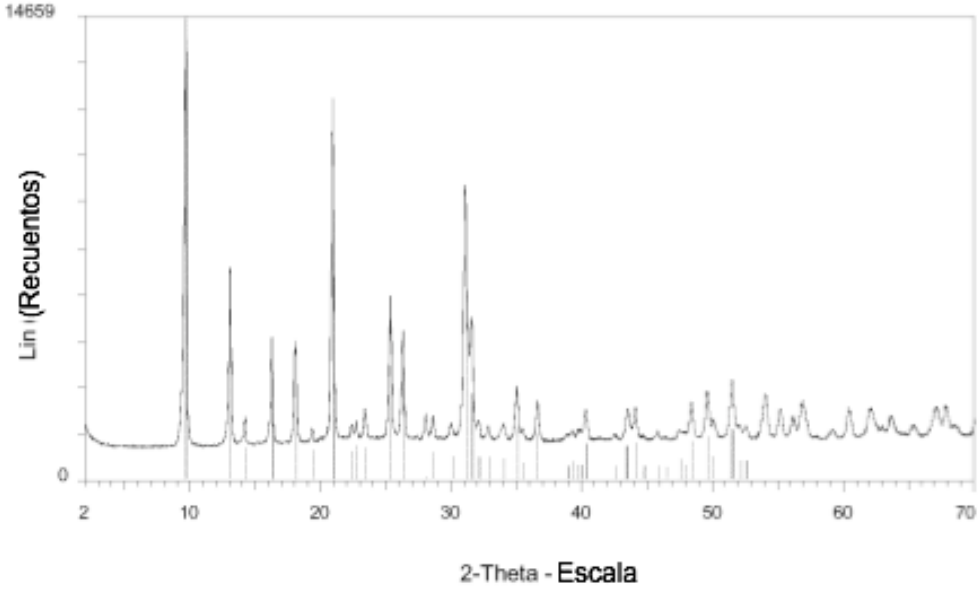
Figura 6