

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 212**

51 Int. Cl.:

**B01J 27/18** (2006.01)

**B01J 29/70** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

**C07B 41/12** (2006.01)

**C07D 313/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2014 PCT/EP2014/073812**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014 E 14795814 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3066086**

54 Título: **Proceso para la oxidación de compuestos de carbonilo orgánicos**

30 Prioridad:

**05.11.2013 EP 13191690**

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

**10.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 693 212 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la oxidación de compuestos de carbonilo orgánicos

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

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

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

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

20 Asimismo, in "Microporous and Mesoporous Materials" 165 (2013), páginas 210-218, se describe el uso de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de MWW en la reacción de Baeyer-Villiger de 2-adamantanona. De acuerdo con este documento, los materiales zeolíticos se obtienen a partir de un material precursor que contiene boro que no se somete a una deboronación que da lugar a un material que tiene un contenido de boro comparativamente alto.

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

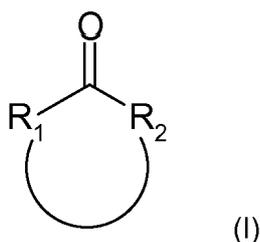
El documento WO0181291 desvela un proceso de oxidación de cetonas a ésteres. El proceso implica poner en contacto una cetona con peróxido de hidrógeno y un catalizador en condiciones de oxidación.

35 El catalizador es un tamiz molecular representado por la fórmula empírica:  $(M_wSn_x Ti_y Si_{1-x-y-z} Ge_z)O_2$ , en la que M es un metal trivalente tal como aluminio o boro. Estos tamices moleculares tienen una estructura de armazón tridimensional microporosa de al menos unidades tetraédricas de  $SiO_2$  y  $SnO_2$ , un sistema de poros cristalográficamente regular y el patrón de difracción de rayos X característico de la zeolita beta.

40 El documento US 5.736.478 desvela un catalizador para la conversión selectiva del isobutano en isobutileno que comprende platino, estaño y potasio soportados en zeolita KL. Un objeto de la presente invención era proporcionar un proceso para la oxidación de Baeyer-Villiger de un compuesto de carbonilo orgánico, que presentara una alta selectividad hacia el producto de oxidación, basado tanto en el compuesto de carbonilo orgánico que se iba a oxidar como en el agente de oxidación peróxido de hidrógeno.

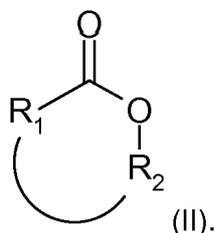
45 Sorprendentemente, se ha encontrado que este objetivo se puede lograr si la reacción de oxidación de Baeyer-Villiger se lleva a cabo en presencia de un material zeolítico que contiene estaño y en presencia de un aditivo de potasio.

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



en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo de carbonilo tiene 6 átomos de carbono, comprendiendo dicho proceso:

- 5 (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta, y opcionalmente, un disolvente;  
 (ii) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I) con el peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)

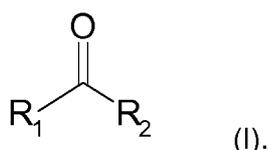


- 10 Sorprendentemente, se encontró, además, que el objeto de la presente se puede conseguir independientemente de la estructura de armazón que tenga el material zeolítico que contiene estaño, independientemente del contenido de estaño que tenga el material zeolítico que contiene estaño, independientemente de si la reacción se lleva a cabo de modo discontinuo usando el material zeolítico como tal o de modo continuo usando el material zeolítico comprendido en una pieza moldeada, e independientemente de qué sal de potasio se use como aditivo.

15 Etapa (i)

El compuesto de fórmula (I)

En el presente documento, se desvela un compuesto de carbonilo orgánico de fórmula (I)



- 20 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente entre sí un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto alqueno ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno. Si ni R<sub>1</sub> ni R<sub>2</sub> son un átomo de hidrógeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden formar junto con el grupo carbonilo del compuesto de fórmula (I) o el grupo carboxilo del compuesto de fórmula (II) un anillo que tenga de 4 a 20 átomos de carbono.

- 25 La presente invención se refiere al proceso anterior, en el que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman junto con el grupo carbonilo (compuesto de fórmula (I)) o el grupo carboxilo (compuesto de fórmula (II)), un anillo que tiene 6 átomos de carbono.

- 30 El resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono puede estar sustituido, por ejemplo, bien con al menos un átomo de halógeno tal como F, Cl, Br, I, y/o con al menos un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroarilo es S, O o N, y/o con al menos uno grupo aralquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo heteroaralquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroaralquilo es S, O o N. La expresión "grupo aralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo arilo que está unido al resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. La expresión "grupo heteroaralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se

refiere a un grupo heteroarilo que está unido al resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, bien a través de un átomo de carbono o un heteroátomo adecuado del grupo heteroarilo, y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. Además, El resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono puede comprender al menos un heteroátomo, N, O o S, en la cadena de átomos de carbono.

- 5 El resto alquilo lineal o ramificado tiene de 1 a 18, de 1 a 14, de 1 a 12, de 1 a 11, de 1 a 10, de 1 a 9 átomos de carbono, de 1 a 8 átomos de carbono, tal como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

- 10 El resto alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono puede estar sustituido, por ejemplo, bien con al menos un átomo de halógeno tal como F, Cl, Br, I y/o con al menos un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroarilo es S, O o N, y/o con al menos uno grupo aralquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo heteroaralquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroaralquilo es S, O o N. La expresión "grupo aralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo arilo que está unido al resto alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. La expresión "grupo heteroaralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo heteroarilo que está unido al resto alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, bien a través de un átomo de carbono o un heteroátomo adecuado del grupo heteroarilo, y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. Además, el resto alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono puede comprender al menos un heteroátomo, N, O o S, en la cadena de átomos de carbono.

- 20 El resto alqueno lineal o ramificado tiene de 2 a 18, de 2 a 14, de 2 a 12, de 2 a 11, de 2 a 10, de 2 a 9 átomos de carbono, de 2 a 8 átomos de carbono como 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

- 25 El resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede estar adecuadamente sustituido, por ejemplo, bien con al menos un átomo de halógeno tal como F, Cl, Br, I y/o con al menos un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroarilo es S, O o N, y/o con al menos uno grupo aralquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo heteroaralquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroaralquilo es S, O o N. La expresión "grupo aralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo arilo que está unido al resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. La expresión "grupo heteroaralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo heteroarilo que está unido al resto arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, bien a través de un átomo de carbono o un heteroátomo adecuado del grupo heteroarilo, y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. Además, el resto heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede comprender, como al menos un heteroátomo, N, O o S.

- 35 El resto arilo o heteroarilo tiene de 4 a 18, de 4 a 14, de 4 a 12, de 4 a 11, de 4 a 10, de 4 a 9 átomos de carbono, de 4 a 8 átomos de carbono, tal como 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

Como se ha mencionado anteriormente,  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente entre sí un resto alquilo lineal o ramificado, un resto alqueno lineal o ramificado, un resto arilo o heteroarilo, o un átomo de hidrógeno, con la condición de que  $R_1$  y  $R_2$  no sean simultáneamente un átomo de hidrógeno.

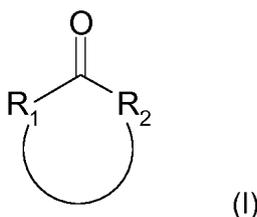
- 40 Por ejemplo, el compuesto de fórmula (I) según lo desvelado en el presente documento puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado, y un resto  $R_2$  que sea hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alqueno lineal o ramificado y un resto  $R_2$  que sea hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto arilo o heteroarilo y un resto  $R_2$  que sea hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_2$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_1$  que sea hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_2$  que sea un resto alqueno lineal o ramificado y un resto  $R_1$  que sea hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_2$  que sea un resto arilo o heteroarilo y un resto  $R_1$  que sea hidrógeno. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_2$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alqueno lineal o ramificado y un resto  $R_2$  que sea un resto alqueno lineal o ramificado. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto arilo o heteroarilo y un resto  $R_2$  que sea un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_2$  que sea un resto alqueno lineal o ramificado. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_2$  que sea un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_2$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_1$  que sea un resto alqueno lineal o ramificado. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_2$  que sea un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto  $R_1$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_2$  que sea un resto alquilo lineal o ramificado y un resto  $R_1$  que

sea un resto arilo o heteroarilo. Además, el compuesto de fórmula (I) puede comprender un resto R<sub>2</sub> que sea un resto alqueno lineal o ramificado y un resto R<sub>1</sub> que sea un resto arilo o heteroarilo. Además, es concebible que el compuesto de fórmula (I) pueda ser una mezcla de dos o más de estos compuestos.

5 De acuerdo con la invención, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman, junto con el grupo carbonilo en el compuesto de fórmula (I) o el grupo carboxilo en el compuesto de fórmula (II), un anillo que tiene 6 átomos de carbono. La expresión "un anillo que tiene 6 átomos de carbono", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a un anillo con una longitud de cadena de átomos de carbono de 6 átomos de carbono.

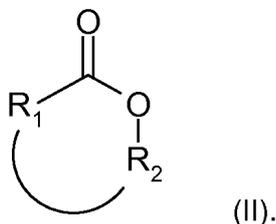
El anillo es ciclohexanona.

La presente invención se refiere a un proceso para la oxidación de una cetona cíclica de fórmula (I)



10 en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo de carbono del carbonilo tiene 6 átomos de carbono, comprendiendo dicho proceso

15 (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta, y opcionalmente, un disolvente;  
 (ii) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I) con peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)



Además, la presente invención se refiere a dicho proceso, en el que la cetona cíclica de fórmula (I) es ciclohexanona.

20 El anillo de la cetona cíclica de fórmula (I) puede estar adecuadamente sustituido, por ejemplo, bien con al menos un átomo de halógeno tal como F, Cl, Br, I, y/o con al menos un grupo alquilo que tenga preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tenga preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroarilo sea preferentemente S, O o N, y/o  
 25 con al menos un grupo aralquilo que tenga de 4 a 10 átomos de carbono, y/o con al menos un grupo heteroaralquilo que tenga de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el al menos un heteroátomo comprendido en el grupo heteroaralquilo sea preferentemente S, O o N. La expresión "grupo aralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo arilo que está unido al anillo y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. La expresión "grupo heteroaralquilo", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere a un grupo heteroarilo que está unido al anillo, bien a través de un átomo de carbono o un heteroátomo adecuado del grupo heteroarilo, y que está sustituido con al menos un grupo alquilo. Además, el anillo puede comprender al menos un heteroátomo, preferentemente N, O o S, en la cadena de átomos de carbono. Además, la cadena de átomos de carbono que forman el anillo junto con el grupo carbonilo o carboxilo de acuerdo con la fórmula (I) puede comprender al menos un doble enlace CC. Además, es concebible que el compuesto de fórmula (I) pueda ser una mezcla, al menos un compuesto que tenga un anillo formado junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo según la fórmula  
 30 (I) y al menos un compuesto que no tenga dicho anillo.  
 35

#### El disolvente

Dependiendo de la naturaleza química del compuesto de carbonilo orgánico, puede ser concebible que el compuesto de carbonilo orgánico sea líquido en las condiciones de reacción aplicadas en (ii). En este caso, puede ser concebible llevar a cabo la reacción sin añadir un disolvente, y proporcionar en (i) una mezcla líquida que no contenga un

disolvente. Preferentemente, se usa al menos un disolvente para la reacción de acuerdo con (ii), y en (i), se proporciona una mezcla líquida que contiene un disolvente. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

- 5 (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente.

En general, el disolvente puede ser escogido de acuerdo con la naturaleza química del compuesto de carbonilo orgánico. Preferentemente, el disolvente es un disolvente polar, más preferentemente, un disolvente aprótico polar. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

- 10 (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente polar, preferentemente un disolvente aprótico polar.

Más preferentemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, *tert*-butiléter de metilo, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos. Más preferentemente, el disolvente es 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, Acetonitrilo o una mezcla de los mismos. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

- 20 (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente polar seleccionado de el grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, *tert*-butiléter de metilo, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferentemente 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

#### El peróxido de hidrógeno

25 El peróxido de hidrógeno empleado en (i) se puede preparar de acuerdo con cada método concebible. Es concebible obtener el peróxido de hidrógeno convirtiendo el ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico mediante oxidación anódica con la evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico conduce luego a través del ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, que se obtiene de nuevo. También es concebible la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos. Dependiendo del método de preparación específico, el peróxido de hidrógeno puede emplearse, por ejemplo, en forma de una solución acuosa o una solución acuosa/metanólica de peróxido de hidrógeno, preferentemente en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. En caso de emplearse una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, el contenido de la solución con respecto al peróxido de hidrógeno está preferentemente en el intervalo del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 30 al 85 % en peso, más preferentemente del 40 al 75 % en peso.

35 De acuerdo con la presente invención, se prefiere emplear una solución que comprenda peróxido de hidrógeno que se obtenga en forma de solución de peróxido de hidrógeno en bruto mediante la extracción de una mezcla procedente de un proceso conocido como proceso de antraquinona por medio del que se produce casi toda la producción mundial de peróxido de hidrógeno (véase, por ejemplo, "Encyclopedia of Industrial Chemistry" de Ullmann, 5ª edición, volumen A 13 (1989), páginas 443-466), en el que se usa una solución de una antraquinona que contiene un grupo alquilo que tiene preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferentemente al menos 5 átomos de carbono, tal como 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono, y en el que el disolvente usado, en general, consiste en una mezcla de dos disolventes diferentes. Esta solución de la antraquinona se conoce, en general, como la solución de trabajo. En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado en el curso del proceso de antraquinona, en general, se separa mediante la extracción de la respectiva solución de trabajo tras un ciclo de hidrogenación/reoxidación. Dicha extracción se puede realizar preferentemente con agua esencialmente pura, y se obtiene la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto. Aunque, en general, es posible purificar más la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto obtenida de este modo por destilación, se prefiere, de acuerdo con la presente invención, usar dicha solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto que no se haya sometido a purificación por destilación. Además, en general, es posible someter la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto a una etapa de extracción adicional en la que se use un agente de extracción adecuado, preferentemente, un disolvente orgánico. Más preferentemente, el disolvente orgánico usado para esta etapa de extracción adicional es el mismo disolvente que se usa en el proceso de antraquinona. Preferentemente, la extracción se realiza usando solo uno de los disolventes en la solución de trabajo y, lo más preferentemente, usando solo el disolvente menos polar de la solución de trabajo. En caso de someterse la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto a dicha etapa de extracción adicional, se obtiene lo que se denomina la solución de peróxido de hidrógeno lavada en bruto. Preferentemente, la solución de peróxido de hidrógeno lavada en bruto se usa como solución de peróxido de hidrógeno.

Con el fin de proporcionar una estabilidad suficiente del peróxido de hidrógeno durante la extracción con agua, preferentemente, agua esencialmente pura, normalmente se añaden al agua agentes estabilizantes adecuados, preferentemente, el agua esencialmente pura usada. En particular, caben mencionar los ácidos inorgánicos fuertes y/o los agentes quelantes. De acuerdo con los procesos de extracción preferidos, se añaden pequeñas cantidades de nitratos y/o fosfatos y pirofosfatos, respectivamente, como agentes estabilizantes, ya sea en forma de ácidos o de sales de sodio. Estos agentes estabilizantes, en general, se añaden en cantidades para que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto contenga de 50 a 400 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 700 ppm en peso de fósforo calculados como fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), y de 50 a 400 ppm en peso de aniones de nitrato, en cada caso calculados con respecto al peróxido de hidrógeno contenido en la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, de 50 a 200 ppm en peso o de 50 a 100 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 500 ppm en peso o de 100 a 300 ppm en peso de fósforo, y de 50 a 200 ppm en peso o 50 a 100 ppm en peso de nitrato. Además, es concebible que se usen otros agentes estabilizantes tales como estannitas como la estannita sódica ( $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ ) y/o ácidos fosfónicos orgánicos, en particular, ácidos difosfónicos orgánicos como el ácido etidrónico. Preferentemente, la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno comprende sodio con una proporción molar del sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$ : 1 a  $250 \times 10^{-6}$ :1, más preferentemente, de  $5 \times 10^{-6}$ : 1 a  $50 \times 10^{-6}$ :1. Más preferentemente, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno empleada preferentemente en (i) es la única fuente a través de la que se introduce sodio en la mezcla líquida proporcionada en (i).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que la mezcla líquida proporcionada en (i) contiene sodio en una proporción molar del sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$ : de 1 a  $250 \times 10^{-6}$ :1, preferentemente, de  $5 \times 10^{-6}$ : 1 a  $50 \times 10^{-6}$ :1. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se ha definido anteriormente, en el que el peróxido de hidrógeno se emplea en (i) en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el intervalo del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 30 al 85 % en peso, más preferentemente del 40 al 75 % en peso, basada en el peso total de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio en una proporción molar del sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$ : 1 a  $250 \times 10^{-6}$ :1, preferentemente, de  $5 \times 10^{-6}$ : 1 a  $50 \times 10^{-6}$ : 1.

Por tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

(i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente polar seleccionado de el grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, *tert*-butiléter de metilo, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferentemente 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, o una mezcla de dos o tres de los mismos,

en el que para proporcionar la mezcla líquida en (i), el peróxido de hidrógeno se emplea en (i) en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el intervalo del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 30 al 85 % en peso, más preferentemente del 40 al 75 % en peso, basada en el peso total de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio en una proporción molar del sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$ : 1 a  $250 \times 10^{-6}$ :1, preferentemente, de  $5 \times 10^{-6}$ : 1 a  $50 \times 10^{-6}$ : 1.

#### 40 La sal de potasio

De acuerdo con (i), la mezcla líquida comprende además del compuesto de fórmula (I) al menos una sal de potasio, al menos parcialmente disuelta.

En cuanto a la naturaleza química de la al menos una sal de potasio, no existen restricciones específicas siempre que la sal de potasio se pueda disolver al menos parcialmente en la mezcla líquida proporcionada en (i). Preferentemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica, y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica.

Preferentemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos

tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas.

Más preferentemente, Más preferentemente, la sal de potasio orgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de potasio de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos que tienen preferentemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio. Más preferentemente, la sal de potasio orgánica se selecciona del grupo que consiste en formiato de potasio, acetato de potasio, propionato de potasio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio. Más preferentemente, la sal de potasio orgánica se selecciona del grupo que consiste en formiato de potasio y acetato de potasio.

Más preferentemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, formiato de potasio, y una combinación de dos o más de los mismos.

Por tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

(i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente polar seleccionado de el grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, *tert*-butiléter de metilo, éter dietílico, éter dibutilico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferentemente 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, o una mezcla de dos o tres de los mismos,

en el que para proporcionar la mezcla líquida en (i), el peróxido de hidrógeno se emplea en (i) en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el intervalo del 30 al 80 % en peso, más preferentemente del 35 al 75 % en peso, más preferentemente del 40 al 70 % en peso, basada en el peso total de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio en una proporción molar del sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}:1$  a  $250 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $5 \times 10^{-6}:1$  a  $50 \times 10^{-6}:1$ , y en el que la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas, estando la al menos una sal de potasio más preferentemente seleccionada del grupo que consiste en nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, formiato de potasio, y una combinación de dos o más de los mismos.

Con respecto a la concentración de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la concentración de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i) es de al menos el 10 %, preferentemente en el intervalo del 10 al 100 %, preferentemente del 20 al 100 %, más preferentemente, del 30 al 100 %, más preferentemente del 40 al 100 % del límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i). La expresión "límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a la concentración de saturación de la al menos una sal de potasio en la mezcla de alimentación líquida, donde, mediante la adición de más de la al menos una sal de potasio, la concentración de la al menos una sal de potasio como soluto en la mezcla líquida no aumenta y al menos una de la al menos una sal de potasio comenzaría a precipitar. El límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida dependerá de la composición de la mezcla líquida y de condiciones tales como la temperatura a la que, y la presión bajo la que, se proporciona la mezcla líquida en (i). Determinar el límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida es una tarea fácil y directa para el experto que conozca dichas condiciones y dicha composición de una mezcla líquida dada. Un procedimiento sencillo para evaluar si la cantidad de la al menos una sal de potasio que se añade está por encima del límite de solubilidad es pasar la mezcla líquida a través de un filtro y medir la caída de presión a través del filtro. Si la caída de presión en el filtro aumenta con el tiempo en la corriente, y al menos una de la al menos una sal de potasio se encuentra en el filtro cuando se desconecta, la cantidad de la al menos una sal de potasio que se añade ya está por encima del límite de solubilidad. Por lo tanto, la al menos una sal de potasio preferentemente se disuelve por completo en la mezcla líquida proporcionada en (i).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se ha definido anteriormente, en el que la concentración de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i) es de al menos el 10 %, preferentemente en el intervalo del 10 al 100 %, más preferentemente, del 20 al 100 %, más preferentemente, del 30 al 100 %, más preferentemente del 40 al 100 % del límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

(i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio disuelta, y opcionalmente, un disolvente,

en el que la concentración de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i) está en el intervalo del 10 al 100 % del límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i).

Preferentemente, la proporción molar del potasio, contenida en la al menos una sal de potasio, estando dicha al menos una sal de potasio contenida en la mezcla líquida proporcionada en (i), con respecto al peróxido de hidrógeno está en el intervalo de  $25 \times 10^{-6}: 1$  a  $1.000 \times 10^{-6}: 1$ , más preferentemente, de  $100 \times 10^{-6}: 1$  a  $600 \times 10^{-6}: 1$ , más preferentemente, de  $250 \times 10^{-6}: 1$  a  $450 \times 10^{-6}: 1$ .

Además, preferentemente, la proporción molar del potasio, contenida en la mezcla líquida proporcionada en (i), con respecto al peróxido de hidrógeno está en el intervalo de  $25 \times 10^{-6}: 1$  a  $1.000 \times 10^{-6}: 1$ , preferentemente, de  $100 \times 10^{-6}: 1$  a  $600 \times 10^{-6}: 1$ , más preferentemente, de  $250 \times 10^{-6}: 1$  a  $450 \times 10^{-6}: 1$ .

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende: Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende:

(i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente polar, en la que la proporción molar de potasio, contenida en la mezcla líquida proporcionada en (i), con respecto al peróxido de hidrógeno está en el intervalo de  $25 \times 10^{-6}: 1$  a  $1.000 \times 10^{-6}: 1$ , preferentemente, de  $100 \times 10^{-6}: 1$  a  $600 \times 10^{-6}: 1$ , más preferentemente, de  $250 \times 10^{-6}: 1$  a  $450 \times 10^{-6}: 1$ .

Por tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende

(i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente polar seleccionado de el grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, *tert*-butiléter de metilo, éter dietílico, éter dibutilico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferentemente 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, o una mezcla de dos o tres de los mismos,

en el que para proporcionar la mezcla líquida en (i), el peróxido de hidrógeno se emplea en (i) en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el intervalo del 30 al 80 % en peso, más preferentemente del 35 al 75 % en peso, más preferentemente del 40 al 70 % en peso, basada en el peso total de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio en una proporción molar del sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}: 1$  a  $250 \times 10^{-6}: 1$ , preferentemente, de  $5 \times 10^{-6}: 1$  a  $50 \times 10^{-6}: 1$ , estando la al menos una sal de potasio seleccionada del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas, estando la al menos una sal de potasio más preferentemente seleccionada del grupo que consiste en nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, formiato de potasio, y una combinación de dos o más de los mismos, y en el que la proporción molar de potasio, contenida en la mezcla líquida proporcionada en (i), con respecto al peróxido de hidrógeno está en el intervalo de  $25 \times 10^{-6}: 1$  a  $1.000 \times 10^{-6}: 1$ , preferentemente, de  $100 \times 10^{-6}: 1$  a  $600 \times 10^{-6}: 1$ , más preferentemente, de  $250 \times 10^{-6}: 1$  a  $450 \times 10^{-6}: 1$ .

Con respecto a la concentración del compuesto de acuerdo con la fórmula (I), no existen restricciones específicas siempre que se pueda llevar a cabo la reacción de acuerdo con (ii). Preferentemente, la mezcla líquida proporcionada en (i) contiene el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) en una proporción molar del peróxido de hidrógeno con respecto al compuesto de acuerdo con la fórmula (I) en el intervalo de 0,1:1 a 5:1, preferentemente de 0,2 a 1:1, más preferentemente de 0,3:1 a 0,99:1, más preferentemente de 0,5:1 a 0,95:1. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que, al comienzo de la reacción de acuerdo con (ii), la proporción molar del peróxido de hidrógeno con respecto al compuesto de acuerdo con la fórmula (I) está en el intervalo de 0,1:1 a 5:1, preferentemente de 0,2 a 1:1, más preferentemente de 0,3:1 a 0,99:1, más preferentemente de 0,5:1 a 0,95:1.

La mezcla líquida se puede proporcionar en (i) a cualquier temperatura deseada y a cualquier presión deseada, siempre que la mezcla esté en su forma líquida, que, opcionalmente, consiste en una, dos o más fases líquidas diferentes. Preferentemente, la mezcla líquida se proporciona con una temperatura en el intervalo de 10 a 50 °C, más preferentemente de 15 a 40 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C. Preferentemente, la mezcla líquida se proporciona a una presión en el intervalo de 0,07 a 0,15 MPa (0,7 a 1,5 bar), más preferentemente de 0,08 a 0,13 MPa (0,8 a 1,3 bar), más preferentemente de 0,09 a 0,11 MPa (0,9 a 1,1 bar), más preferentemente a presión ambiente. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que, en (i), la mezcla líquida se proporciona con una temperatura en el intervalo de 10 a 50 °C, preferentemente de 15 a 40 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C, a la presión ambiente.

#### El material zeolítico que contiene estaño

De acuerdo con (ii), se hace reaccionar el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) con el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño. Dependiendo de cómo se lleve a cabo la reacción en (ii), por ejemplo, en modo discontinuo, modo semicontinuo o modo continuo, el material zeolítico puede emplearse como tal, es decir, como polvo zeolítico obtenido a partir de la síntesis y un tratamiento posterior opcional, o en forma de una pieza moldeada preparada sometiendo el polvo zeolítico obtenido de la síntesis y un tratamiento posterior opcional a un proceso de conformación del que se obtiene la pieza moldeada que, además del polvo zeolítico, puede comprender además un aglutinante.

En cuanto a la estructura del armazón zeolítico del material zeolítico que contiene estaño, no existen restricciones específicas. Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en 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, ZON y una estructura de armazón mixta de dos o más de estas estructuras de armazón, o una mezcla de dos o más de estos materiales zeolíticos que contienen estaño.

Más preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW, y una estructura mixta de las mismas, o una mezcla de dos o más de estas estructuras.

La expresión "estructura de armazón MWW", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a aquellos materiales zeolíticos que tienen el tipo de estructura MWW que se define, por ejemplo, en Cambior *et al*, y también aquellas estructuras zeolíticas que se derivan de esta estructura y que tienen una distancia entre capas diferente, indicada por un parámetro de red cristalina  $c$  diferente. Preferentemente, un material zeolítico que contiene estaño de acuerdo con la presente invención tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende máximos en ángulos de difracción de  $2\theta$  de  $7,1 \pm 0,1$  ° y  $(7,9 \pm 0,1)$  °, más preferentemente, un patrón de difracción de rayos X que comprende máximos en ángulos de difracción de  $2\theta$  de  $(7,1 \pm 0,1)$  °,  $(7,9 \pm 0,1)$  °,  $(9,6 \pm 0,1)$  °,  $(12,8 \pm 0,1)$  °,  $(14,4 \pm 0,1)$  °,  $(14,7 \pm 0,1)$  °,  $(15,8 \pm 0,1)$  °,  $(19,3 \pm 0,1)$  °,  $(20,1 \pm 0,1)$  °,  $(21,7 \pm 0,1)$  °,  $(21,9 \pm 0,1)$  °,  $(22,6 \pm 0,1)$  °,  $(22,9 \pm 0,1)$  °,  $(23,6 \pm 0,1)$  °,  $(25,1 \pm 0,1)$  °,  $(26,1 \pm 0,1)$  °,  $(26,9 \pm 0,1)$  °,  $(28,6 \pm 0,1)$  ° y  $(29,1 \pm 0,1)$  °.

Preferentemente, al menos una parte si el estaño contenido en el material zeolítico que contiene estaño está ubicado en los sitios de estructura de armazón zeolítico. Otros elementos que constituyen la estructura de armazón zeolítico que consiste preferentemente en  $YO_2$  e  $X_2O_3$  incluyen preferentemente al menos uno de Si, Ti, Zr y Ge con respecto a Y y al menos uno de Al, B, In, Ga y Fe con respecto a X. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene una estructura de armazón que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos. Preferentemente, Y es Si, y el material zeolítico que contiene estaño tiene una estructura de armazón que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es Si y X es un elemento

trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos. Preferentemente, X es Al y/o B, más preferentemente B, y el material zeolítico que contiene estaño tiene una estructura de armazón que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X más preferentemente B. Más preferentemente, Y es Si y X es B, y el material zeolítico que contiene estaño tiene una estructura de armazón que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es Si y X es B.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW, y una estructura mixta de las mismas, o una mezcla de dos o más de estas estructuras, y en el que la estructura de armazón comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es Si y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferentemente Si, y siendo X preferentemente B.

Preferentemente, se emplean materiales zeolíticos que contienen estaño, en los que al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,8 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la estructura de armazón zeolítico consiste en  $SiO_2$  y  $B_2O_3$  y Sn.

El material zeolítico que contiene estaño empleado en el proceso de la presente invención puede prepararse mediante cualquier proceso concebible. Por ejemplo, es concebible preparar el material zeolítico que contiene estaño a partir de las fuentes para  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , incluyendo al menos una fuente para estaño, por ejemplo, en un proceso de síntesis hidrotérmica. También es concebible preparar un material zeolítico que contiene estaño a partir de las fuentes para  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , obteniéndose un material zeolítico cuya estructura de armazón consiste en  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , e introducir estaño en el armazón zeolítico en una etapa de tratamiento posterior adecuada, preferentemente, tras la formación de sitios de armazón vacíos, preferentemente sitios de armazón tetraédricos vacíos, en el armazón zeolítico. Preferentemente, la formación de dichos sitios de armazón vacíos, preferentemente sitios de armazón tetraédricos vacíos, se puede lograr tratando el material zeolítico cuya estructura de armazón consiste en  $X_2O_3$  e  $YO_2$  con ácido, con vapor, o con un sistema disolvente suave tal como agua y/o alcohol en condiciones adecuadas. La introducción de estaño en la estructura de armazón zeolítico se puede realizar preferentemente mediante el tratamiento hidrotérmico del armazón zeolítico que tiene sitios de armazón vacíos en presencia de al menos una fuente de estaño adecuada, y opcionalmente, en presencia de un agente de dirección de la estructura de armazón zeolítico. La introducción de estaño en la estructura de armazón zeolítico también se puede realizar preferentemente mediante un proceso de intercambio iónico en estado sólido mezclando adecuadamente el armazón zeolítico que tiene sitios de armazón vacíos en presencia de al menos una fuente de estaño adecuada. En caso necesario, el material zeolítico que contiene estaño así obtenido puede someterse a una etapa de tratamiento posterior adicional, por ejemplo, una etapa de impregnación, preferentemente, una etapa de impregnación húmeda, de acuerdo con la que se puede introducir más estaño en el material zeolítico, preferentemente, como estaño extra para el armazón.

El contenido de estaño del material zeolítico que contiene estaño empleado en (ii) no está sujeto a ninguna restricción específica. Preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 25 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 16 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 15 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

En cuanto a la cantidad del material zeolítico que contiene estaño empleado en (ii), no existen restricciones específicas. Preferentemente, la cantidad de catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño se escoge de modo que, al comienzo de la reacción de acuerdo con (ii), la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño con respecto al peróxido de hidrógeno esté en el intervalo de 0,01:1 a 5:1, más preferentemente de 0,05:1 a 4:1, más preferentemente de 0,1:1 a 3:1.

Los procesos preferidos para la preparación de un material zeolítico que contiene estaño, y los materiales zeolíticos que contienen estaño preferidos que se pueden emplear en el proceso de la presente invención, se describen de aquí en adelante.

De acuerdo con un proceso preferido, el estaño se introduce en un material zeolítico que tiene una estructura de armazón MWW y que tiene sitios de armazón zeolítico vacíos mediante el tratamiento hidrotérmico de dicho material zeolítico en presencia de una fuente de estaño. El proceso de preparación del material zeolítico que contiene estaño y el material zeolítico que contiene estaño se ilustran mediante las siguientes divulgaciones y combinaciones de divulgaciones según lo indicado por las respectivas referencias y dependencias:

1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW (Sn-MWW) que comprende:

- (a) proporcionar un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de armazón MWW que comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  (B-MWW);  
 (b) deboronar B-MWW tratando la estructura B-MWW proporcionada en (a) con un sistema disolvente líquido con un pH en el intervalo de 5,5 a 8;  
 5 (c) incorporar Sn a la B-MWW deboronada obtenida de (b) mediante un proceso que comprende:

(c.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene la estructura B-MWW deboronada obtenida de (ii), un compuesto de molde MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ión  $N,N,N,N',N',N'$ -hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(*N*-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, y una fuente de estaño, en la que, en la mezcla de síntesis, la proporción molar de Sn, calculado como  $\text{SnO}_2$ , con respecto al Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenido en la B-MWW deboronada, es como máximo de 0,015:1;

(c.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis obtenida de (c.1), obteniéndose así un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de tipo MWW en su licor madre;

(c.3) separar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de tipo MWW obtenida de (c.2) de su licor madre;

- (d) tratar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW obtenida de (c) con una solución acuosa que tiene un pH, como máximo, de 5, obteniéndose así una Sn-MWW que tiene un contenido de Sn de, como máximo, un 2 % en peso, calculado como elemento y basado en el peso de Sn-MWW, y opcionalmente, separar Sn-MWW de la solución acuosa.

2. El proceso de la realización 1, en el que, en (a), B-MWW se proporciona mediante un proceso que comprende:

(a-1) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW a partir de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente de silicio, preferentemente, sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente de boro, preferentemente, ácido bórico y un compuesto molde de MWW, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ión  $N,N,N,N',N',N'$ -hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(*N*-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, obteniéndose el precursor de B-MWW en su licor madre;

(a-2) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, que comprende preferentemente secar el precursor de B-MWW, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C,

en el que, en la mezcla de síntesis de (a-1),

la proporción molar de B, calculado como  $\text{B}_2\text{O}_3$  y contenido en la fuente de boro, con respecto al Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenido en la fuente de Si, está preferentemente en el intervalo de 0,4:1 a 0,6:1, más preferentemente de 0,45:1 a 0,55:1, más preferentemente de 0,47:1 a 0,52:1;

la proporción molar del compuesto molde de MWW, con respecto al Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenido en la fuente de Si, está preferentemente en el intervalo de 0,8:1 a 1,7:1, más preferentemente de 1,0:1 a 1,5:1, más preferentemente de 1,1:1 a 1,3:1; y la proporción molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto al Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenido en la fuente de Si, está preferentemente en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferentemente de 13:1 a 18:1, más preferentemente de 14:1 a 16:1.

3. El proceso de la realización 2, en el que (a-2) comprende el secado por pulverización del precursor de B-MWW.

4. El proceso de la realización 2, en el que el secado se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h.

5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 4, en el que (a-2) comprende la calcinación del precursor de B-MWW separado y preferentemente secado, obteniéndose B-MWW, en el que la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 600 a 700 °C.

6. El proceso de la realización 5, en el que la calcinación se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 6 h.

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que, en (a), al menos el 95 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón de B-MWW consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que, en (a), la proporción molar de  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$  de B-MWW es de al menos 0,03:1, preferentemente del intervalo de 0,03:1 a 0,09:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,08:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,07:1.

9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que, en (b), el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferentemente agua, en el que preferentemente, el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, ni una sal de los mismos.

10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que, en (b), la proporción de peso del sistema disolvente líquido en proporción con B-MWW está en el intervalo de 40:1 a 5:1, preferentemente de 30:1 a 7:1, más preferentemente de 20:1 a 10:1.
- 5 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que, en (b), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C, preferentemente de 90 a 115 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C.
12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que, en (b), el tratamiento se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de 8 a 12 h.
13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que, en (b), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 10 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que, en (b), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto a reflujo.
15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en el que (b) comprende secar la B-MWW deboronada, llevándose a cabo preferentemente el secado a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C.
- 15 16. El proceso de la realización 15, en el que (b) comprende secar por pulverización la B-MWW deboronada.
17. El proceso de la realización 15, en el que el secado se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 30 h, preferentemente de 14 a 18 h.
18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en el que (b) comprende la calcinación de B-MWW deboronada separada y preferentemente secada, en el que la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 600 a 700 °C.
- 20 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en el que la B-MWW deboronada tiene una proporción molar de  $B_2O_3: SiO_2$  de, como máximo, 0,01:1, preferentemente del intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,003:1.
20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, en el que el compuesto molde usado en (c.1) es piperidina.
- 25 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que la fuente de estaño se selecciona del grupo que consiste en  $SnCl_4$ , acetato de Sn (IV), *tert*-butóxido de Sn (IV),  $SnBr_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnF_4$ , dicloruro de bis-acetilacetato de Sn (IV); dibromuro de bis-acetilacetato de Sn (IV), acetato de Sn (II), acetilacetato de Sn (II), citrato de Sn(II),  $SnCl_2$ ,  $SnF_2$ ,  $SnI_2$ ,  $SnSO_4$ , y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de estaño preferentemente *tert*-butóxido de Sn (IV).
- 30 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que, en la mezcla de síntesis de (c.1), la proporción molar de Sn, calculado como  $SnO_2$ , con respecto al Si, calculado como  $SiO_2$  y contenido en la B-MWW deboronada, está en el intervalo de 0,001:1 a 0,015:1, preferentemente de 0,001:1 a 0,010:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,0075:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,005:1.
- 35 22. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 21, en el que, en la mezcla de síntesis de (c.1), la proporción molar del compuesto molde de MWW con respecto al Si, calculado como  $SiO_2$  y contenido en la B-MWW deboronada, está en el intervalo de 1,0:1 a 2,0:1, preferentemente de 1,2:1 a 1,8:1, más preferentemente de 1,4:1 a 1,6:1.
- 40 23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en el que, en la mezcla de síntesis de (c.1), la proporción molar de  $H_2O$  con respecto al Si, calculado como  $SiO_2$  y contenido en la B-MWW deboronada, está en el intervalo de 10:1 a 20:1, preferentemente de 12:1 a 18:1, más preferentemente de 14:1 a 16:1.
24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en el que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (c.2) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C.
- 45 25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, en el que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (c.2) se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 20 a 200 h, más preferentemente de 60 a 160 h, más preferentemente de 110 a 125 h.
26. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 25, en el que (c.3) comprende secar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C.
- 50 27. El proceso de la realización 26, en el que (c.3) comprende secar por pulverización el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW.
28. El proceso de la realización 26, en el que el secado se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 30 h, preferentemente de 6 a 24 h, más preferentemente de 14 a 18 h.
- 55 29. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 28, en el que, en (c.3) y antes de (d), el material zeolítico separado y preferentemente seco que tiene una estructura de armazón MWW no se somete a calcinación.
30. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en el que, en (d), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el ácido inorgánico más preferentemente ácido nítrico.
- 60 31. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 30, en el que, en (d), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3, más preferentemente de 0 a 2.
32. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 31, en el que, en (d), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175 °C, preferentemente de 70 a 125 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C.
- 65

33. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 32, en el que, en (d), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW se trata con la solución acuosa durante un período en el intervalo de 1 a 40 h, más preferentemente de 12 a 24 h, más preferentemente de 18 a 22 h.
- 5 34. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 33, en el que, en (d), la proporción en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW está en el intervalo de 10:1 a 50:1, preferentemente de 20:1 a 40:1, más preferentemente de 25:1 a 35:1.
35. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 34, en el que, en (d), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 10 36. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 34, en el que, en (d), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto a reflujo.
37. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 36, en el que el contenido de estaño de Sn-MWW obtenida de (d), calculado como elemento y basado en el peso de Sn-MWW, está en el intervalo del 0,1 al 1,9 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 1,2 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 1,0 % en peso.
- 15 38. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 37, en el que (d) comprende secar Sn-MWW, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 130 °C.
39. El proceso de la realización 38, en el que (d) comprende secar por pulverización Sn-MWW.
- 20 40. El proceso de la realización 38, en el que el secado se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 20 h, preferentemente de 4 a 16 h, más preferentemente de 8 a 12 h.
41. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 40, en el que (d) comprende la calcinación de Sn-MWW preferentemente separada y preferentemente secada, en el que la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 450 a 700 °C, más preferentemente de 500 a 600 °C.
- 25 42. El proceso de la realización 41, en el que la calcinación se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 20 h, más preferentemente de 8 a 12 h.
43. Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW (Sn-MWW), que tiene un contenido de estaño, como máximo, del 2 % en peso, calculado como elemento y basado en el peso de Sn-MWW, y que tiene un patrón de difracción de rayo X que comprende un máximo a un ángulo de difracción de 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , preferentemente un máximo a un ángulo de difracción de 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , un máximo a un ángulo de difracción de 2 theta de  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ , y un máximo a un ángulo de difracción de 2 theta de  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ .
- 30 44. El material zeolítico de la realización 43, en el que el material zeolítico tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 1,9 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 1,2 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 1,0 % en peso, calculado como elemento y basado en el peso de Sn-MWW.
- 35 45. El material zeolítico de la realización 43 o 44, que tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende máximos en ángulos de difracción de 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(9,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(12,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,4 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(15,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(19,3 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(20,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(23,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(25,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(28,6 \pm 0,1)^\circ$  y  $(29,1 \pm 0,1)^\circ$ .
- 40 46. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 46, en el que el parámetro c, determinado mediante XRD, es de  $(27,1 \pm 0,2)$  Angstrom.
47. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 46, en el que la estructura de armazón MWW de Sn-MWW comprende SiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la proporción molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> es, como máximo, de 0,01:1, preferentemente del intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,003:1.
- 45 48. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 47, en el que al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón MWW de Sn-MWW consiste en SiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn.
- 50 49. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 48, que tiene un área superficial BET, determinado de acuerdo con la norma DIN 66131, en el intervalo de 300 a 600 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 350 a 550 m<sup>2</sup>/g.
50. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 49, que tiene una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, en el intervalo de 400 a 800 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 400 a 750 m<sup>2</sup>/g.
- 55 51. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 50, que puede obtenerse o se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 42, o un material zeolítico que puede obtenerse o que se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 42.
52. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 43 a 51, en forma de un polvo de pulverización.

De acuerdo con un proceso preferido adicional, el estaño se introduce en un material zeolítico que tiene una estructura de armazón MWW y que tiene sitios de armazón zeolítico vacíos a través del intercambio de iones en estado sólido de dicho material zeolítico en presencia de una fuente de estaño. El proceso de preparación del material zeolítico que contiene estaño y el material zeolítico que contiene estaño se ilustran mediante las siguientes divulgaciones y combinaciones de divulgaciones según lo indicado por las respectivas referencias y dependencias:

60

1. Un proceso para preparar una material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW que comprende:

- (a) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de armazón MWW que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, teniendo dicha estructura de armazón MWW sitios de armazón tetraédricos vacíos;
- (b) proporcionar una fuente de iones de estaño en forma sólida;
- (c) incorporar estaño al material zeolítico proporcionado en (a), poniendo el material zeolítico proporcionado en (a) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (b) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniéndose una material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW.

2. El proceso de la realización, en la que Y es Si y X es B.

3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que, de acuerdo con (a), el material zeolítico que tiene una estructura de armazón MWW que tiene sitios de armazón tetraédricos vacíos se proporciona mediante un método que comprende:

- (a.1) proporcionar un material de partida zeolítico que tiene una estructura de armazón MWW, en el que la estructura de armazón del material de partida zeolítico comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , y la proporción molar de  $X_2O_3:YO_2$  es de al menos 0,03:1, preferentemente del intervalo de 0,03:1 a 0,09:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,08:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,07:1;
- (a.2) crear sitios de armazón tetraédricos vacíos tratando el material de inicio zeolítico proporcionado en (a.1) con un sistema disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniéndose un material zeolítico que tiene una proporción molar de  $X_2O_3:YO_2$  inferior a 0,03:1, en el que el sistema disolvente líquido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el sistema disolvente líquido más preferentemente agua, en el que más preferentemente, el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico ni orgánico, ni una sal de los mismos, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C, más preferentemente de 90 a 115 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C, y preferentemente durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, más preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de 8 a 12 h;
- (a.3) separar al menos parcialmente el material zeolítico obtenido de (a.2) del sistema disolvente líquido, incluyendo opcionalmente el secado, llevándose a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferentemente de 110 a 140 °C;
- (a.4) opcionalmente, calcinar el material zeolítico separado obtenido de (a.3), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 600 a 700 °C.

4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (a), la proporción molar de  $X_2O_3:YO_2$  es, como máximo, de 0,01:1, preferentemente del intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,003:1.

5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (a) consiste en  $X_2O_3$  e  $YO_2$ .

6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que la fuente de iones de estaño proporcionada en (a) se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño (II), alcóxidos de estaño (IV), sales de estaño (II) de ácidos orgánicos, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos, y una mezcla de dos o más de las mismas, preferentemente del grupo que consiste en alcóxidos de estaño (II) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, alcóxidos de estaño (IV) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, sales de estaño (II) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, en el que más preferentemente, la fuente de iones de estaño proporcionada en (ii) es acetato de estaño (II).

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que, de acuerdo con (c), la proporción molar del estaño contenido en la fuente de iones de estaño puesta en contacto con el material zeolítico con respecto a los sitios del armazón tetraédricos vacíos del material zeolítico es, como máximo, de 1:1.

8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que, en (c), la puesta en contacto del material zeolítico proporcionado en (a) con la fuente de iones de estaño proporcionada en (b) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido comprende mezclar el material zeolítico proporcionado en (a) junto con la fuente de iones de estaño.

9. El proceso de la realización 8, en el que, en (c), el material zeolítico se mezcla con la fuente de iones de estaño durante un período de tiempo en el intervalo de 2 min a 5 h, preferentemente de 5 min a 3 h, más preferentemente de 10 min a 2 h.

10. El proceso de la realización 8 o 9, en el que la molienda se lleva a cabo con agitación a una entrada mínima de energía de agitación en el intervalo de 100 a 1.000 W, preferentemente de 200 a 800 W, más preferentemente de 300 a 600 W.

11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 8 a 10, que comprende triturar y/o moler el material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o triturar y/o moler la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o triturar y/o moler el material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño y triturar y/o moler la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño.
12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, que además comprende
- (iv) someter el material zeolítico obtenido de (c) a un tratamiento térmico.
13. El proceso de la realización 12, en el que el tratamiento térmico de acuerdo con (d) comprende el secado, y el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 75 a 175 °C, preferentemente de 100 a 150 °C, durante una período de tiempo en el intervalo de 2 a 48 h, más preferentemente de 6 a 24 h, preferentemente al menos parcialmente en una atmósfera que comprende oxígeno.
14. El proceso de la realización 12 o 13, en el que el tratamiento térmico de acuerdo con (d) comprende la calcinación, y la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C, preferentemente de 450 a 600 °C, durante una período de tiempo en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, preferentemente al menos parcialmente en una atmósfera que comprende oxígeno.
15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 14, que además comprende
- (e) tratar el material zeolítico obtenido de (c) o (d), preferentemente de (d), con una solución acuosa que tiene un pH, como máximo, de 5.
16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 15, en el que, en (e), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o comprende un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el ácido inorgánico más preferentemente ácido nítrico.
17. El proceso de la realización 15 o 16, en el que, en (e), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3,5, más preferentemente de 0 a 2.
18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 15 a 17, en el que, en (e), el material zeolítico se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 70 °C a 100 °C, preferentemente de 80 °C a 100 °C, más preferentemente de 90 a 100 °C, preferentemente en un sistema cerrado bajo presión autógena.
19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 15 a 18, en el que, en (e), el material zeolítico se trata con la solución acuosa durante un período de tiempo en el intervalo de 10 min y 40 h, preferentemente de 30 min a 30 h, más preferentemente de 1 h a 25 h.
20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 15 a 19, en el que, en (e), el material zeolítico se trata con la solución acuosa en una proporción en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico en el intervalo de 2:1 a 50:1, preferentemente de 8:1 a 40:1, más preferentemente de 10:1 a 35:1.
21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 15 a 20, que además comprende
- (vi) secar y calcinar el material zeolítico obtenido (e), preferentemente después del lavado, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 180 °C, preferentemente de 100 °C a 150 °C, durante una período en el intervalo de 1 a 24 h, preferentemente de 6 h a 12 h, y la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C, preferentemente de 450 a 600 °C, durante una período en el intervalo de 1 a 24 h, preferentemente de 6 h a 12 h.
22. Un material zeolítico que contiene estaño, que se puede obtener o que se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 21.
23. Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de tipo MWW que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferentemente Si, X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferentemente B, en el que la estructura de armazón comprende además estaño, en el que, en la estructura de armazón del material zeolítico, la proporción molar de  $X_2O_3$ :  $YO_2$  es, como máximo, de 0,01:1, preferentemente del intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferentemente de 0,001:1 a 0,003:1, en el que al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico consiste en X, Y, O y estaño, y en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño de al menos el 10 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.
24. El material zeolítico que contiene estaño de la realización 23, que tiene un contenido de estaño en el intervalo del 10 al 20 % en peso, preferentemente del 11 al 18 % en peso, más preferentemente del 12 al 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.
25. El material zeolítico que contiene estaño de la realización 23 o 24, que se puede obtener o que se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

De acuerdo con un proceso preferido adicional, el estaño se introduce en un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA y que tiene sitios de armazón zeolítico vacíos a través del intercambio de iones en estado sólido de dicho material zeolítico en presencia de una fuente de estaño. El proceso de preparación del material zeolítico que contiene estaño y el material zeolítico que contiene estaño se ilustran mediante las siguientes divulgaciones y combinaciones de divulgaciones según lo indicado por las respectivas referencias y dependencias:

1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón BEA que comprende:

(a) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, teniendo dicha estructura de armazón BEA sitios de armazón tetraédricos vacíos;

(b) proporcionar una fuente de iones de estaño en forma sólida;

(c) incorporar estaño al material zeolítico proporcionado en (a), poniendo el material zeolítico proporcionado en (a) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (b) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniéndose un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón BEA;

(d) someter el material zeolítico obtenido de (c) a un tratamiento térmico;

(e) tratar el material zeolítico tratado con calor a partir de (d) con una solución acuosa con un pH de, como máximo, 5.

2. El proceso de la reivindicación 1, en la que Y es Si y X es B.

3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que, de acuerdo con (a), el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA que tiene sitios de armazón tetraédricos vacíos se proporciona mediante un método que comprende:

(a.1) proporcionar un material de partida zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, en el que la estructura de armazón del material de partida zeolítico comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , y la proporción molar de  $X_2O_3$ :  $YO_2$  es superior a 0,02:1, preferentemente al menos 0,03:1, más preferentemente en el intervalo de 0,03:1 a 0,07:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,06:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,05:1;

(a.2) crear sitios de armazón tetraédricos vacíos tratando el material de inicio zeolítico proporcionado en (a.1) con un sistema disolvente líquido, preferentemente a reflujo, obteniéndose un material zeolítico que tiene una proporción molar de  $X_2O_3$ :  $YO_2$  de, como máximo, 0,02:1, en el que el sistema disolvente líquido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el sistema disolvente líquido más preferentemente agua, en el que más preferentemente, el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico ni orgánico, ni una sal de los mismos, y en el que el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C, más preferentemente de 90 a 115 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C, preferentemente durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, más preferentemente de 7 a 17 h, más preferentemente de 8 a 12 h;

(a.3) separar al menos parcialmente el material zeolítico obtenido de (a.2) del sistema disolvente líquido, incluyendo opcionalmente el secado;

(a.4) opcionalmente, calcinar el material zeolítico separado obtenido de (a.3), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 550 °C, y preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 3 a 6 h.

4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (a), la proporción molar de  $X_2O_3$ :  $YO_2$  es, como máximo, de 0,02:1, preferentemente, como máximo, de 0,01:1, más preferentemente en el intervalo de 0,0005:1 a 0,01:1, más preferentemente de 0,0009:1 a 0,003:1.

5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 98% en peso, más preferentemente al menos el 99% en peso de la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (a) consiste en  $X_2O_3$  e  $YO_2$ .

6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que la fuente de iones de estaño proporcionada en (b) se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de estaño (II), alcóxidos de estaño (IV), sales de estaño (II) de ácidos orgánicos, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos, y una mezcla de dos o más de las mismas, preferentemente del grupo que consiste en alcóxidos de estaño (II) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, alcóxidos de estaño (IV) que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, sales de estaño (II) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6, sales de estaño (IV) de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, en el que más preferentemente, la fuente de iones de estaño proporcionada en (b) es acetato de estaño (II).

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que, de acuerdo con (c), la proporción molar del estaño contenido en la fuente de iones de estaño puesta en contacto con el material zeolítico con respecto a los sitios del armazón tetraédricos vacíos del material zeolítico es, como máximo, de 1:1.

8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que, en (c), la puesta en contacto del material zeolítico proporcionado en (a) con la fuente de iones de estaño proporcionada en (b) en condiciones de intercambio iónico en estado sólido comprende mezclar el material zeolítico proporcionado en (a) con la fuente de iones de estaño.
- 5 9. El proceso de la realización 8, en el que, en (c), el material zeolítico se mezcla con la fuente de iones de estaño durante un período de tiempo en el intervalo de 2 min a 5 h, preferentemente de 5 min a 3 h, más preferentemente de 10 min a 2 h.
- 10 10. El proceso de la realización 8 o 9, en el que la mezcla se lleva a cabo con agitación a una entrada mínima de energía de agitación en el intervalo de 100 a 1.000 W, preferentemente de 200 a 800 W, más preferentemente de 300 a 600 W.
- 10 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 8 a 10, que comprende triturar y/o moler el material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o triturar y/o moler la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño, o triturar y/o moler el material zeolítico antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño y triturar y/o moler la fuente de iones de estaño antes de moler el material zeolítico junto con la fuente de iones de estaño.
- 15 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que el tratamiento térmico de acuerdo con (d) comprende la calcinación, en el que la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 650 °C, más preferentemente de 500 a 600 °C, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 2 a 8 h, más preferentemente de 3 a 6 horas, preferentemente al menos parcialmente en una atmósfera que comprende oxígeno.
- 20 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que la calcinación de acuerdo con (d) se lleva a cabo parcialmente en una atmósfera de gas inerte.
- 25 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en el que, en (e), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o comprende un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el ácido inorgánico más preferentemente ácido nítrico.
- 30 15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en el que, en (e), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3,5, más preferentemente de 0 a 2.
- 30 16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 15, en el que, en (e), el material tratado térmicamente se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 20 a 130 °C, preferentemente de 50 a 120 °C, más preferentemente de 90 a 110 °C.
- 35 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en el que, en (e), el material zeolítico tratado térmicamente se trata con la solución acuosa durante un período de tiempo en el intervalo de 10 min y 40 h, preferentemente de 30 min a 30 h, más preferentemente de 1 h a 25 h.
- 40 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en el que, en (e), el material zeolítico tratado térmicamente se trata con la solución acuosa en una proporción en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico tratado térmicamente en el intervalo de 2:1 a 50:1, preferentemente de 8:1 a 40:1, más preferentemente de 10:1 a 35:1.
- 40 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, que además comprende
- (f) secar y/o calcinar el material zeolítico obtenido de (e), opcionalmente, después del lavado, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferentemente de 120 a 150 °C, durante un período en el intervalo de 10 a 70 h, preferentemente de 15 a 25 h, y la calcinación preferentemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 550 a 700 °C, preferentemente de 600 a 680 °C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferentemente de 2 a 5 h.
- 45 20. Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón de tipo BEA que comprende  $X_2O_3$  e  $YO_2$ , en la que Y es un elemento tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferentemente Si, X es un elemento trivalente seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferentemente B, en el que la estructura de armazón comprende además estaño, en el que, en la estructura de armazón del material zeolítico, la proporción molar de  $X_2O_3$ :  $YO_2$ , preferentemente  $B_2O_3$ :  $SiO_2$ , es, como máximo, de 0,02:1, preferentemente, como máximo, de 0,01:1, más preferentemente en el intervalo de 0,0005:1 a 0,01:1, más preferentemente de 0,0009:1 a 0,003:1, en el que al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico consiste en X, Y, O y estaño, preferentemente de B, Si, O y estaño, y en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene una absorción de agua, como máximo, del 12 % en peso, preferentemente, como máximo, del 10 % en peso.
- 50 21. El material zeolítico que contiene estaño de la realización 20, que tiene un contenido de estaño en el intervalo del 2 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 18 % en peso, más preferentemente del 8 al 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.
- 60 22. El material zeolítico que contiene estaño de la realización 20 o 21, que tiene un espectro UV/Vis que presenta un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm.

23. El material zeolítico que contiene estaño de cualquiera de las realizaciones 20 a 22, que se puede obtener o que se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

Preparación de piezas moldeadas

5 Dependiendo del modo de acuerdo con el que se lleva a cabo el proceso de oxidación de la presente invención en (ii), el catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño se emplea preferentemente en forma de un polvo, un polvo de pulverización o una pieza moldeada. Por ejemplo, si el proceso de oxidación de la presente invención se lleva a cabo en modo discontinuo, se puede preferir emplear el catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño en forma de polvo o de polvo de pulverización. Por ejemplo, si el proceso de oxidación de la presente invención se lleva a cabo de modo semicontinuo o continuo, se puede preferir emplear el catalizador que comprende el material zeolítico que contiene estaño en forma de polvo de pulverización o de pieza moldeada. Por lo tanto, dependiendo del modo específico del proceso de oxidación de la presente invención, es concebible que el polvo zeolítico que contiene estaño o el polvo de pulverización, preferentemente, el polvo zeolítico que contiene estaño o el polvo de pulverización de acuerdo con las realizaciones descritas anteriormente, se procesen además para preparar una pieza moldeada que comprenda el polvo o el polvo de pulverización.

Preferentemente, las piezas moldeadas se preparan mediante un proceso que comprende:

- (A) preparar una mezcla moldeable que comprende el material zeolítico que contiene estaño, mezcla moldeable que comprende, opcionalmente, un aglutinante o un precursor de aglutinante;
- 20 (B) someter la mezcla obtenida de (A) a una conformación, obteniéndose una pieza moldeada que contiene el material zeolítico que contiene estaño;
- (C) opcionalmente, secar y/o calcinar la pieza moldeada obtenida en (B).

En general, los aglutinantes adecuados son todos los compuestos que confieren adherencia y/o cohesión entre las partículas del material zeolítico que se van a unir, lo que va más allá de la sorción física que puede estar presente sin un aglutinante. Son ejemplos de dichos aglutinantes los óxidos metálicos, tal como, por ejemplo, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o MgO, o arcillas, o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr y Mg. Los minerales arcillosos y la alúmina natural o sintética, tal como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tal como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros aglomerantes concebibles podrían ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y no polar y grafito. Otros aglutinantes podrían ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolines, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Estos aglutinantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, bien durante el secado por pulverización y/o la posterior calcinación, forman el aglutinante deseado. Los ejemplos de dichos precursores de aglutinante son tetraalcóxisilanos, tetraalcóxititanatos, tetraalcóxircirconatos, o una mezcla de dos o más tetraalcóxisilanos diferentes, o una mezcla de dos o más tetraalcóxititanatos diferentes, o una mezcla de dos o más tetraalcóxircirconatos diferentes, o una mezcla de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxititanato o de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxircirconato, o de al menos un tetraalcóxititanato y al menos un tetraalcóxircirconato. En el contexto de la presente invención, se prefieren los aglutinantes que comprenden total o parcialmente SiO<sub>2</sub>, o que son un precursor de SiO<sub>2</sub>, a partir del que se forma SiO<sub>2</sub>. En este contexto, se puede usar tanto la sílice coloidal como la denominada sílice de "proceso húmedo" y la denominada sílice de "proceso seco". Esta sílice puede ser sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm, y el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g. La sílice coloidal, preferentemente en forma de una solución alcalina y/o amoniacal, más preferentemente, en forma de una solución amoniacal, está disponible en el mercado, entre otras, por ejemplo, como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice para procesos húmedos está disponible en el mercado, entre otras, por ejemplo, como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice para procesos secos está disponible en el mercado, entre otras, por ejemplo, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otras, se puede preferir una solución amoniacal de sílice coloidal.

50 En cuanto a la proporción de la cantidad del material zeolítico que contiene estaño con respecto a la cantidad del aglutinante usada para la preparación de una pieza moldeada, por lo general, se puede escoger libremente. En general, la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño con respecto al aglutinante está en el intervalo de 20:1 a 1:20, preferentemente de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:10.

55 Para preparar un pieza moldeada basada en el material zeolítico que contiene estaño, por último, se puede usar un agente de encolado para proporcionar una mejor procesabilidad de la mezcla moldeable. Los agentes de encolado concebibles son, entre otros, polímeros orgánicos, en particular, hidrófilos, tales como, por ejemplo, hidratos de carbono como la celulosa, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa y almidón, tales como, por ejemplo, almidón de patata, papel pintado, yeso, poliácridatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona,

- poliisobuteno o politetrahidrofurano. Cabe mencionar el uso de agua, alcoholes o glicoles, o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tal como, por ejemplo, agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de encolado. Preferentemente, los hidratos de carbono, tales como la celulosa, los derivados de celulosa, agua y las mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y
- 5 celulosa o agua y derivados de celulosa, se usan como agente de encolado. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, el al menos un agente de encolado se retira por secado y/o calcinación, como se describe más detalladamente a continuación. Dichos agentes de encolado también se pueden usar como compuestos que confieren una porosidad específica, preferentemente una mesoporosidad, a las piezas moldeadas.
- 10 En cuanto a la proporción de la cantidad del material zeolítico que contiene estaño con respecto a la cantidad del agente de encolado usada para la preparación de una pieza moldeada, por lo general, se puede escoger libremente. En general, la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño con respecto al agente de encolado está en el intervalo de 20:1 a 1:50, preferentemente de 10:1 a 1:40, más preferentemente de 1:1 a 1:30.
- 15 Además, es concebible emplear además un agente de formación de poros, en particular, un agente de formación de mesoporos, para la preparación de las piezas moldeadas. Dichos agentes de formación de poros normalmente empleados son preferentemente compuestos vinílicos poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.
- 20 En cuanto a la proporción de la cantidad del material zeolítico que contiene estaño con respecto a la cantidad del agente de formación de poros usada para la preparación de una pieza moldeada, por lo general, se puede escoger libremente. En general, la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño con respecto al agente de formación de poros está en el intervalo de 20:1 a 1:50, preferentemente de 10:1 a 1:40, más preferentemente de 1:1 a 1:30.
- 25 Las piezas moldeadas de la presente invención se pueden conformar en (B) en todas las geometrías concebibles, tales como hebras, por ejemplo, que tienen una sección transversal rectangular, triangular, hexagonal, cuadrática, ovalada o circular, en forma de estrellas, comprimidos, esferas, cilindros huecos y similares. Dependiendo de la geometría específica, se escogerá el proceso de conformación de acuerdo con (B). Si, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se preparan hebras, la conformación de acuerdo con (B) comprende preferentemente someter la mezcla obtenida en (A) a extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, En "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4ª edición, vol. 2, página 295 *et seq.*, 1972.
- 30 Además del uso de una extrusora, también se puede usar una prensa de extrusión para la preparación de las piezas moldeadas. En caso necesario, la extrusora puede enfriarse adecuadamente durante el proceso de extrusión. Se conciben procesos de extrusión en los que, por lote, el consumo de energía está en el intervalo de 1 a 10 A, preferentemente de 1,5 a 6 A, más preferentemente de 2 a 4 A. Las hebras que salen de la extrusora a través de la cabeza del troquel de la extrusora se pueden cortar mecánicamente con un alambre adecuado o mediante una
- 35 corriente de gas discontinua.
- 40 La pieza moldeada obtenida a partir de (B), opcionalmente, se seca y/o se calina. No existen restricciones específicas en cuanto a las condiciones de secado y calcinación. El secado se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de, en general, de 80 a 160 °C, más preferentemente de 90 a 155 °C, más preferentemente de 100 a 150 °C, y preferentemente por una duración en el intervalo de 6 a 24 h, más preferentemente de 10 a 20 h. El secado puede efectuarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefieren nitrógeno, aire y/o aire pobre.
- 45 La calcinación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de, en general, 400 a 650 °C, más preferentemente de 450 a 625 °C, más preferentemente de 500 a 600 °C, y preferentemente por una duración en el intervalo de 0,25 a 6 h, más preferentemente de 0,5 a 2 h. La calcinación puede efectuarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefiere aire y/o aire pobre.
- 50 Además, es concebible que las piezas moldeadas que comprenden el material zeolítico que contiene estaño obtenido a partir de (B) o (C), preferentemente de (C), se sometan a un tratamiento con un sistema acuoso que tenga un pH en el intervalo de 5,5 a 8.
- 55 Preferentemente, las piezas moldeadas se tratan con el sistema acuoso a una temperatura en el intervalo de 80 a 220 °C, preferentemente de 100 a 180 °C, más preferentemente de 130 a 150 °C. Además, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 20 h, preferentemente de 4 a 15 h, más preferentemente de 6 a 10 h. Preferentemente, al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del sistema acuoso consiste en agua. Más preferentemente, el sistema acuoso es agua.
- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena y con o sin agitación. De acuerdo con otra realización de la

presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema abierto, preferentemente a reflujo, y con o sin agitación.

- Tras tratar de las piezas moldeadas con el sistema acuoso, las piezas moldeadas preferentemente se separan adecuadamente de la suspensión. Son concebibles todos los métodos de separación de las piezas moldeadas de la suspensión. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración y centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, las piezas moldeadas se separan preferentemente del sistema acuoso por filtración, y las piezas moldeadas así obtenidas se someten preferentemente a lavado, preferentemente a lavado con agua, a una temperatura en el intervalo de hasta 50 °C, preferentemente de 15 a 35 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C.
- 10 Tras tratarlas con el sistema acuoso, las piezas moldeadas se someten preferentemente a un secado y/o a una calcinación, en el que el secado se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferentemente de 130 a 150 °C, durante un período en el intervalo de 10 a 70 h, preferentemente de 15 a 25 h, y la calcinación preferentemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 550 a 700 °C, preferentemente de 600 a 680 °C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferentemente de 2 a 5 h.
- 15 Por lo tanto, las piezas moldeadas se pueden preparar mediante un proceso que comprende:
- (A) preparar una mezcla moldeable que comprende el material zeolítico que contiene estaño, mezcla moldeable que comprende, opcionalmente, un aglutinante o un precursor de aglutinante;
  - (B) someter la mezcla obtenida de (A) a una conformación, obteniéndose una pieza moldeada que contiene el material zeolítico que contiene estaño;
  - 20 (C) opcionalmente, secar y/o calcinar la pieza moldeada obtenida en (B);
  - (D) tratar las piezas moldeadas obtenidas de (B) o (C), preferentemente de (C), con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;
  - (E) opcionalmente, secar y/o calcinar las piezas moldeadas obtenidas de (D).

#### La reacción de acuerdo con (ii)

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

- Como se ha descrito anteriormente, la reacción en (ii) se puede llevar a cabo, por ejemplo, de modo discontinuo o de modo continuo. Si la reacción de acuerdo con (ii) se lleva a cabo de modo discontinuo, la expresión "al comienzo de la reacción" se refiere al momento en el que todos los materiales de partida, incluyendo el catalizador, están presentes simultáneamente en la mezcla de reacción y, dependiendo de la temperatura, comienza la conversión del compuesto de fórmula (I). Si la reacción de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en modo continuo, la expresión "al comienzo de la reacción" se refiere a la entrada del reactor a través del que se pasa la mezcla de reacción, donde la corriente de alimentación o las corrientes de alimentación cargadas en el reactor entran en contacto con el catalizador.

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

- Si la reacción en (ii) se lleva a cabo en modo discontinuo, se prefiere que el catalizador se emplee en (ii) en forma de un polvo o un polvo de pulverización, en la que preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del catalizador consiste en el material zeolítico que contiene estaño.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la reacción de acuerdo con (i) se lleva a cabo de modo continuo. No existen restricciones específicas con respecto a la configuración del proceso continuo. Las

- configuraciones de proceso continuo preferidas incluyen el uso de al menos un reactor de lecho fijo en el que el lecho catalítico fijo contiene las piezas moldeadas que comprenden el material zeolítico que contiene estaño como se ha descrito anteriormente, a través del que se pasa la mezcla de reacción al lecho fijo. De acuerdo con esta realización, es posible cargar los materiales de partida individuales, opcionalmente, también el disolvente, como una corriente individual en el reactor. También es posible combinar adecuadamente las corrientes de materiales de partida individuales antes de cargarlas en el reactor. Por ejemplo, es concebible combinar la corriente de peróxido de hidrógeno con la corriente de disolvente o una parte de la corriente de disolvente y cargar esta corriente en el reactor, en el que la alimentación que contiene el compuesto de fórmula (I) se carga como una corriente separada al reactor, opcionalmente combinada con una parte de la corriente de disolvente. También es concebible preparar una sola corriente de alimentación a partir de corrientes individuales, una corriente que contiene el peróxido de hidrógeno preferentemente acuoso, una corriente que contiene el compuesto orgánico de fórmula (I), una corriente opcional que contiene el disolvente. En general, es concebible que la al menos una sal de potasio se cargue, preferentemente en forma de solución acuosa, como una corriente individual en el reactor. Preferentemente, la al menos una sal de potasio se carga, contenida en la corriente de peróxido de hidrógeno preferentemente acuosa, en el reactor.
- 15 Se pueden emplear dos o más reactores, en los que al menos dos reactores se pueden acoplar en paralelo y/o al menos dos reactores se pueden acoplar en serie. Entre dos reactores acoplados en serie, se puede realizar al menos una etapa intermedia, en la que, por ejemplo, el compuesto de fórmula (I) se separa adecuadamente de la mezcla de reacción, y la parte restante de la mezcla de reacción, opcionalmente, junto con uno o más materiales de partida, se carga en el siguiente reactor. Si se emplean dos o más reactores, los catalizadores de los reactores pueden ser iguales o diferentes entre sí, siempre que comprendan el material zeolítico que contiene estaño.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, llevado a cabo de modo continuo, en el que, en (i), la mezcla líquida se proporciona en forma de una corriente de alimentación líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, la al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta, y opcionalmente, el disolvente, y en el que, en (ii), la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se pasa a un reactor de oxidación que comprende el catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, y se somete la corriente de alimentación líquida a las condiciones de reacción de oxidación en el reactor de oxidación, obteniéndose una mezcla de reacción que comprende el compuesto de fórmula (II), al menos una parte de la al menos una sal de potasio, opcionalmente, el compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, el disolvente, el proceso comprende preferentemente retirar una corriente de efluente del reactor de oxidación, corriente de efluente que comprende el compuesto de fórmula (II), al menos una parte de la al menos una sal de potasio, opcionalmente, el compuesto de fórmula (I) y opcionalmente, el disolvente.

Si la reacción en (ii) se lleva a cabo de modo continuo, se prefiere que el catalizador se emplee en (ii) en forma de un pieza moldeada que comprenda el material zeolítico que contiene estaño y, preferentemente, un aglutinante, en el que el material zeolítico que contiene estaño está comprendido en el pieza moldeada preferentemente en forma de polvo o polvo de pulverización, en la que preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, al menos el 99,9 % en peso del polvo o polvo de pulverización consiste en el material zeolítico que contiene estaño.

Tras la reacción de acuerdo con (ii), el catalizador usado que comprende el material zeolítico que contiene estaño se separa de la mezcla de reacción. Si la reacción se lleva a cabo en modo continuo, preferentemente usando un reactor de lecho fijo, la mezcla de reacción abandona el reactor y el catalizador permanece en el reactor. Si la reacción se lleva a cabo en modo discontinuo, la separación del catalizador que se emplea preferentemente en forma de polvo o polvo de pulverización que comprende el material zeolítico que contiene estaño se puede realizar mediante cualquier método posible incluyendo, por ejemplo, filtración, ultrafiltración, diafiltración, y métodos de centrifugación y/o decantación, en los que los métodos de filtración pueden implicar etapas de filtración por succión y/o presión.

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

En general, la presente invención también se refiere a una mezcla de reacción, que se puede obtener o que se obtiene de la etapa (ii) del proceso como se ha descrito anteriormente, opcionalmente tras la separación del catalizador.

#### Etapa (iii)

Tras la reacción de acuerdo con (ii), el compuesto obtenido de fórmula (II) se separa preferentemente de la mezcla de reacción obtenida a partir de (ii). Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que el proceso comprende además (iii) separar el compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida en (i).

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

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

## 5 El sistema catalítico

De acuerdo con la presente invención, se encontró que la combinación específica de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, preferentemente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón MWW o BEA, y al menos una sal de potasio que se emplea como aditivo para el catalizador conduce a características inesperadas y superiores de la reacción de oxidación en la que el compuesto orgánico de acuerdo con la fórmula (II) se prepara a partir del compuesto orgánico de fórmula (I) con peróxido de hidrógeno como agente de oxidación, y preferentemente, en presencia de un disolvente. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño y al menos una sal de potasio, en el que la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica, y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica.

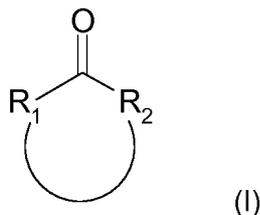
La expresión "sistema catalítico", como se usa en el presente contexto de la presente invención, se refiere al sistema que se compone del catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, y la al menos una sal de potasio cuyo sistema catalítico se realiza cuando la mezcla líquida proporcionada en (i) se pone en contacto con el catalizador en (ii). Este sistema catalítico se caracteriza por las siguientes divulgaciones y combinaciones de divulgaciones resultantes de las dependencias y las referencias según lo indicado:

1. Un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño y al menos una sal de potasio, en el que la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica, y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica.
2. El sistema catalítico de la realización 1, estando la al menos una sal de potasio seleccionada del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada entre carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas.
3. El sistema catalítico de la realización 1 o 2, en el que la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, formiato de potasio, y una combinación de dos o más de los mismos.
4. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en 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, ZON y una estructura de armazón mixta de dos o más de estas estructuras de armazón, o una mezcla de dos o más de estos materiales zeolíticos que contienen estaño, preferentemente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW, y una estructura de armazón mixta de estas estructuras de armazón, o una mezcla de estos materiales zeolíticos que contienen estaño.
5. El sistema catalítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 25 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 16 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 15 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.
6. El sistema catalítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos el 95% en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente

el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,8 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la estructura de armazón zeolítico consiste en SiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn.

5 7. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que el catalizador es el material zeolítico que contiene estaño en forma de polvo o polvo de pulverización, o es una pieza moldeada que comprende el material zeolítico que contiene estaño y preferentemente un aglutinante, en el que el material zeolítico que contiene estaño está comprendido en el pieza moldeada preferentemente en forma de polvo o polvo de pulverización, en la que preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, al menos el 99,9 % en peso del polvo o polvo de pulverización consiste en el material zeolítico que contiene estaño.

10 8. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 7 para la oxidación de un compuesto carbonilo orgánico de fórmula (I)



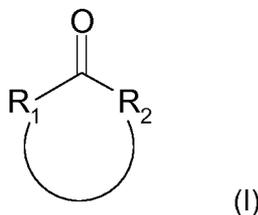
en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo del carbonilo tiene 6 átomos de carbono.

15 9. El sistema catalítico de la realización 8, en el que ni R<sub>1</sub> ni R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman, junto con el grupo carbonilo del compuesto de fórmula (I), un anillo, que tiene de 6 átomos de carbono.

10. El sistema catalítico de la realización 8 o 9, en el que el compuesto de fórmula (I) es ciclohexanona.

11. El sistema catalítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que puede obtenerse u que se obtiene mediante un proceso que comprende:

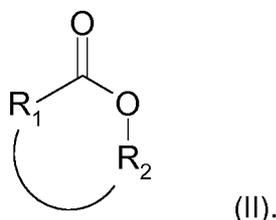
20 (i') proporcionar una mezcla líquida que comprende peróxido de hidrógeno, la al menos una sal de potasio, opcionalmente, un disolvente y un compuesto de fórmula (I)



en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo del carbonilo tiene 6 átomos de carbono;

en el que la mezcla líquida contiene el catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño;

25 (ii') preferentemente, hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I) con el peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida en presencia del catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)



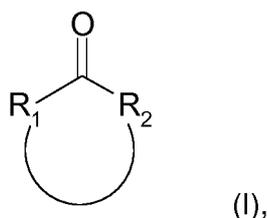
30 12. El sistema catalítico de la realización 11, en el que la proporción molar de potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida proporcionada en (i') está en el intervalo de 25 x 10<sup>-6</sup>: 1 a 1.000 x 10<sup>-6</sup>: 1, preferentemente, de 100 x 10<sup>-6</sup>: 1 a 600 x 10<sup>-6</sup>: 1, más preferentemente, de 250 x 10<sup>-6</sup>: 1 a 450 x 10<sup>-6</sup>: 1.

13. El sistema catalítico de la realización 11 o 12, en el que la concentración de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i') es de al menos el 10 %, más preferentemente en el intervalo del 10 al 100 %, más preferentemente, del 20 al 100 %, más preferentemente, del 30 al 100 %, más preferentemente del 40 al 100 % del límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i').

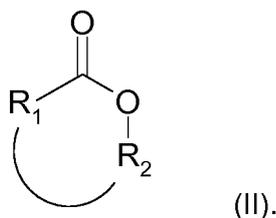
35 14. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 11 a 13, en el que, en (i'), un disolvente está comprendido en la mezcla líquida, siendo dicho disolvente preferentemente un disolvente polar, más preferentemente, un disolvente aprótico polar, seleccionándose dicho disolvente más preferentemente del grupo

que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, *tert*-butiléter de metilo, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferentemente 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

- 5 En general, la presente invención también se refiere al uso de al menos una sal de potasio como aditivo para un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño en un proceso para la oxidación de un compuesto de carbonilo orgánico de fórmula (I)



- 10 o a un proceso para la oxidación de un compuesto de carbonilo orgánico de fórmula (I), en el que se emplea al menos una sal de potasio como aditivo para un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo que tiene 6 átomos de carbono.

- 15 Además, la presente invención se refiere a dicho uso o a dicho proceso, en el que el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en 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, ZON y una estructura de armazón mixta de dos o más de estas estructuras de armazón, o una mezcla de dos o más de estos materiales zeolíticos que contienen estaño, preferentemente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW y una estructura de armazón mixta de estas estructuras de armazón, o una mezcla de dos o más de estos materiales zeolíticos que contienen estaño, y en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 25,0 % en peso, preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 16 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 15 % en peso.
- 30

- Es más, la presente invención se refiere a dicho uso o a dicho proceso, estando la al menos una sal de potasio seleccionada del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada entre carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas.
- 40

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos de referencia, ejemplos comparativos y ejemplos.

## Ejemplos

### Ejemplo de referencia A: Determinación de la absorción de agua

5 La absorción de agua de los materiales zeolíticos se determina mediante las isothermas de adsorción/desorción de agua que se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isothermas por etapas. El experimento consistió en una ejecución o una serie de ejecuciones realizadas en un material de muestra que se había colocado en la bandeja de microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, se retiró la humedad residual de la muestra calentando la muestra a 100 °C (desnivel de calentamiento de 5 °C/min) y  
10 manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de nitrógeno. Tras el programa de secado, se redujo la temperatura de la celda hasta 25 °C y se mantuvo isotérmica durante la medición. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación de la masa máxima del 0,01 % en peso). Se midió la absorción de agua por la muestra como el aumento de peso con respecto al de la muestra seca. En primer lugar, como la curva de adsorción se midió aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como el % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que estaba expuesta la muestra y midiendo la absorción de agua por la muestra como el equilibrio. La HR se aumentó con una etapa del 10 % en peso desde el 5 % hasta el 85 %, y en cada etapa, el sistema controló la HR y controló el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio tras exponer la muestra del 85 % en peso al 5 % en peso con una etapa del 10 %, y se controló y se registró el cambio en el peso de la muestra (absorción de agua).

### 20 Ejemplo de referencia B: Determinación de la cristalinidad

#### B.1 Cristalinidad de materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón MWW

La cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinó mediante análisis por XRD. Los datos se recopilan usando un difractor Bragg-Brentano convencional con fuente de rayos X Cu y un detector del punto de dispersión de energía. El intervalo angular de 2 ° a 70 ° (2 theta) se escanea con un tamaño de  
25 paso de 0,02 °, mientras que la ranura de divergencia variable se establece en una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm. Los datos se analizan luego usando el software TOPAS V4, en el que los máximos de difracción bruscos se modelizan usando un ajuste de Pawley que contiene una celda unitaria con los siguientes parámetros de inicio: a = 14,4 Angstrom y c = 25,2 Angstrom en el grupo espacial P6/mmm. Estos se afinan para adaptarse a los datos. Se modeliza un fondo lineal. Se introducen picos independientes en las siguientes posiciones. 8,4 °, 22,4 °,  
30 28,2 ° y 43 °. Estos se usan para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina con respecto a la intensidad del contenido amorfo.

#### B.2 Cristalinidad de materiales zeolíticos que tienen una estructura de armazón BEA

La cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinó mediante análisis de XRD usando el método de EVA como se describe en el Manual de usuario de DIF-FRAC.EVA Versión 3, página 105,  
35 De Bruker AXS GmbH, Karlsruhe. Los respectivos datos se recopilaron en un difractor D8 Advance de Bruker convencional Serie II usando un detector Sol-X, de 2 ° a 50 ° 2theta, usando ranuras variables (V20), un tamaño de paso de 0,02 ° 2theta y una velocidad de escaneo de 2,4 s /paso. Los parámetros predeterminados se usaron para estimar el fondo/contenido amorfo (Curvatura = 1, Umbral = 1).

### Ejemplo de referencia C: Mediciones de FT-IR

40 Las mediciones de FT-IR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. Se presionó el material en polvo en un microgránulo autoportante sin el uso de ningún aditivo. Se introdujo el microgránulo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento de FT-IR. Antes de la medición, se trató la muestra previamente en alto vacío (10<sup>-9</sup> MPa [10<sup>-5</sup> mbar]) durante 3 h a 300 °C. Los espectros se recogieron después de enfriar la celda hasta 50 °C. Los espectros se registraron en el intervalo de 4.000 a 800 cm<sup>-1</sup> a una  
45 resolución de 2 cm<sup>-1</sup>. Los espectros obtenidos se representan en un diagrama que tiene, en el eje X, el número de onda (cm<sup>-1</sup>) y, en el eje Y, la absorbancia (unidades arbitrarias, U.A.). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los máximos y la proporción entre estos máximos, se llevó a cabo una corrección basal. Se analizaron los cambios en la región de 3.000-3.900 cm<sup>-1</sup> y para comparar múltiples muestras, como referencia, se tomó la banda a 1.880 ± 5 cm<sup>-1</sup>.

### 50 Ejemplo de referencia 1: Preparación de materiales zeolíticos que contienen estaño que tienen una estructura de armazón MWW

**Ejemplo de referencia 1,1: Preparación de materiales zeolíticos que contienen estaño que tienen una estructura de armazón MWW a través de la incorporación de estaño mediante síntesis hidrotérmica**

**Ejemplo de referencia 1.1.1: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene estructura de armazón MWW y que tiene un contenido de Sn del 0,46 % en peso a través de la incorporación de estaño mediante síntesis hidrotérmica**

(i) *Preparación de una estructura B-MWW*

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. En agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. Se agitó la suspensión durante 3 h más a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina, y se agitó la mezcla 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. Se transfirió la mezcla finalmente obtenida 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 hasta una temperatura de 50-60 °C. La suspensión acuosa que contenía el precursor de B-MWW tenía un pH de 11,3 según lo determinado mediante la medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, se separó el precursor de B-MWW por filtración. A continuación, se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado resultó tener una conductividad inferior a 700 microSiemens/cm. Se sometió la torta de filtro obtenida de este modo a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico

temperatura del gas de secado:

- temperatura de la torre de pulverización (dentro): 235 °C
- temperatura de la torre de pulverización (fuera): 140 °C

boquilla:

- boquilla del componente superior: proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla: 1 bar (0,1 MPa)

modo de funcionamiento:	lineal con nitrógeno
aparato usado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - torre de lavado
flujo de gas:	1.500 kg/h
materia del filtro:	fieltro de la aguja Nomex® de 20 m <sup>2</sup>
dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta de un cilindro dispuesto verticalmente, que tiene una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cilindro que se redujo de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se pasó luego a través de una torre de lavado. Se pasó la suspensión a través de la abertura interior de la boquilla, y se pasó el gas de la boquilla a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura. A continuación, se sometió el material secado por pulverización a calcinación a 600 °C durante 10 h. El material calcinado tenía una proporción molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> de 0,06:1.

(ii) *Deboronación*

Se sometieron a reflujo 9 kg de agua desionizada y 600 g del material zeolítico calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (i) a 100 °C con agitación a 250 rpm durante 10 h. El material zeolítico deboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con 4 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Tras la filtración, se secó la torta del filtro a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El material zeolítico seco que tenía una estructura de armazón MWW tenía una proporción molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> de 0,0020:1.

(iii) *Incorporación de Sn*

Se proporcionaron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se añadieron 375 g de piperidina con agitación. A esta suspensión, se añadieron 1,45 g de  $\text{Sn}(\text{OAc})_2$  (acetato de Sn (II)) y la suspensión se agitó durante otros 10 minutos. Se añadieron 172,4 g del material zeolítico obtenido de acuerdo con (ii) a la mezcla y se agitó durante 20 min (200 rpm) a temperatura ambiente. Se llenó con la suspensión obtenida un autoclave. Se trató la mezcla durante 48 h a una temperatura de 170 °C bajo agitación (100 rpm). Posteriormente, se enfrió el autoclave hasta la temperatura ambiente, y se separó el material zeolítico resultante de la suspensión por filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada

hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 200 microSiemens/cm. Tras la filtración, se secó la torta del filtro a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El material zeolítico seco tenía un contenido de Si del 40 % en peso y un contenido de Sn del 0,42 % en peso.

(iv) *Tratamiento ácido*

Se proporcionaron 173,4 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con (iii) en un matraz de fondo redondo, y se añadieron 5,202 g de una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 30 % en peso, que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. Se agitó la mezcla a una temperatura de 100 °C durante un período de 20 h (200 rpm) a reflujo. A continuación, se filtró la suspensión y se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. Se secó el material zeolítico obtenido a 120 °C durante 16 h y se calcinó calentando hasta 550 °C (2 °C por minuto) y EL subsiguiente calentamiento a 550 °C durante 10 h. El material zeolítico seco y calcinado tiene un contenido de Si del 47 % en peso y un contenido de Sn del 0,46 % en peso, y un parámetro c según lo determinado a través de XRD de 26,91 Angstrom. La cristalinidad del material zeolítico determinada de acuerdo con una XRD fue del 89 %. Además, el material zeolítico tenía un área superficial BET, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 520 m<sup>2</sup>/g, y una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 713 m<sup>2</sup>/g. Asimismo, el material zeolítico obtenido tenía un patrón de difracción de rayos X que comprende máximos en ángulos de difracción de 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(9,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(12,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,4 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(15,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(19,3 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(20,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(23,6 \pm 0,1)^\circ$  y  $(25,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(28,6 \pm 0,1)^\circ$  y  $(29,1 \pm 0,1)^\circ$ .

**Ejemplo de referencia 1.1.2: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene estructura de armazón MWW y que tiene un contenido de Sn del 0,46 % en peso a través de la incorporación de estaño mediante síntesis hidrotérmica y preparación de una pieza moldeada**(i) *Preparación de la estructura B-MWW*

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. En agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. Se agitó la suspensión durante 3 h más a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina, y se agitó la mezcla 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. Se transfirió la mezcla finalmente obtenida 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 hasta una temperatura de 50-60 °C. La suspensión acuosa que contenía el la B-MWW tenía un pH de 11,3 según lo determinado mediante la medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, se separó la B-MWW por filtración. A continuación, se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado resultó tener una conductividad inferior a 500 microSiemens/cm. Se sometió la torta de filtro obtenida de este modo a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de  
la boquilla:                      nitrógeno técnico

temperatura del gas de secado:

- 45 - temperatura de la torre de pulverización (dentro): 235 °C
- temperatura de la torre de pulverización (fuera): 140 °C

boquilla:

- boquilla del componente superior proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente
- 50 - presión del gas de la boquilla: 1 bar (0,1 MPa)

modo de funcionamiento:	lineal con nitrógeno
aparato usado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - torre de lavado
flujo de gas:	1.500 kg/h
material del filtro:	fieltro de la aguja Nomex® de 20 m <sup>2</sup>
dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta de un cilindro dispuesto verticalmente, que tiene una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cilindro que se redujo de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se pasó luego a través de una torre de lavado. Se pasó la suspensión a través de la abertura interior de la boquilla, y se pasó el gas de la boquilla a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura. A continuación, se sometió el material secado por pulverización a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio a contra corriente (0,8-1 kg/h). El material calcinado tenía un contenido de B del 1,4 % en peso, un contenido de Si del 43 % en peso y COT inferior al 0,1 % en peso. El material tenía un área superficial BET específica, medida de acuerdo con la norma DIN 66131, de 468 m<sup>2</sup>/g.

#### (ii) Deboronación

Se sometieron a reflujo 1.590 kg de agua desionizada y 106 kg del material calcinado obtenido en (i) a 100 °C con agitación a 70 rpm durante 10 h. El material zeolítico deboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó 4 veces con 150 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Tras la filtración, se secó la torta del filtro a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El material zeolítico seco que tenía una estructura de armazón MWW tenía un contenido de B del 0,04 % en peso, un contenido de Si del 42 % en peso y un área superficial BET específica, medida de acuerdo con la norma DIN 66131, de 462 m<sup>2</sup>/g.

#### (iii) Incorporación de Sn

Se proporcionaron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se añadieron 375 g de piperidina con agitación. A esta suspensión, se añadieron 2,5 g de butóxido de Sn (IV) previamente disuelto en 25 g de piperidina, y la suspensión se agitó durante otros 10 minutos. Se añadieron 172,4 g del material zeolítico deboronado obtenido de acuerdo con (ii) anterior a la mezcla y se agitó durante 60 min (200 rpm) a temperatura ambiente. Se llenó con la suspensión obtenida un autoclave. Se trató la mezcla durante 120 h a una temperatura de 170 °C bajo agitación (100 rpm). Posteriormente, se enfrió el autoclave hasta la temperatura ambiente, y se separó el material zeolítico resultante de la suspensión por filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 200 microSiemens/cm. Tras la filtración, se secó la torta del filtro a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El material zeolítico seco tenía un contenido de Si del 40 % en peso y un contenido de Sn del 0,42 % en peso.

#### (iv) Tratamiento ácido

Se proporcionaron 174 g de material zeolítico que contiene estaño obtenido de (iii) anterior en un matraz de fondo redondo y se añadieron 5.220 kg de una solución acuosa de HNO<sub>3</sub> al 30 % en peso, que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. Se agitó la mezcla a una temperatura de 100 °C durante un período de 20 h (200 rpm). A continuación, se filtró la suspensión y se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. Se secó el material zeolítico obtenido a 120 °C durante 16 h y se calcinó calentando hasta 550 °C (-271,15 °C/min [2 K/min]) y el subsiguiente calentamiento a 550 °C durante 10 h. El material zeolítico seco y calcinado tenía un contenido de Si del 49 % en peso y un contenido de Sn del 0,46 % en peso, y un parámetro c según lo determinado a través de XRD de 27,1 Angstrom. La cristalinidad del material zeolítico determinada de acuerdo con una XRD fue del 86 %. Además, el material zeolítico tenía un área superficial BET, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, de 521 m<sup>2</sup>/g, una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 de 695 m<sup>2</sup>/g.

#### (v) Preparación de una pieza moldeada

Se amasaron 140 g del material zeolítico calcinado obtenido de (iv) y 8,4 g de Walocel durante 5 min en un molino de borde. Durante el amasado, se añadieron de forma continua 82,6 g de Ludox® AS-40. Después de 10 min, se inició la adición de 150 ml de agua desionizada. Después de 30 min más, se ajustó la masa amasada mediante la adición de 30 ml de agua desionizada. Tras un tiempo total de amasado de 50 min, la masa era extruible, y se extruyó a una presión de 10 a 15 MPa (100 a 150 bar) durante 1 min. Las hebras obtenidas se secaron a 120°C durante 8 h en un horno y se calcinaron a 500 °C durante 5 h. Se obtuvieron 137,2 g de hebras blancas, que tenían un diámetro de 1,7 mm. El material secado y calcinado en forma de dichas hebras tenía un contenido de Si del 46 % en peso, un

contenido de Sn del 0,41 % en peso y un COT del 0,01 % en peso. La cristalinidad del material zeolítico determinada de acuerdo con una XRD fue del 78 %. Además, las hebras tenían un área superficial BET, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131, de 412 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poros determinado por porosimetría de Hg de 0,91 ml/g.

5 **Ejemplo de referencia 1,2: Preparación de materiales zeolíticos que contienen estaño que tienen una estructura de armazón MWW a través de la incorporación de estaño mediante intercambio iónico en estado sólido**

**Ejemplo de referencia 1.2.1: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene estructura de armazón MWW y que tiene un contenido de Sn del 12,8 % en peso a través de la incorporación de estaño mediante intercambio iónico en estado sólido**

10 (i) *Preparación de la estructura B-MWW*

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. En agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. Se agitó la suspensión durante 3 h más a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina, y se agitó la mezcla 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. Se transfirió la mezcla finalmente obtenida 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 hasta una temperatura de 50-60 °C. La suspensión acuosa que contenía el la B-MWW tenía un pH de 11,3 según lo determinado mediante la medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, se separó la B-MWW por filtración. A continuación, se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado resultó tener una conductividad inferior a 500 microSiemens/cm. Se sometió la torta de filtro obtenida de este modo a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

25 gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico  
temperatura del gas de secado:

- temperatura de la torre de pulverización (dentro): 235 °C
- temperatura de la torre de pulverización (fuera): 140 °C

boquilla:

- 30
- boquilla del componente superior proveedor Gerig; tamaño 0
  - temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente
  - presión del gas de la boquilla: 1 bar (0,1 MPa)

modo de funcionamiento:	lineal con nitrógeno
aparato usado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - torre de lavado
flujo de gas:	1.500 kg/h
material del filtro:	fieltro de la aguja Nomex® de 20 m <sup>2</sup>
dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

35 La torre de pulverización estaba compuesta de un cilindro dispuesto verticalmente, que tiene una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cilindro que se redujo de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se pasó luego a través de una torre de lavado. Se pasó la suspensión a través de la abertura interior de la boquilla, y se pasó el gas de la boquilla a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura. A continuación, se sometió el material secado por pulverización a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio en flujo a contra corriente (0,8-1 kg/h). El material calcinado tenía un contenido de B del 1,4 % en peso, un contenido de Si del 43 % en peso, y un COT (carbono orgánico total) inferior al 0,1 % en peso. La cristalinidad del material, determinada mediante XRD, fue del 88 %, y el área superficial BET específica medida de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 468 m<sup>2</sup>/g.

(ii) *Deboronación*

45 Se sometieron a reflujo 1.590 kg de agua desionizada y 106 kg del material calcinado obtenido de acuerdo con 2.1 anterior a 100 °C con agitación a 70 rpm durante 10 h. El material zeolítico deboronado resultante se separó de la

suspensión por filtración y se lavó 4 veces con 150 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Tras la filtración, se secó la torta del filtro a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El material zeolítico seco que tenía una estructura de armazón de tipo MWW tenía un contenido de B del 0,04 % en peso, un contenido de Si del 42 % en peso, una cristalinidad determinada por XRD del 82 % y un área superficial BET específica de 462 m<sup>2</sup>/g.

5 (iii) *Incorporación de Sn*

Se añadieron 30 g del material zeolítico deboronado obtenido de acuerdo con (ii) en un mezclador (molino de tipo Microton MB550) junto con 8,9 g de Sn(OAc)<sub>2</sub> (acetato de estaño (II), N.º CAS: 638-39-1, Sigma-Aldrich). Se molieron los dos componentes juntos durante 15 minutos con una velocidad de agitación de 14.000 rpm (vueltas por minuto). Después, se transfirieron 10,8 g del polvo así obtenido a un soporte de porcelana y se secaron a 120 °C durante 10 h.

10 (iv) *Tratamiento ácido*

Se añadieron 330 g de ácido nítrico (30 % en peso) y 11 g del material zeolítico seco obtenido de (iii) con agitación en un matraz de fondo redondo de vidrio de 0,5 l. Se calentó la mezcla en el recipiente a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura a presión autógena durante 20 h con agitación (200 rpm). A continuación, se enfrió la mezcla así obtenida dentro de 1 h hasta una temperatura inferior a 50 °C. Se sometió la mezcla enfriada a filtración y se lavó la torta del filtro con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. Se secó la torta del filtro durante 10 h a 120 °C y se calcinó a 550 °C durante 10 h (desnivel de calentamiento de -271,15 °C/min [2 K/min]). Se obtuvo un material zeolítico con un contenido de Sn del 12,6 % en peso, un contenido de Si del 36,5 % en peso y un COT inferior al 0,1 % en peso. El área superficial BET específica determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 385 m<sup>2</sup>/g, y la cristalinidad determinada de acuerdo con la XRD fue del 87 %.

20 **Ejemplo de referencia 1.2.2: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene estructura de armazón MWW y que tiene un contenido de Sn del 12,3 % en peso a través de la incorporación de estaño mediante intercambio iónico en estado sólido**

(i) *Preparación de la estructura B-MWW*

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. En agitación a 70 rpm (vueltas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. Se agitó la suspensión durante 3 h más a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina, y se agitó la mezcla 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. Se transfirió la mezcla finalmente obtenida 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 hasta una temperatura de 50-60 °C. La suspensión acuosa que contenía el la B-MWW tenía un pH de 11,3 según lo determinado mediante la medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, se separó la B-MWW por filtración. A continuación, se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado resultó tener una conductividad inferior a 500 microSiemens/cm. Se sometió la torta de filtro obtenida de este modo a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico  
temperatura del gas de secado:

- 40 - temperatura de la torre de pulverización (dentro): 235 °C
- temperatura de la torre de pulverización (fuera): 140 °C

boquilla:

- boquilla del componente superior proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla: 1 bar (0,1 MPa)

modo de funcionamiento:	lineal con nitrógeno
aparato usado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - torre de lavado
flujo de gas:	1.500 kg/h
material del filtro:	fieltro de la aguja Nomex® de 20 m <sup>2</sup>
dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta de un cilindro dispuesto verticalmente, que tiene una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cilindro que se redujo de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se pasó luego a través de una torre de lavado. Se pasó la suspensión a través de la abertura interior de la boquilla, y se pasó el gas de la boquilla a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura. A continuación, se sometió el material secado por pulverización a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio en flujo a contra corriente (0,8-1 kg/h). El material calcinado tenía un contenido de B del 1,4 % en peso, un contenido de Si del 43 % en peso, y un COT (carbono orgánico total) inferior al 0,1 % en peso. La cristalinidad del material, determinada mediante XRD, fue del 88 %, y el área superficial BET específica medida de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 468 m<sup>2</sup>/g.

(ii) *Deboronación*

Se sometieron a reflujo 1.590 kg de agua desionizada y 106 kg del material calcinado obtenido de acuerdo con (i) a 100 °C con agitación a 70 rpm durante 10 h. El material zeolítico deboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó 4 veces con 150 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Tras la filtración, se secó la torta del filtro a una temperatura de 120 °C durante 16 h. El material zeolítico seco que tenía una estructura de armazón de tipo MWW tenía un contenido de B del 0,04 % en peso, un contenido de Si del 42 % en peso, una cristalinidad determinada por XRD del 82 % y un área superficial BET específica de 462 m<sup>2</sup>/g.

(iii) *Incorporación de Sn*

Se añadieron 120 g del material zeolítico deboronado obtenido de acuerdo con (ii) en un mezclador (molino de tipo Microton MB550) junto con 34 g de Sn(OAc)<sub>2</sub> (acetato de estaño (II), N.º CAS: 638-39-1, Sigma-Aldrich). Se molieron los dos componentes juntos durante 15 minutos con una velocidad de agitación de 14.000 rpm (vueltas por minuto). Después, se transfirieron 28 g del polvo así obtenido a un soporte de porcelana y se calcinaron en un horno estático durante 3 h a 500 °C, velocidad de calentamiento de -271,15 °C/min (2 K/min). El polvo calcinado tenía la siguiente composición elemental: Sn al 11,5 % en peso, Si al 35 % en peso y un COT inferior al 0,1 % en peso. El área superficial BET específica determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 392 m<sup>2</sup>/g, y la cristalinidad determinada mediante XRD fue del 79 %.

(iv) *Tratamiento ácido*

Se añadieron 1.800 g de ácido nítrico (30 % en peso) y 60 g del material zeolítico calcinado obtenido de (iii) con agitación en un matraz de fondo redondo de vidrio de 2,0 l. Se calentó la mezcla en el recipiente a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura a presión autógena durante 20 h con agitación (200 rpm). A continuación, se enfrió la mezcla así obtenida dentro de 1 h hasta una temperatura inferior a 50 °C. Se sometió la mezcla enfriada a filtración y se lavó la torta del filtro con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. Se secó la torta del filtro durante 10 h a 120 °C y se calcinó a 550 °C durante 5 h (desnivel de calentamiento de -271,15 °C/min [2 K/min]). Se obtuvo un material con un contenido de Sn del 12,3 % en peso, un contenido de Si del 37 % en peso y un COT inferior al 0,1 % en peso. El área superficial BET específica determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 400 m<sup>2</sup>/g, y la cristalinidad determinada mediante XRD fue del 84 %.

**Ejemplo de referencia 2: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene estructura de armazón BEA y un contenido de Sn del 9,6 % en peso a través de la incorporación de estaño mediante intercambio iónico en estado sólido**

(i) *Preparación de la estructura B-BEA*

Se proporcionaron 209 kg de agua desionizada en un recipiente. En 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. Tras ello, 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 según se determinó mediante la medición con un electrodo de pH. Se transfirió la mezcla finalmente obtenida a un recipiente de cristalización y se calentó a 160 °C en 6 h bajo presión de 0,72 MPa (7,2 bar) y bajo agitación (140 rpm). Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla de nuevo hasta 160 °C en 6 h y se agitó a 140 rpm durante 55 h más. La mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente y, posteriormente, se calentó durante 45 h más a una temperatura de 160 °C con agitación a 140 rpm. Se añadieron 7.800 kg de agua ionizada a 380 kg de esta suspensión. Se agitó la suspensión a 70 rpm y se añadieron 100 kg de una solución acuosa de HNO<sub>3</sub> al 10 % en peso. De esta suspensión, se separó por filtración el material zeolítico que contenía boro que tenía una estructura de armazón BEA. A continuación, se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado resultó tener una conductividad inferior a 150 microSiemens/cm. Se sometió la torta del filtro obtenida de este modo a

secado en una corriente de nitrógeno.

Se sometió el material zeolítico obtenido de este modo a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico

temperatura del gas de secado:

- 5
- temperatura de la torre de pulverización (dentro): 235 °C
  - temperatura de la torre de pulverización (fuera): 140 °C

boquilla:

- 10
- boquilla del componente superior proveedor Gerig; tamaño 0
  - temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente
  - presión del gas de la boquilla: 1 bar (0,1 MPa)

modo de funcionamiento:	lineal con nitrógeno
aparato usado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - torre de lavado
flujo de gas:	1.500 kg/h
material del filtro:	fieltro de la aguja Nomex® de 20 m <sup>2</sup>
dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

15 La torre de pulverización estaba compuesta de un cilindro dispuesto verticalmente, que tiene una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cilindro que se redujo de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se pasó luego a través de una torre de lavado. Se pasó la suspensión a través de la abertura interior de la boquilla, y se pasó el gas de la boquilla a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura. A continuación, se sometió el material secado por pulverización a calcinación a 500 °C durante 5 h. El material calcinado tenía una proporción molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de 0,045, un contenido total de carbono de (COT) del 0,08 % en peso, una cristalinidad determinada por XRD del 56 %, y un área superficial BET específica determinada por DIN 66131 de 498 m<sup>2</sup>/g.

20

(ii) *Deboronación*

Se proporcionaron 840 kg de agua desionizada en un recipiente dotado de un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 rpm, se emplearon 28 kg del material zeolítico calcinado y secado por pulverización obtenido de (i). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. Se aumentó la velocidad de agitación a 70 rpm. Bajo agitación a 70 rpm, se calentó el contenido del recipiente hasta 100 °C en 1 h y se mantuvo a esta temperatura durante 20 h. Luego, se enfrió el contenido del recipiente hasta una temperatura inferior a 50 °C. Se separó el material zeolítico deboronado resultante que tenía una estructura de armazón BEA de la suspensión por filtración a una presión de nitrógeno de 0,25 MPa (2,5 bar) y se lavó cuatro veces con agua desionizada a temperatura ambiente. Tras la filtración, se secó la torta del filtro en una corriente de nitrógeno durante 6 h. Se sometió el material zeolítico deboronado obtenido a secado por pulverización en las condiciones descritas en 5.1. El material zeolítico obtenido tenía una proporción molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> inferior a 0,002, una absorción de agua del 15 % en peso, una cristalinidad determinada por XRD del 48 % y un área superficial BET específica determinada según la norma DIN 66131 de 489 m<sup>2</sup>/g.

30

(iii) *Incorporación de Sn*

35 Se añadieron 25 g del material zeolítico deboronado que tenía una estructura de armazón BEA obtenido de (ii) a un mezclador (molino de tipo Microton MB550) junto con 5,5 g de acetato de estaño (II) (Sn(OAc)<sub>2</sub> [N.º CAS: 638-39-1]), y la mezcla se molió durante 15 minutos con 14.000 rpm (vueltas por minuto). Tras la molienda, se transfirió la mezcla a una cesta de porcelana y se calcinó en aire a 550 °C durante 5 h, con un desnivel de calentamiento de -271,15 °C/min (2 K/min). El material en polvo obtenido tenía un contenido de Sn del 9,6 % en peso, un contenido de silicio (Si) del 38 % en peso y un COT inferior al 0,1 % en peso. El área superficial BET específica medida según la norma DIN 66131 fue de 423 m<sup>2</sup>/g, la cristalinidad determinada por XRD del 51 % y la absorción de agua del 18 % en peso. El espectro UV/Vis mostró dos máximos, uno a una longitud de onda de 200 nm y un segundo en torno a 250 nm. En el espectro de FT-IR, la proporción de intensidad entre una primera banda de adsorción con un máximo de 3.701 a 3.741 cm<sup>-1</sup> y

40

una segunda adsorción con el máximo de 3.600 y 3.690  $\text{cm}^{-1}$  fue de 1,49.

(iv) *Tratamiento ácido*

Se proporcionaron 10 g de material zeolítico obtenido de (iii) en un matraz de fondo redondo y se añadieron 300 g de una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 30 % en peso, que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. Se agitó la mezcla a una temperatura de 100 °C durante un período de 20 h (200 rpm). A continuación, se filtró la suspensión y se lavó la torta del filtro con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. Se secó el material zeolítico obtenido a 120 °C durante 10 h y se calcinó calentando hasta 550 °C (-271,15 °C/min [2 K/min]) y el subsiguiente calentamiento a 550 °C durante 10 h. El material zeolítico seco y calcinado tenía un contenido de Si del 36 % en peso, un contenido de Sn del 9,3 % en peso, y una cristalinidad determinada a través de XRD del 53 %. Además, el material zeolítico tenía un área superficial BET específica, determinado de acuerdo con la norma DIN 66131, de 380  $\text{m}^2/\text{g}$  y una absorción de agua del 6 % en peso. El espectro UV/Vis mostró dos máximos, uno a una longitud de onda de 208 nm y un segundo en torno a 250 nm. En el espectro de FT-IR, la proporción de intensidad entre una primera banda de adsorción con un máximo de 3.701 a 3.741  $\text{cm}^{-1}$  y una segunda adsorción con el máximo de 3.600 y 3.690  $\text{cm}^{-1}$  fue de 0,93.

15 **Ejemplo 1: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona usando Sn-MWW con un contenido de Sn del 0,46 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente con adición de sales de potasio**

*Procedimiento general*

Se cargó un recipiente de vidrio de 100 ml con 1,5 g de ciclohexanona, 1,2 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1.1.1, con un contenido de Sn del 0,46 % en peso y 45 g de dicloroetano. Se calentó la mezcla a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (70 % en peso) y se agitó la reacción durante 4 h. Tras enfriarse hasta la temperatura ambiente, se filtró y se analizó la solución con respecto a las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, mediante análisis de CG cuantitativo usando di-*n*-butiléter como patrón interno.

25 **Ejemplo 1.1: Oxidación de Baeyer-Villiger con adición de dihidrogenofosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) como sal de potasio**

El Ejemplo 1.1 se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento general anterior, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno contenía además 360 micromoles de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

30 **Ejemplo 1.2: Oxidación de Baeyer-Villiger con adición de dihidrogenofosfato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) como sal de potasio**

El Ejemplo 1.2 se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento general anterior, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno contenía además 360 micromoles de  $\text{KNO}_3$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo 1.3: Oxidación de Baeyer-Villiger con adición de formiato de potasio ( $\text{KCO}_2\text{H}$ ) como sal de potasio**

El Ejemplo 1.3 se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento general anterior, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno contenía además 360 micromoles de  $\text{KCO}_2\text{H}$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 1: Oxidación de Baeyer-Villiger sin adición de una sal de potasio**

El Ejemplo comparativo 1.3 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general del Ejemplo 1 anterior. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

45 **Ejemplo 2: Oxidación de Baeyer-Villiger de tipo continuo de ciclohexanona a épsilon-caprolactona usando una Sn-MWW conformada que tiene un contenido de Sn del 0,46 % en peso y acetonitrilo como disolvente con la adición de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$**

*Procedimiento general*

Se cargó un reactor tubular (longitud: 1,4 m, diámetro interno: 7 mm) dotado de una camisa para termostatación con 15 g del catalizador obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1.1.2 anterior en forma de hebras con un diámetro de 1,7 mm. El volumen restante del reactor se llenó con material inerte (esferas de esteatita, 2 mm de diámetro, hasta una altura de aproximadamente 5 cm en el extremo inferior del reactor y el resto en el extremo superior del reactor). Se termostató el reactor pasando un medio de transferencia de calor, una mezcla de agua y etilenglicol, a través de la camisa. El medio de transferencia de calor se cargó en el extremo inferior de la camisa de modo que voló en modo concurrente a los contenidos del reactor. La temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa se define como la temperatura de reacción. Se ajustó el caudal del medio de transferencia de calor de modo que la diferencia entre la temperatura de entrada y de salida fuera como máximo de  $-272,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 K). La presión en el reactor se controló mediante una válvula de control de presión adecuada y se mantuvo constante a 2 MPa (20 bar) (abs). La corriente de alimentación del reactor se midió usando una bomba dosificadora. La corriente consistió en una mezcla de acetonitrilo (93,6 % en peso), ciclohexanona (2,5 % en peso), una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una concentración del 40 % en peso (3,9 % en peso) (caudal: 40 g/h). En las condiciones usadas, la alimentación fue líquida y solo había una fase líquida. El experimento se realizó de manera continua. Al comienzo de la serie ( $t = 0$  se define como el momento en el que se inició la bomba de dosificación), se ajustó la temperatura de reacción a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tras un cierto período de tiempo (en general, de 4 horas en funcionamiento), se alcanzó un estado estacionario. El efluente del reactor tras la válvula de control de la presión se recogió, se pesó y se analizó mediante CG usando di-*n*-butiléter como patrón interno.

20 *Procedimiento específico*

El Ejemplo 2 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general anterior, en el que la solución de peróxido de hidrógeno usada para la preparación de la corriente de alimentación contenía además dihidrogenofosfato de potasio en una cantidad de 360 micromoles de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  por 1 mol de peróxido de hidrógeno. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 2: Oxidación de Baeyer-Villiger sin adición de una sal de potasio**

El Ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general del Ejemplo 2 anterior. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

30 **Ejemplo 3: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona usando Sn-MWW con un contenido de Sn del 12,8 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente con adición de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$** *Procedimiento general*

Se cargó un recipiente de vidrio de 100 ml con 3 g de ciclohexanona, 0,1 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo de referencia 1.2.1, con un contenido de Sn del 12,8 % en peso y 90 g de dicloroetano. Se calentó la mezcla a reflujo ( $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Se añadió una solución acuosa de 0,98 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (70 % en peso) y se agitó la reacción durante 4 h. Tras enfriarse hasta la temperatura ambiente, se filtró y se analizó la solución con respecto a las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, mediante análisis de CG cuantitativo usando di-*n*-butiléter como patrón interno.

*Procedimiento específico*

El Ejemplo 3 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general anterior, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno contenía además 360 micromoles de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 3: Oxidación de Baeyer-Villiger sin adición de una sal de potasio**

El Ejemplo comparativo 3 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general del Ejemplo 3 anterior. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo 4: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona usando Sn-MWW con un contenido de Sn del 12,3 % en peso y 1,2-dicloroetano como disolvente con adición de  $\text{KCO}_2\text{H}$** 

50

*Procedimiento general*

Se cargó un recipiente de vidrio de 100 ml con 1,5 g de ciclohexanona, 0,1 g de material zeolítico obtenido según el Ejemplo de referencia 1.2.2, con un contenido de Sn del 12,3 % en peso y 45 g de 1,2-dicloroetano. Se calentó la mezcla a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,49 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70 % en peso) y se agitó la reacción durante 4 h. Tras enfriarse hasta la temperatura ambiente, se filtró y se analizó la solución con respecto a las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, mediante análisis de CG cuantitativo usando di-*n*-butiléter como patrón interno.

*Procedimiento específico*

El Ejemplo 4 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general anterior, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno contenía además 360 micromoles de KCO<sub>2</sub>H por mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 4: Oxidación de Baeyer-Villiger sin adición de una sal de potasio**

El Ejemplo comparativo 4 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general del Ejemplo 4 anterior. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo 5: Oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona usando Sn-BEA con un contenido de Sn del 9,6 % en peso y 1,4-dioxano como disolvente con adición de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>***Procedimiento general*

Se cargó un recipiente de vidrio de 100 ml con 1,5 g de ciclohexanona, 1 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 2, con un contenido de Sn del 9,6 % en peso y 45 g de 1,4-dicloroetano. Se calentó la mezcla a reflujo (95 °C). Se añadió una solución acuosa de 0,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70 % en peso) y se agitó la reacción durante 4 h. Tras enfriarse hasta la temperatura ambiente, se filtró y se analizó la solución con respecto a las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, mediante análisis de CG cuantitativo usando di-*n*-butiléter como patrón interno.

*Procedimiento específico*

El Ejemplo 5 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general anterior, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno contenía además 360 micromoles de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> por mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 5: Oxidación de Baeyer-Villiger sin adición de una sal de potasio**

El Ejemplo comparativo 5 se llevó a cabo como se describe en el Procedimiento general del Ejemplo 5 anterior. Las selectividades hacia la épsilon-caprolactona, basadas en la ciclohexanona y basadas en el peróxido de hidrógeno, se muestran en la siguiente Tabla 1.

**Tabla 1**

Resultados de los Ejemplos y de los Ejemplos comparativos						
Ejemplo (E) Ejemplo Comparativo (EC)	Catalizador de zeolita con Sn			Aditivo de potasio	Selectividades <sup>4)</sup> hacia el producto <sup>2)</sup> basadas en	
	Tipo de estructura de armazón	Incorporación de Sn mediante	Contenido de Sn/% en peso		Peróxido de hidrógeno/%	material de partida 3)
E1.1	MWW	SH	0,46	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>59</b>	<b>66</b>
E1.2				KNO <sub>3</sub>	<b>52</b>	<b>58</b>
E1.3				KCO <sub>2</sub> H	<b>59</b>	<b>69</b>
EC1				---	51	54

Resultados de los Ejemplos y de los Ejemplos comparativos						
Ejemplo (E) Ejemplo Comparativo (EC)	Catalizador de zeolita con Sn			Aditivo de potasio	Selectividades <sup>4)</sup> hacia el producto <sup>2)</sup> basadas en	
	Tipo de estructura de armazón	Incorporación de Sn mediante	Contenido de Sn/% en peso		Peróxido de hidrógeno/%	material de partida 3)
E2	MWW	SH	0,46	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>13</b>	<b>50</b>
EC2				---	12	40
E3	MWW	IIES	12,8	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>13</b>	<b>18</b>
EC3				---	10	15
E4	MWW	IIES	12,3	KCO <sub>2</sub> H	<b>32</b>	<b>37</b>
EC4				---	26	33
E5	BEA	IIES	9,6	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>95</b>	<b>82</b>
EC5				---	80	76

1) SH = Síntesis Hidrotérmica; IIES = Intercambio Iónico en Estado Sólido  
2) épsilon-caprolactona  
3) ciclohexanona  
4) Las selectividades se calcularon basándose en las concentraciones del material de partida y del producto de la mezcla del producto determinada mediante análisis cuantitativo de GC usando di-*n*-butiléter, y la cantidad conocida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el material de partida al comienzo de la reacción.

Los ejemplos y los ejemplos comparativos muestran claramente que, independientemente del tipo de estructura de armazón zeolítica, con independencia del contenido de estaño del material zeolítico y con independencia de la naturaleza química de las sales de potasio empleadas, la adición de una sal de potasio a la reacción de oxidación y, por lo tanto, el sistema catalítico del material zeolítico que contiene estaño y la sal de potasio, conducen a mejores selectividades hacia el producto, basadas en el material de partida que se vaya a oxidar, así como basadas en el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, ya que son estas selectividades las que tienen el impacto más importante sobre el hecho de si un proceso es interesante o no para fines industriales, el proceso y el sistema catalítico de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para procesos de media y gran escala. Esto también se ilustra con el Ejemplo E2 y el Ejemplo Comparativo EC2, que representan un proceso de tipo continuo en el que el catalizador consiste en hebras que comprenden el material zeolítico que contiene estaño, y el sistema catalítico del material zeolítico y el aditivo de sal de potasio se realiza como un sistema catalítico de lecho fijo de particular relevancia en procesos a escala industrial. Es más, se muestra que se obtienen mejores características independientemente de cómo se prepare el material zeolítico que contiene estaño, ya que los valores de selectividad ventajosos se obtienen para los materiales zeolíticos preparados mediante intercambio iónico de estaño en estado sólido, así como mediante la incorporación de estaño mediante síntesis hidrotérmica. Es más, también se muestra que los valores de selectividad ventajosos se obtienen independientemente del disolvente empleado, ya que, en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, se usaron diferentes disolventes, y para cada disolvente, se obtuvieron efectos ventajosos.

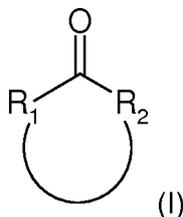
En resumen, se muestra que el proceso de la invención y el sistema catalítico de la invención representan un armazón conceptual global realizado mediante la combinación de un aditivo de sal de potasio y un material zeolítico que contiene estaño usado en las reacciones de oxidación de tipo Baeyer-Villiger.

### Bibliografía

- *Nature* 412 (2001), páginas 423-425
- *Journal of Catalysis* 234 (2005), páginas 96-100
- Documento US 5.968.473
- Documento US 6.306.364
- "Microporous and Mesoporous Materials" 165 (2013), páginas 210-218
- Documento WO 03/074422 A1
- Documento US 7.326.401 B2
- M. A. Cambor, A. Corma, M.-J. Diaz-Cabanas y Ch. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) páginas 44-51
- Documento WO0181291.

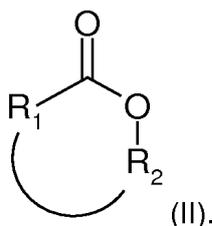
## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la oxidación de un compuesto de carbonilo orgánico de fórmula (I)



5 en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo de carbono del carbonilo tiene 6 átomos de carbono, comprendiendo dicho proceso

- (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta, y opcionalmente, un disolvente;
- 10 (ii) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I) con el peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)



15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW y una estructura de armazón mixta de estas estructuras de armazón, o una mezcla de dos o más de estos materiales zeolíticos que contienen estaño.

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 25 % en peso, preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.

20 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, al comienzo de la reacción de acuerdo con (ii), la proporción en peso del material zeolítico que contiene estaño con respecto al peróxido de hidrógeno está en el intervalo de 0,01:1 a 5:1, más preferentemente de 0,05:1 a 4:1, más preferentemente de 0,1:1 a 3:1 y la proporción molar del peróxido de hidrógeno con respecto al compuesto de acuerdo con la fórmula (I) está en el intervalo de 0,1:1 a 5:1, preferentemente de 0,2 a 1:1, más preferentemente de 0,3:1 a 0,99:1, más preferentemente de 0,5:1 a 0,95:1.

25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en (ii), el compuesto de fórmula (I) se hace reaccionar en presencia de un disolvente, comprendiendo el proceso

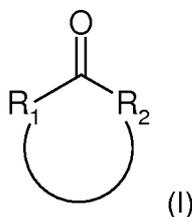
- (i) proporcionar una mezcla líquida que comprende el compuesto de fórmula (I), peróxido de hidrógeno, al menos una sal de potasio al menos parcialmente disuelta y un disolvente,

30 en el que el disolvente es preferentemente un disolvente polar, más preferentemente, un disolvente aprótico polar, más preferentemente, seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, cloroformo, propionitrilo, 1,4-dioxano, éter *terc*-metilbutílico, éter dietílico, éter dibutílico, acetato de etilo, acetato de butilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de dos o más de los mismos, siendo el disolvente más preferentemente 1,2-dicloroetano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, o una mezcla de dos o tres de los mismos.

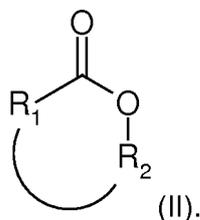
35 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica, y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica, estando la al menos una sal de potasio seleccionada preferentemente del grupo que consiste en al menos una sal de

- potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas,
- 5 en el que más preferentemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, formiato de potasio, y una combinación de dos o más de los mismos.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i) es de al menos el 10 %, preferentemente en el intervalo del 10 al 100 %, más preferentemente, del 20 al 100 %, más preferentemente, del 30 al 100 %, más preferentemente del 40 al 100 % del límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la mezcla líquida proporcionada en (i), en el que, en la mezcla líquida proporcionada en (i), la proporción molar del potasio, contenida en la al menos una sal de potasio, con respecto al peróxido de hidrógeno está preferentemente en el intervalo de  $25 \times 10^{-6}:1$  a  $1.000 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $100 \times 10^{-6}:1$  a  $600 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $250 \times 10^{-6}:1$  a  $450 \times 10^{-6}:1$ , y en el que, en la mezcla líquida proporcionada en (i), la proporción molar del potasio con respecto al peróxido de hidrógeno está preferentemente en el intervalo de  $25 \times 10^{-6}:1$  a  $1.000 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $100 \times 10^{-6}:1$  a  $600 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $250 \times 10^{-6}:1$  a  $450 \times 10^{-6}:1$ .
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, en (ii), la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 150 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, más preferentemente de 90 a 110 °C, en el que, en (ii), la reacción se lleva a cabo preferentemente de modo discontinuo durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, más preferentemente de 3 a 5 h.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el proceso comprende además (iii) separar el compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida de (ii), en el que la separación de acuerdo con (iii) comprende preferentemente una etapa de destilación, opcionalmente, tras una etapa de separación de fases.
10. Una mezcla de reacción, que se puede obtener o que se obtiene de (ii) del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño y al menos una sal de potasio, en el que la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica, y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica,
- estando la al menos una sal de potasio seleccionada preferentemente del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada entre carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas, y
- en el que el material zeolítico que contiene estaño es un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW y una estructura de armazón mixta de estas estructuras de armazón, o una mezcla de estos materiales zeolíticos que contienen estaño, y en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene preferentemente un contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 25 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 16 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 15 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño.
12. El sistema catalítico de la reivindicación 11, que puede obtenerse u que se obtiene mediante un proceso que comprende:

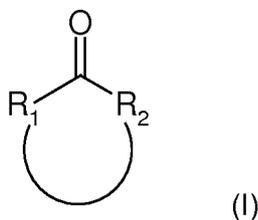
(i') proporcionar una mezcla líquida que comprende peróxido de hidrógeno, la al menos una sal de potasio, opcionalmente, un disolvente y un compuesto de fórmula (I)



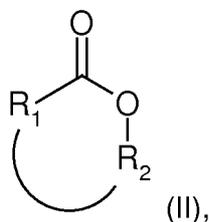
- 5 en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo de carbono del carbonilo tiene 6 átomos de carbono, en el que la proporción molar del potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida está en el intervalo de 25 x 10<sup>-6</sup>: 1 a 1.000 x 10<sup>-6</sup>: 1, preferentemente, de 100 x 10<sup>-6</sup>: 1 a 600 x 10<sup>-6</sup>: 1, más preferentemente, de 250 x 10<sup>-6</sup>: 1 a 450 x 10<sup>-6</sup>: 1;
- 10 en el que la mezcla líquida contiene el catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño; (ii') preferentemente, hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I) con el peróxido de hidrógeno en la mezcla líquida en presencia del catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)



13. Uso de al menos una sal de potasio como aditivo para un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene estaño en un proceso para la oxidación de un compuesto de carbonilo orgánico de fórmula (I)



- 15 en la que el anillo formado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y el átomo de carbono del carbonilo tiene 6 átomos de carbono, obteniéndose un compuesto de fórmula (II)



- 20 en el que el material zeolítico que contiene estaño es preferentemente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MWW y una estructura de armazón mixta de estas estructuras de armazón, o una mezcla de dos o más de estos materiales zeolíticos que contienen estaño, y en el que el material zeolítico que contiene estaño tiene una contenido de estaño en el intervalo del 0,1 al 25,0 % en peso, preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 16 % en peso, y
- 25 estando la al menos una sal de potasio seleccionada preferentemente del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada entre carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos, tales como ácidos monocarboxílicos, que tienen

preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácidos tetracarboxílicos, y una combinación de al menos una de las al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de las al menos una sales de potasio orgánicas.