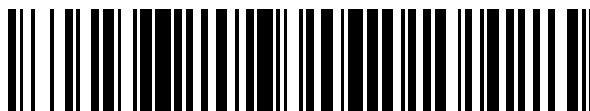


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 129**

51 Int. Cl.:

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/46 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/EP2013/071041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13774183 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2909144**

54 Título: **Postratamiento de un material zeolítico**

30 Prioridad:

18.10.2012 EP 12189040

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

22.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAURER, STEFAN;
ÖZKIRIM, FARUK;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
YANG, JEFF y
MÜLLER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 697 129 T3

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

DESCRIPCIÓN

Postratamiento de un material zeolítico

5 La presente invención se refiere a un proceso para el postratamiento de un material zeolítico, en donde se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de armazón que comprende YO_2 y X_2O_3 en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, y luego se somete a un método que comprende al menos un tratamiento con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5 seguido de al menos un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75 °C. Además, la presente invención se refiere a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón que comprende YO_2 y X_2O_3 que tiene una relación molar $YO_2:X_2O_3$ de al menos 20:1 y una cristalinidad de al menos 70 %. Aún más, la presente invención se refiere al uso de este material zeolítico y el material zeolítico que es obtenible o se obtiene mediante el proceso de la presente invención como catalizador.

15 Las zeolitas tienen muchas aplicaciones en la industria química, principalmente en catálisis heterogénea en diversos procesos químicos y petroquímicos. En general, son aluminosilicatos cristalinos con estructura microporosa. Las propiedades especiales de las zeolitas se atribuyen, entre otras, a su estructura porosa en forma de un sistema de poros de dimensiones moleculares al que las moléculas pueden acceder en función de su forma y tamaño. Existen numerosas estructuras de armazón de zeolita conocidas que pueden servir como catalizadores heterogéneos selectivos para varios tipos de aplicaciones. El tipo de armazón y la composición química son responsables de las propiedades de la zeolita, como capacidad de intercambio iónico, porosidad, accesibilidad, acidez y propiedades hidrófilas o hidrófobas.

20 Para modificar las propiedades de los materiales zeolíticos tales como su estructura o su composición, a menudo se emplean métodos de postratamiento. Los métodos comunes de postratamiento son el tratamiento con vapor, el tratamiento con ácido o el tratamiento básico.

25 El tratamiento con vapor se usa a menudo para mejorar la actividad y la estabilidad de la zeolita contra el vapor de agua para diversas reacciones selectivas. El documento EP 0 013 4333 A1, por ejemplo, enseña el uso del tratamiento con vapor para aumentar la actividad de una zeolita al aumentar la relación Si/Al. Este tratamiento con vapor no solo influye en la relación Si/Al, sino que también tiene un impacto en las propiedades ácidas/básicas y en la hidrofiliidad/hidrofobicidad de la zeolita.

30 El tratamiento con ácido tiene un efecto similar y también conduce a la desaluminación de la zeolita. Para tal tratamiento ácido, a menudo se emplean ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico o ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Se hace referencia, por ejemplo, al documento WO 02/057181 A2 en donde se lleva a cabo un tratamiento ácido para aumentar la hidrofobicidad de un material zeolítico.

35 En el documento WO 2009/016153 A2 se describe una combinación de tratamiento con vapor y tratamiento con ácido. De acuerdo con este documento, los tamices moleculares modificados con fósforo que tienen una baja relación Si/Al se someten a un tratamiento con vapor a altas temperaturas antes de que se lleve a cabo una etapa de lixiviación con una solución ácida para eliminar el Al de la estructura de armazón zeolítica.

La Solicitud de Patente EP 0690 024 describe un método de desaluminación en donde se puede eliminar el aluminio presente en el armazón de una zeolita de silicato de aluminio.

40 Tanto el tratamiento con vapor como el tratamiento con ácido tienen una influencia significativa en las propiedades del material zeolítico. Al someter un material zeolítico que comprende los componentes estructurales tanto tetravalente como trivalente YO_2 y X_2O_3 , respectivamente, a un tratamiento con vapor y/o ácido, la relación molar $YO_2:X_2O_3$ aumenta. Sin embargo, se encontró que la cristalinidad del material zeolítico se reduce por el tratamiento con vapor y/o el tratamiento ácido, y que la hidrofobicidad del material zeolítico disminuye. Por lo tanto, se encontró que el tratamiento con vapor y el tratamiento con ácido dan como resultado una transformación parcial del material zeolítico en un material amorfo. Además, al cambiar la hidrofobicidad, el uso originalmente previsto del material zeolítico ya no es posible. Por lo tanto, aunque se puede lograr una relación molar de $YO_2:X_2O_3$ deseada mediante el tratamiento con vapor o el tratamiento con ácido, los materiales zeolíticos obtenidos tienen desventajas importantes que, entre otros, los hacen poco interesantes para el uso comercial.

50 Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para el postratamiento de un material zeolítico que no presenta dichos inconvenientes.

55 Además, era un objeto de la presente invención proporcionar un material zeolítico postratado con una alta relación molar de $YO_2:X_2O_3$ y simultáneamente una alta cristalinidad. También era un objeto de la presente invención proporcionar un material zeolítico postratado que tuviera una alta relación molar de $YO_2:X_2O_3$, una alta cristalinidad y al mismo tiempo una concentración reducida de defectos internos tales como nidos de silanol. En particular, se ha observado que el tratamiento de un material zeolítico para aumentar la relación molar $YO_2:X_2O_3$, tal como mediante tratamiento con ácido, conduce a una mayor formación de nidos de silanol que se caracterizan, por ejemplo, por una

banda de adsorción en el espectro IR del material zeolítico, ubicada en el rango de 3600 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} . En el sentido de la presente invención, el término "nidos de silanol" se refiere preferiblemente a grupos Si-OH unidos a hidrógeno, de los cuales la absorción característica en los espectros de IR de, por ejemplo, las silicalitas, se encuentra en el rango de 3200 a 3650 cm^{-1} , como se describe en Zecchina et al. in J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997.

- 5 Sorprendentemente, se encontró que un proceso de postratamiento que implica someter un material zeolítico que comprende YO_2 y X_2O_3 a al menos un tratamiento con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5 y al menos un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 a temperaturas elevadas de al menos $75\text{ }^\circ\text{C}$ evita dichas desventajas. En particular, se encontró adicionalmente que, aunque los elementos X se eliminan parcialmente del material zeolítico durante dicho proceso de postratamiento, el material zeolítico
10 resultante, sin embargo, exhibe una cristalinidad incrementada e incluso una concentración reducida de defectos internos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para el postratamiento de un material zeolítico, comprendiendo el proceso

- 15 (i) proporcionar un material zeolítico, en donde la estructura de armazón del material zeolítico comprende YO_2 y X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente y donde Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y en donde X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos;
(ii) someter el material zeolítico proporcionado en (i) a un método que comprende

- 20 (a) tratar el material zeolítico con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5 en donde la solución acuosa comprende un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico;

(b) tratar el material zeolítico obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos $75\text{ }^\circ\text{C}$, en donde el sistema acuoso líquido comprende al menos 90 % en peso de agua;

- 25 en donde en (ii) y después en (b), el material zeolítico se somete opcionalmente a al menos un tratamiento adicional según (a) y/o al menos un tratamiento adicional según (b), y en donde el pH de la solución acuosa de acuerdo con (a) y el pH del sistema acuoso líquido de acuerdo con (b) se determina utilizando un electrodo de vidrio sensible al pH en donde el material zeolítico provisto en (i) tiene una estructura de armazón LEV, CHA, MFI, MWW o BEA

- 30 Por lo tanto, el proceso de la presente invención puede comprender dos o más tratamientos de acuerdo con (a) y/o dos o más tratamientos de acuerdo con (b). Si el proceso comprende dos o más tratamientos de acuerdo con (a), las condiciones en un tratamiento dado (a) pueden ser idénticas o diferentes de las condiciones en otro tratamiento (a). Si el proceso comprende dos o más tratamientos de acuerdo con (b), las condiciones en un tratamiento dado (b) pueden ser idénticas o diferentes de las condiciones en otro tratamiento (b).

- 35 De acuerdo con la presente invención, YO_2 y X_2O_3 comprendidos en la estructura de armazón de los materiales zeolíticos provistos en la etapa (i) están contenidos en la estructura de armazón como elementos formadores del armazón, en oposición a los elementos no estructurales que pueden estar presentes en los poros y cavidades formados por la estructura de armazón y que pueden ser típicas de los materiales zeolíticos en general.

- 40 En lo que respecta a la naturaleza química de Y y X, generalmente, Y puede ser cualquier elemento tetravalente concebible o una mezcla de dos o más elementos tetravalentes, y X puede ser cualquier elemento trivalente concebible o una mezcla de dos o más elementos trivalentes. Según la presente invención, Y es Si, Sn, Ti, Zr y Ge. Los elementos trivalentes de acuerdo con la presente invención son Al, B, In, Ga y Fe. Preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, Y preferiblemente es Si, y X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente Al.

- 45 En general, según la presente invención, la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (i) comprende YO_2 y X_2O_3 . Preferiblemente, al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (i) consiste en YO_2 y X_2O_3 . Por lo tanto, según una realización preferida de la presente invención, al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (i) consiste en de SiO_2 y Al_2O_3 .

- 50 Según la presente invención, la cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i) no está sujeta a ninguna restricción específica. En lo que respecta a la cristalinidad, los valores a los que se hace referencia en el contexto de la presente invención deben entenderse como determinados de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 2. A modo de ejemplo, la cristalinidad del material zeolítico proporcionado en (i) puede estar en el rango de 50 % a 100 %, tal como de 60 % a 90 % o de 70 % a 80 %.

- 55 De acuerdo con la presente invención, la captación de agua del material zeolítico proporcionado en (i) no está sujeta a ninguna restricción específica. En lo que respecta a la captación de agua, los valores a los que se hace referencia en el contexto de la presente invención deben entenderse como determinados de acuerdo con el método descrito en

el Ejemplo de Referencia 1. A modo de ejemplo, la captación de agua del material zeolítico en (i) puede estar en el rango de 10 % en peso a 30 % en peso, tal como de 10 % en peso a 20 % en peso o de 10 % en peso a 15 % en peso.

5 De acuerdo con la presente invención, el espectro IR del material zeolítico provisto en (i) puede exhibir una primera banda de absorción con un máximo en el rango de 3730 cm^{-1} a 3750 cm^{-1} y una segunda banda de absorción con un máximo en el rango de 3600 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , en donde la relación de la altura máxima de la segunda banda de absorción con respecto a la altura máxima de la primera banda de absorción puede ser mayor que 1. En lo que respecta al espectro IR, Los valores a los que se hace referencia en el contexto de la presente invención deben entenderse como determinados de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 3.

10 Etapa (ii)

De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico provisto en (i) se somete a un método que comprende (a) tratar el material zeolítico con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5 y (b) tratar el material zeolítico obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8, en donde el tratamiento se realiza a una temperatura de al menos $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

15 Preferiblemente, el material zeolítico obtenido de este modo se somete a un tratamiento adicional con una solución acuosa de acuerdo con (a), en donde el primer y el segundo tratamiento de acuerdo con (a) se pueden llevar a cabo en condiciones idénticas o diferentes.

20 Preferiblemente, el sistema acuoso líquido usado en la etapa (a) comprende al menos 90 % en peso, preferiblemente al menos 95 % en peso, más preferiblemente al menos 98 % en peso, más preferiblemente al menos 99 % en peso, más preferiblemente al menos 99.9 % en peso de agua, lo más preferiblemente agua desionizada.

25 En general, el material zeolítico obtenido de (b) puede someterse a al menos un tratamiento adicional de acuerdo con (a) y/o al menos un tratamiento adicional de acuerdo con (b). Por lo tanto, después de una primera etapa (b), se puede llevar a cabo una etapa adicional (a) y/o una etapa adicional (b). Preferiblemente, después de una primera etapa (b), se lleva a cabo una etapa adicional (a). Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso como se define anteriormente, en donde el método de acuerdo con (ii) comprende

(a) tratar el material zeolítico con una solución acuosa con un pH de como máximo 5,

(b) tratar el material zeolítico obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido con un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos $75\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) tratar el material zeolítico obtenido de (b) con una solución acuosa con un pH de como máximo 5.

30 Opcionalmente, después de la segunda etapa (a), el material zeolítico se somete a al menos una secuencia adicional de un tratamiento de acuerdo con (b) seguido de un tratamiento de acuerdo con (a). Alternativamente, después de la segunda etapa (a), el proceso puede ser seguido por un tratamiento de acuerdo con (b), sin una etapa posterior (a). Preferiblemente, las etapas (a) y (b) de la presente invención se llevan a cabo en secuencia alterna. A modo de ejemplo, las secuencias preferidas de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:

- 35 – (a) (b) (a)
 – (a) (b) (a) (b)
 – (a) (b) (a) (b) (a)
 – (a) (b) (a) (b) (a) (b)
 – (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a)
 40 – (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b)
 – (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a)
 – (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b) (a) (b)

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso como se define anteriormente, en donde el método de acuerdo con (ii) comprende

45 (a) tratar el material zeolítico con una solución acuosa con un pH de como máximo 5;

(b) tratar el material zeolítico obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido con un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos $75\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) tratar el material zeolítico obtenido de (b) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5;

50 en donde el material zeolítico obtenido de la última etapa (a) se somete opcionalmente a al menos una secuencia adicional de un tratamiento de acuerdo con (b) seguido de un tratamiento de acuerdo con (a).

En general, no hay una restricción particular con respecto al número de etapas (a) y (b) de acuerdo con la presente invención. En general, es concebible que después de una etapa (a) dada, se lleve a cabo al menos una etapa (a) adicional. Además, es concebible que después de una etapa (a) dada, se lleve a cabo al menos una etapa (b) adicional.

5 Además, es concebible que, después de al menos una etapa (a) y/o al menos una etapa (b), el material zeolítico se someta a un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura inferior a 75 °C, preferiblemente de como máximo 50 °C, más preferiblemente de como máximo 40 °C, más preferiblemente en el rango de 15 °C a 35 °C. Preferiblemente, tal etapa de tratamiento se lleva a cabo después de al menos una etapa (a).

10 Después de al menos una etapa (a) y/o después de al menos una etapa (b) y/o después de al menos una etapa de tratamiento con un sistema acuoso líquido con un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura inferior a 75 °C, preferiblemente como máximo 50 °C, más preferiblemente como máximo 40 °C, más preferiblemente en el rango de 15 °C a 35 °C, el material zeolítico puede someterse a secado o calcinación o secado y calcinación. Preferiblemente, el secado se realiza a una temperatura en el rango de 75 °C a 200 °C, preferiblemente de 100 °C a 180 °C, más preferiblemente de 120 °C a 150 °C, durante un período en el rango de 1 hora a 100 horas, preferiblemente de 5 horas a 80 horas más preferiblemente de 10 horas a 70 horas, más preferiblemente de 15 horas a 25 horas. El secado puede llevarse a cabo bajo cualquier atmósfera adecuada, tal como en aire, aire empobrecido, nitrógeno, argón y similares, preferiblemente aire. Preferiblemente, la calcinación se realiza a una temperatura en el rango de 400 °C a 750 °C, preferiblemente de 550 °C a 700 °C, más preferiblemente de 600 °C a 680 °C, por un período en el rango de de 0.1 a 20 horas, preferentemente de 0.5 hora a 15 horas, de 1 hora a 10 horas, más preferentemente de 2 horas a 5 horas.

20 La calcinación se puede llevar a cabo en cualquier atmósfera adecuada, tal como en aire, aire empobrecido, nitrógeno, argón y similares, preferiblemente aire. Si se llevan a cabo dos o más etapas de secado, estas etapas se pueden realizar en condiciones idénticas o diferentes. Si se llevan a cabo dos o más etapas de calcinación, estas etapas se pueden realizar en condiciones idénticas o diferentes.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, una calcinación se lleva a cabo después de al menos una etapa (a) y no se realiza después de al menos una etapa (b). Según esta realización, es concebible, por ejemplo, llevar a cabo la calcinación después de cada etapa (a) mientras que después de ninguna de las etapas (b) se lleva a cabo una calcinación.

30 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la calcinación no se realiza después de al menos una etapa (a) ni después de al menos una etapa (b). Según esta realización, es concebible, por ejemplo, que después de ninguna de las etapas (a) y después de ninguna de las etapas (b) se lleva a cabo una calcinación.

Tratamiento de acuerdo con (a)

De acuerdo con (a), el material zeolítico se trata con una solución acuosa con un pH de como máximo 5. Preferiblemente, la solución acuosa usada en (a) tiene un pH en el rango de 0 a 5, más preferiblemente de 0 a 4, más preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2.

35 El pH de la solución acuosa utilizada en (a) se ajusta con una cantidad adecuada de al menos un ácido que se disuelve en agua. En general, es concebible que además de al menos un ácido, la solución acuosa contenga al menos una base, siempre que la solución acuosa tenga un pH como se definió anteriormente. Preferiblemente, la solución acuosa usada en (a) consiste en agua y al menos un ácido disuelto en el agua.

40 Según la presente invención, la solución acuosa utilizada en (a) comprende al menos un ácido orgánico o al menos un ácido inorgánico o una mezcla de al menos un ácido orgánico y al menos un ácido inorgánico. En principio, cualquier ácido concebible puede estar comprendido en la solución acuosa utilizada en (a). Preferiblemente, el ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico y una mezcla de dos o más de los mismos. Preferiblemente, el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de los mismos. Preferiblemente, se usa al menos un ácido inorgánico. Preferiblemente, el ácido inorgánico es ácido nítrico.

45

En general, no hay una restricción particular en cuanto a la concentración del ácido orgánico e inorgánico comprendido en la solución acuosa usada en (a), siempre que el pH de la solución acuosa usada en (a) sea como se define anteriormente.

50 Preferiblemente, el material zeolítico se trata en (a) con la solución acuosa a una temperatura en el rango de 20 °C a 100 °C, más preferiblemente de 25 °C a 95 °C, más preferiblemente de 30 °C a 90 °C, más preferiblemente de 35 °C a 85 °C, más preferiblemente de 40 °C a 80 °C, más preferiblemente de 45 °C a 75 °C, más preferiblemente de 50 °C a 70° C, más preferiblemente de 55 °C a 65 °C. Durante (a), el material zeolítico se puede tratar a dos o más temperaturas diferentes.

55 Preferiblemente, el material zeolítico se trata en (a) con la solución acuosa durante un período en el rango de 10 minutos a 12 horas, más preferiblemente de 0.5 horas a 6 horas, más preferiblemente de 1 hora a 2 horas.

Generalmente, el tratamiento de acuerdo con (a) se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método adecuado. Preferiblemente, el material zeolítico se suspende en la solución acuosa. Durante (a), se prefiere además agitar la solución acuosa que contiene el material zeolítico. La velocidad de agitación se puede mantener esencialmente constante o cambiar durante (a). Más preferiblemente, el material zeolítico se suspende en la solución acuosa a una primera velocidad de agitación, cuya velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se incrementa, después de haber suspendido completamente el material zeolítico. Las velocidades de agitación pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la solución acuosa, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el rango de 5 r.p.m. a 300 r.p.m. (revoluciones por minuto) dependiendo del tamaño del recipiente.

Preferiblemente, la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico durante el tratamiento de acuerdo con (a) está en el rango de 2:1 a 10:1, más preferiblemente de 2:1 a 5:1, más preferiblemente La relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico durante el tratamiento de acuerdo con (a) es 3:1.

Después del tratamiento del material zeolítico con una solución acuosa de acuerdo con (a), el material zeolítico se separa preferiblemente de la suspensión. Todos los métodos de separación del material zeolítico de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación. En particular, en el caso de que la etapa (a) sea la última etapa del proceso de la presente invención, es posible separar el material zeolítico mediante procesos de secado por aspersión o granulado por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico se separa preferiblemente de la suspensión por un método de filtración. Como se discutió anteriormente, después de una etapa (a), el material zeolítico preferiblemente separado puede someterse a una etapa de lavado a una temperatura por debajo de 75 °C y/o secado y/o calcinación. Los agentes de lavado incluyen, pero no se limitan a, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de mezclas son mezclas de dos o más alcoholes, como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, como agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefiere agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol. El agua como único agente de lavado es especialmente preferido. Se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agente de lavado, preferiblemente el agua de lavado, tenga una conductividad de como máximo 400 micro Siemens/cm, preferiblemente como máximo 300 microSiemens/cm, más preferiblemente como máximo 200 microSiemens/cm.

Tratamiento de acuerdo con (b)

Después del primer tratamiento del material zeolítico con una solución acuosa de acuerdo con (a), el material zeolítico, opcionalmente lavado y/o secado y/o calcinado, se somete a un tratamiento de acuerdo con (b) en donde el material zeolítico se trata con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75 °C.

Las condiciones de reacción utilizadas en (b) no están específicamente restringidas siempre que el sistema acuoso esté al menos parcialmente, preferiblemente por completo en su estado líquido. En particular, con respecto a las temperaturas preferidas que se describen a continuación, el experto en la materia elegirá la presión respectiva bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento para mantener el sistema de disolvente en su estado líquido.

Preferiblemente, el material zeolítico se trata en (b) con el sistema acuoso líquido a una temperatura en el rango de 80 °C a 180 °C, más preferiblemente de 80 °C a 150 °C, más preferiblemente de 80 °C a 120 °C, más preferiblemente de 80 °C a 100 °C, más preferiblemente de 85 °C a 95 °C.

Preferiblemente, el material zeolítico se trata en (b) con el sistema acuoso líquido durante un período en el rango de 0.5 horas a 24 horas, preferiblemente de 1 hora a 18 horas, más preferiblemente de 6 horas a 10 horas.

Generalmente, el tratamiento de acuerdo con (b) se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método adecuado. Preferiblemente, el material zeolítico se suspende en el sistema acuoso líquido. Durante (b), se prefiere además agitar el sistema acuoso líquido que contiene el material zeolítico. La velocidad de agitación se puede mantener esencialmente constante o cambiar durante (b). Más preferiblemente, el material zeolítico se suspende en el sistema acuoso líquido a una primera velocidad de agitación, cuya velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se incrementa, después de haber suspendido completamente el material zeolítico. Las velocidades de agitación pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema acuoso líquido, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el rango de 5 r.p.m. a 300 r.p.m. (revoluciones por minuto) dependiendo del tamaño del recipiente.

Preferiblemente, la relación en peso del sistema acuoso líquido con respecto al material zeolítico durante el tratamiento de acuerdo con (b) está en el rango de 20:1 a 2:1, más preferiblemente de 15:1 a 3:1, más preferiblemente de 14:1 a 4:1, más preferiblemente de 13:1 a 6:1, más preferiblemente de 12:1 a 8:1.

Se describe que más del 50 % en peso del sistema acuoso líquido utilizado en (b) consiste en agua. Además del agua, el sistema acuoso líquido puede comprender al menos un componente adecuado tal como alcoholes, preferiblemente alcoholes de cadena corta que tienen 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferiblemente 1, 2 o 3 átomos de carbono tales como metanol, etanol, propanol y/o un ácido, y/o una base, y/o una mezcla de dos o más de los mismos, con la condición de que el pH del sistema acuoso líquido esté en el rango definido anteriormente. De acuerdo con la invención, al menos 90 % en peso, preferiblemente al menos 95 % en peso, más preferiblemente al menos 98 % en peso, más preferiblemente al menos 99 % en peso, más preferiblemente al menos 99.9 % en peso del sistema líquido acuoso utilizado en (b) consiste en agua.

Se ha encontrado que mediante el proceso según el tratamiento (ii) de la presente invención, se podría obtener un material zeolítico con una relación molar aumentada de $YO_2:X_2O_3$. Además, se ha encontrado que el material zeolítico obtenido tiene una hidrofobicidad mantenida o ligeramente reducida según lo determinado por la captación de agua. Sorprendentemente, dicho material zeolítico obtenido tiene una cristalinidad aumentada según lo determinado por las medidas de DRX, cuando se compara con los materiales zeolíticos obtenidos solo por los procesos de lixiviación convencionales para la eliminación de X de la estructura de armazón de la zeolita, por ejemplo, por tratamiento ácido como se define en (a) sin embargo, sin un tratamiento adicional como se define en (b) del proceso de la invención. Más sorprendentemente, se ha encontrado que dicho material zeolítico obtenido de esta manera contiene una concentración reducida de defectos internos, como se evidencia por el espectro IR del material zeolítico, en donde una primera banda de absorción tiene su máximo en el rango de 3730 a 3750 cm^{-1} , en donde dicha primera banda de absorción puede atribuirse a grupos silanol de superficie, y una segunda banda de absorción tiene su máximo en el rango de 3600 a 3700 cm^{-1} , en donde dicha segunda banda de absorción puede atribuirse a nidos de superficie, y la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción en relación con la altura del pico de la primera banda de absorción se reduce significativamente por debajo de 1 después del proceso de acuerdo con el tratamiento (ii). De nuevo, dentro del significado de la presente invención, el término "silanol de superficie" o "grupos de silanol de superficie" se refiere preferiblemente a grupos de Si-OH que no están unidos por hidrógeno y cuya absorción característica en los espectros de IR de, por ejemplo, silicalitas, se encuentra en el rango de 3650 a 3800 cm^{-1} , como se describe en Zecchina et al. in J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997. Más específicamente, la relación de intensidad de la segunda banda de absorción a la primera banda de absorción obtenida a partir de la evaluación de un espectro IR dado de un material zeolítico constituye un indicador confiable de la concentración relativa de nidos de silanol en un material zeolítico dado, y en particular en cuanto a los cambios en la concentración del nido de silanol en el tratamiento del material zeolítico, por ejemplo como resultado del tratamiento con ácido del mismo. Más específicamente, una disminución en la relación de intensidad de la segunda banda de absorción a la primera absorción es indicativa de una disminución en la concentración relativa de silanol

Los nidos en el material zeolítico, mientras que un aumento de la misma, en consecuencia, reflejan un aumento en la concentración relativa de los nidos de silanol.

Después del tratamiento del material zeolítico con una solución acuosa de acuerdo con (b), el material zeolítico se separa preferiblemente de la suspensión. Todos los métodos de separación del material zeolítico de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación. En particular, en el caso de que la etapa (b) sea la última etapa del proceso de la presente invención, es posible separar el material zeolítico mediante procesos de secado por aspersion o granulado por aspersion. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico se separa preferiblemente de la suspensión por un método de filtración. Como se discutió anteriormente, después de una etapa (b), el material zeolítico preferiblemente separado puede someterse a una etapa de lavado a una temperatura inferior a 75 °C y/o secado y/o calcinación. Los agentes de lavado incluyen, pero no se limitan a, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de mezclas son mezclas de dos o más alcoholes, como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, como agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefiere agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol. El agua como único agente de lavado es especialmente preferido. Se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agente de lavado, preferiblemente el agua de lavado, tenga una conductividad de como máximo $400\text{ microSiemens/cm}$, preferiblemente como máximo $300\text{ microSiemens/cm}$, más preferiblemente como máximo $200\text{ microSiemens/cm}$.

Intercambio iónico

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material zeolítico se somete opcionalmente a uno o más procedimientos de intercambio iónico en (ii). En general, se puede llevar a cabo cualquier procedimiento de intercambio iónico concebible. Preferiblemente, el ion por intercambiar está comprendido en al menos una solución acuosa de acuerdo con (a) y/o en al menos un sistema acuoso líquido de acuerdo con (b), preferiblemente en al menos una solución acuosa de acuerdo con (a). En este caso, la solución acuosa o el sistema acuoso líquido, preferiblemente la solución acuosa, comprende al menos una sal de al menos un ácido orgánico y/o al menos un ácido inorgánico. Preferiblemente, el catión de esta sal que es el ion por intercambiar se selecciona del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , litio, potasio, calcio, magnesio, bario, metales de transición, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en H^+ , NH_4^+ , litio, potasio, calcio, magnesio, bario, lantano, cerio, níquel, platino, paladio, hierro,

cobre y combinaciones de los mismos, en donde incluso más preferiblemente uno o más elementos catiónicos comprenden H^+ y/o NH_4^+ , preferiblemente NH_4^+ . En este caso, es aún más preferido que el material zeolítico proporcionado en (i) se proporcione en su forma sódica.

- 5 Por lo tanto, de acuerdo con una realización particular preferida de la presente invención, la solución acuosa de acuerdo con (a) y/o el sistema acuoso líquido de acuerdo con (b), preferiblemente la solución acuosa de acuerdo con (a), comprende al menos una sal de al menos un ácido orgánico y/o al menos una sal de al menos un ácido inorgánico, preferiblemente al menos una sal de al menos un ácido inorgánico, en donde la al menos una sal es preferiblemente una sal de amonio.

Etapa (i)

- 10 En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona el material zeolítico provisto en la etapa (i), con la condición de que la estructura de armazón comprenda YO_2 and X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente. Preferiblemente, el material zeolítico se adquiere de una fuente comercial o se prepara de acuerdo con un proceso sintético adecuado. Entre los procesos sintéticos, se pueden mencionar a modo de ejemplo los procesos hidrotérmicos, en donde dichos procesos se pueden llevar a cabo en presencia o en ausencia de un agente direccionador de estructura, tal como una organoplantilla y/o en presencia o en ausencia de cristales semilla.
- 15 Preferiblemente, el material zeolítico proporcionado en (i) está en forma de un polvo zeolítico o en forma de un polvo por aspersión o un granulado por aspersión, preferiblemente en forma de un polvo zeolítico.

Preferiblemente, y en particular para un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, el material zeolítico proporcionado en (i) se proporciona mediante un método de síntesis libre de organoplantilla que comprende

- 20 (1) preparar una mezcla que comprenda cristales semilla y al menos una fuente para YO_2 y al menos una fuente para X_2O_3 , y
(2) cristalizar el material zeolítico a partir de la mezcla preparada en (1),

en donde los cristales semilla utilizados en (1) comprenden material zeolítico que tiene la estructura de armazón del material zeolítico que se proporciona en (i).

- 25 De acuerdo con dicha síntesis preferida para proporcionar el material zeolítico en la etapa (i), en ningún momento la mezcla proporcionada en (1) y cristalizada en (2) contiene más que una impureza de un agente direccionador de estructura orgánica específicamente utilizado en la síntesis de material zeolítico, en particular sales específicas de tetraacilamonio y/o organoplantillas relacionadas tales como sales de tetraetilamonio y/o dibencilmetilamonio, y dibencil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano. Dicha impureza puede ser causada, por ejemplo, por agentes de dirección de estructura orgánica aún presentes en los cristales semillas utilizados en la síntesis preferida. Sin embargo, las organoplantillas contenidas en el material del cristal semilla no pueden participar en el proceso de cristalización, ya que están atrapados dentro del armazón del cristal semilla y, por lo tanto, pueden no actuar como agentes que dirigen la estructura en el sentido de la presente invención.
- 30

- 35 Según la presente invención, el material zeolítico obtenido de (1) se cristaliza en (2). Para este propósito, YO_2 se puede proporcionar en (1) en cualquier forma concebible, siempre que un material zeolítico que tenga una estructura de armazón que comprenda YO_2 se pueda cristalizar en (2). Preferiblemente, YO_2 se proporciona como tal y/o como un compuesto que comprende YO_2 como una unidad estructural y/o como un compuesto que (parcial o totalmente) se transforma químicamente a YO_2 durante el proceso de la invención. En realizaciones preferidas de la presente invención, en donde Y representa Si o una combinación de Si con uno o más elementos tetravalentes adicionales, la fuente de SiO_2 proporcionada en la etapa (1) puede ser cualquier fuente concebible. Por lo tanto, se pueden usar, por ejemplo, todos los tipos de sílice y silicatos, preferiblemente sílice ahumada, hidrosoles de sílice, sílice sólida amorfa reactiva, gel de sílice, ácido silícico, cristal con agua, hidrato de metasilicato, sesquisilicato o disilicato de sodio, sílice coloidal, sílice pirogénica, ésteres de ácido silícico, o tetraalcoxisilanos, o mezclas de al menos dos de estos compuestos.
- 40

- 45 De acuerdo con realizaciones preferidas del método sintético preferido, en donde la mezcla de acuerdo con (1) comprende una o más fuentes de SiO_2 , dicha fuente comprende preferiblemente uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sílice y silicatos, preferiblemente silicatos de metales alcalinos. Entre los silicatos de metales alcalinos preferidos, la una o más fuentes comprenden preferiblemente cristal con agua, más preferiblemente silicato de sodio y/o potasio, y más preferiblemente silicato de sodio. En realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, la fuente de SiO_2 es silicato de sodio. Además, en realizaciones preferidas adicionales que comprenden sílice, se prefiere particularmente cristal sódico con agua.
- 50

- De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, en donde el material zeolítico comprende X_2O_3 , se proporcionan una o más fuentes para X_2O_3 en la etapa (1) del método sintético preferido. En general, el X_2O_3 se puede proporcionar en cualquier forma concebible, siempre que un material zeolítico que tenga una estructura de armazón que comprenda X_2O_3 se pueda cristalizar en la etapa (2). Preferiblemente, el X_2O_3 se proporciona como tal y/o como un compuesto que comprende X_2O_3 como una unidad estructural y/o como un compuesto que, parcial o totalmente, se transforma químicamente en X_2O_3 durante el proceso de la invención.
- 55

De acuerdo con realizaciones preferidas del método sintético preferido, en donde X es Al o una combinación de Al con uno o más elementos trivalentes adicionales, la fuente de Al_2O_3 provista en (1) puede ser cualquier fuente concebible. Se pueden usar, por ejemplo, cualquier tipo de alúmina y aluminatos, sales de aluminio tales como, por ejemplo, aluminatos de metales alcalinos, alcoholatos de aluminio, tales como, por ejemplo, trisopropilato de aluminio, o alúmina hidratada tal como, por ejemplo, trihidrato de alúmina, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la fuente de Al_2O_3 comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en alúmina y aluminatos, preferiblemente aluminatos, más preferiblemente aluminatos de metales alcalinos. Entre los aluminatos de metales alcalinos preferidos, la una o más fuentes comprenden preferiblemente aluminato de sodio y/o potasio, más preferiblemente aluminato de sodio. En realizaciones particularmente preferidas del método sintético preferido, la fuente de Al_2O_3 es aluminato de sodio.

De acuerdo con realizaciones preferidas adicionales del método sintético preferido, los cristales semilla se proporcionan en (1), en donde dichos cristales semilla comprenden un material zeolítico que tiene la estructura de armazón del material zeolítico que se proporciona en (i). En general, dichos cristales semilla pueden comprender cualquier material zeolítico, siempre que un material zeolítico se cristalice en (2). Preferiblemente, el material zeolítico comprendido en los cristales semilla es un material zeolítico que se puede obtener y preferiblemente se obtiene de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención. Más preferiblemente, el material zeolítico comprendido en los cristales semilla es el mismo que el material zeolítico que luego se cristaliza en (2).

De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse cualquier cantidad adecuada de cristales semilla en la mezcla de acuerdo con (1), siempre que un material zeolítico se cristalice en (2). En general, la cantidad de cristales semilla contenida en la mezcla de acuerdo con (1) varía de 0.1 a 50 % en peso con base en el 100 % en peso de YO_2 en una o más fuentes de YO_2 , preferiblemente de 0.5 a 35 % en peso, más preferiblemente de 1 a 20 % en peso, más preferiblemente de 1.5 a 10 % en peso, más preferiblemente de 2 a 5 % en peso, e incluso más preferiblemente de 2.5 a 3.5 % en peso.

En (1) de acuerdo con el método sintético preferido, la mezcla se puede preparar por cualquier medio concebible, en donde se prefiere mezclar por agitación, preferiblemente con medios de agitación.

En realizaciones preferidas de la presente invención, la mezcla de acuerdo con (1) comprende además un disolvente. Se puede usar cualquier disolvente concebible en cualquier cantidad concebible, siempre que el material zeolítico pueda cristalizarse en (2) del método sintético preferido. Preferiblemente, el disolvente comprende agua, en donde la relación molar $H_2O:YO_2$ de la mezcla está en el rango de 1:1 a 100:1, preferiblemente de 5:1 a 70:1, más preferiblemente de 10:1 a 50:1, más preferiblemente de 12:1 a 35:1, más preferiblemente de 15:1 a 25:1, más preferiblemente de 16:1 a 20:1, y particularmente preferiblemente de 17:1 a 18:1. En realizaciones particularmente preferidas, el disolvente proporcionado en (1) es agua destilada.

En general, los componentes individuales para proporcionar la mezcla de (1) de la presente invención se pueden agregar en cualquier orden, siempre que el material zeolítico se cristalice desde la mezcla en (2) de la presente invención. Esto puede implicar, por ejemplo, la adición del disolvente opcional y la una o más fuentes para X_2O_3 , seguida de la adición de la una o más fuentes para YO_2 , en donde los cristales semilla solo se agregan a la mezcla posteriormente. Alternativamente, la adición del solvente opcional y la una o más fuentes para X_2O_3 pueden ser seguidas primero por la adición de los cristales semilla, en donde la o más fuentes para YO_2 solo se agregan posteriormente.

En general, (2) de acuerdo con la realización preferida de la presente invención se puede realizar de cualquier manera posible, siempre que el material zeolítico se cristalice desde la mezcla de acuerdo con la etapa (1). La mezcla puede cristalizarse en cualquier tipo de recipiente, en donde se emplea opcionalmente un medio de agitación, alcanzándose preferiblemente dicha agitación por rotación del recipiente y/o agitación, y más preferiblemente por agitación de la mezcla.

De acuerdo con el método sintético preferido, la mezcla se calienta preferiblemente durante al menos una parte del proceso de cristalización en (2). En general, la mezcla se puede calentar a cualquier temperatura de cristalización concebible, siempre que el material zeolítico se cristalice desde la mezcla. Preferiblemente, la mezcla se calienta a una temperatura de cristalización que varía de 80 a 200 °C, más preferiblemente de 90 a 180 °C, más preferiblemente de 95 a 170 °C, más preferiblemente de 100 a 160 °C, más preferiblemente de 110 °C a 150 °C, e incluso más preferiblemente de 115 a 145 °C.

El calentamiento preferido en (2) de la realización preferida de la presente invención se puede llevar a cabo de cualquier manera concebible adecuada para la cristalización de un material zeolítico. En general, el calentamiento puede realizarse a una temperatura de cristalización o variar entre diferentes temperaturas. Preferiblemente, se usa una rampa de calor para alcanzar la temperatura de cristalización, en donde, a modo de ejemplo, la velocidad de calentamiento puede variar de 10 °C/h a 150 °C/h, más preferiblemente de 15 °C/h a 70 °C/h, más preferiblemente de 20 °C/h a 50 °C/h, más preferiblemente de 25 °C/h a 40 °C/h, e incluso más preferiblemente de 30 °C/h a 35 °C/h.

En realizaciones preferidas del procedimiento de la invención en donde está presente un disolvente en la mezcla de acuerdo con la etapa (1), se prefiere además que el calentamiento en la etapa (2) se realice en condiciones

5 solvotérmicas, lo que significa que la mezcla se cristaliza bajo presión autógena del disolvente que se utiliza, por ejemplo, al calentar en un autoclave u otro recipiente de cristalización adecuado para generar condiciones solvotérmicas. En realizaciones particularmente preferidas en las que el disolvente comprende o consiste en agua, preferiblemente agua destilada, el calentamiento en la etapa (2) se lleva a cabo, por consiguiente, preferiblemente bajo condiciones hidrotérmicas.

El aparato que se puede usar en la presente invención para la cristalización no está particularmente restringido, siempre que puedan realizarse los parámetros deseados para el proceso de cristalización, en particular con respecto a las realizaciones preferidas que requieren condiciones de cristalización particulares. En las realizaciones preferidas realizadas en condiciones solvotérmicas, se puede usar cualquier tipo de autoclave o vaso de digestión.

10 El aislamiento del producto cristalizado se puede lograr por cualquier medio concebible. Preferiblemente, el aislamiento del producto cristalizado se puede lograr por medio de métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación y/o decantación, en donde los métodos de filtración pueden involucrar etapas de succión y/o filtración a presión. Posteriormente, el material zeolítico obtenido se somete a al menos un procedimiento de lavado a una temperatura inferior a 75 °C, preferiblemente en el rango de 20 a 35 °C.

15 Con respecto a uno o más procedimientos de lavado opcionales, puede usarse cualquier disolvente concebible. Los agentes de lavado que se pueden usar son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de mezclas son mezclas de dos o más alcoholes, como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, como agua y metanol o agua y etanol o agua y propanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y etanol y propanol. Se prefiere agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, siendo muy particularmente preferida el agua destilada como único agente de lavado.

20 Preferiblemente, el material zeolítico separado se lava hasta que el agente de lavado, preferiblemente el agua de lavado, tenga una conductividad de como máximo 400 microSiemens/cm, preferiblemente como máximo 300 microSiemens/cm, más preferible como máximo 200 microSiemens/cm.

30 En general, el proceso de la presente invención puede comprender opcionalmente etapas adicionales para el procesamiento y/o la transformación física y/o química adicional del material zeolítico proporcionado en (i). El material zeolítico proporcionado puede someterse, por ejemplo, a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico proporcionado en (i) está sujeto preferiblemente a al menos un aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico separado y lavado se somete opcionalmente a una o más etapas de secado. En general, se puede utilizar cualquier medio de secado concebible. Los procedimientos de secado incluyen preferiblemente calentamiento y/o aplicación de vacío al material zeolítico. En realizaciones previstas de la presente invención, una o más etapas de secado pueden implicar secado por aspersión, preferiblemente granulación por aspersión del material zeolítico. Opcionalmente, el material zeolítico secado por aspersión obtenido de (i) se somete a calcinación, antes de someter el material zeolítico a un tratamiento de acuerdo con (ii).

40 De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el material zeolítico no se somete a un tratamiento con vapor de agua, preferiblemente no se somete a un tratamiento de vapor, ni en (i) ni en (ii) ni después de (ii).

Materiales zeolíticos preferidos

45 En general, los materiales zeolíticos pueden tener una estructura de armazón de acuerdo con los siguientes códigos de tres letras: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, EAB, EDI, EMT, EPI, 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, MWA, NAB, NAT, NEES, NO, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAE, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFT, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG y ZON. Con respecto a los códigos de tres letras y sus definiciones, se hace referencia al "Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England (2001)."

55 De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico proporcionado en (i) tiene una estructura de armazón LEV, CHA, MFI, MWW, BEA, siendo la estructura del armazón preferiblemente BEA, siendo el material zeolítico más preferiblemente la zeolita Beta.

- Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención, el método de acuerdo con (ii) es un procedimiento para eliminar al menos una porción de X de la estructura de armazón del material zeolítico. Dependiendo de la composición del material zeolítico proporcionado de acuerdo con (i), la relación molar $YO_2:X_2O_3$ se incrementa por el proceso de la presente invención en al menos un 20 %, preferiblemente en al menos un 25 %, tal como al menos un 25 %, a al menos el 30 %, al menos el 35 %, al menos el 40 %, al menos el 45 %, al menos el 50 %. Sorprendentemente, se encontró que aunque la relación molar $YO_2:X_2O_3$ se incrementa, la secuencia inventiva de las etapas (a) y (b) permite obtener un material zeolítico que no presenta pérdida de cristalinidad. Muy por el contrario, se encontró que incluso es posible aumentar la relación molar $YO_2:X_2O_3$ y, simultáneamente, aumentar la cristalinidad.
- En particular, para los materiales zeolíticos proporcionados en (i) que tienen una cristalinidad en el rango de 50 % a 100 %, tal como de 60 % a 90 % o de 70 % a 80 %, se encontró que es posible aumentar el nivel de relación molar $YO_2:X_2O_3$ y, simultáneamente, aumentar la cristalinidad en donde dicha cristalinidad aumentada está en el rango de 70 % a 105 %, preferiblemente de 75 % a 100 %.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere a un material zeolítico, que tiene una estructura de armazón que comprende YO_2 y X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, en donde después de un tratamiento de acuerdo con (a) seguido de un tratamiento de acuerdo con (b) el material zeolítico tiene preferiblemente una relación molar $YO_2:X_2O_3$ con aumento posterior a la síntesis de al menos 12:1, en donde más preferiblemente la relación molar aumentada se encuentra en el rango de 12:1 a 60:1. Si se realiza al menos un tratamiento adicional de acuerdo con (a), el material zeolítico tiene preferiblemente una relación molar de $YO_2:X_2O_3$ preferiblemente incrementada después de la síntesis de al menos 20:1, y más preferiblemente una relación molar aumentada que se encuentra en el rango de 20:1 a 60:1. Preferiblemente, después de un tratamiento de acuerdo con (a) seguido de un tratamiento de acuerdo con (b) el material zeolítico tiene una relación molar $YO_2:X_2O_3$ en el rango de 12:1 a 60:1. Si se aplica al menos un tratamiento adicional de acuerdo con (a), el material zeolítico tiene preferiblemente una relación molar $YO_2:X_2O_3$ en el rango de 20:1 a 60:1, y más preferiblemente de 20:1 a 40:1.
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un material zeolítico, que tiene una estructura de armazón que comprende YO_2 y X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, el material zeolítico tiene preferiblemente una relación molar de $YO_2:X_2O_3$ aumentada después de la síntesis de al menos 12:1 y una cristalinidad de al menos 70 %. Más preferiblemente, la relación molar $YO_2:X_2O_3$ está en el rango de 12:1 a 60:1, preferiblemente de 20:1 a 60:1, más preferiblemente de 20:1 a 40:1, y la cristalinidad está en el rango entre 70 % y 105 %, preferentemente entre 75 % y 100 %.
- Además, se encontró sorprendentemente que el proceso de la presente invención permite mantener la hidrofobicidad del material zeolítico como se proporciona en (i) esencialmente constante o incluso aumentarla. El término "hidrofobicidad" tal como se usa en este contexto de la presente solicitud se caracteriza por la captación de agua por parte del material zeolítico. En general, cuanto más baja es la captación de agua, mayor es la hidrofobicidad del material zeolítico.
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere al material zeolítico como se definió anteriormente, en donde la captación de agua del material zeolítico es como máximo 20 % en peso, y preferiblemente se encuentra en el rango de 5 % en peso a 20 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 % en peso a 20 % en peso, más preferiblemente en el rango de 12 % en peso a 20 % en peso, y más preferiblemente en el rango de 12 % en peso a 18 % en peso.
- Además, se encontró que el proceso de la presente invención tiene una influencia positiva en las características del grupo silanol del material zeolítico. En particular, en el espectro infrarrojo del material zeolítico de la presente invención, un primer tipo de grupos silanol está representado por una primera banda de absorción con un máximo en la región de 3730 cm^{-1} a 3750 cm^{-1} , en donde dicha primera banda de absorción puede atribuirse a nidos de silanol, y un segundo tipo de grupos silanol está representado por una segunda banda de absorción con un máximo en la región de 3600 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , en donde dicha segunda banda de absorción puede atribuirse a grupos silanol de superficie. Como se señaló anteriormente, con respecto a la relación de intensidad de la primera banda de absorción de IR a la segunda banda de absorción de IR, la disminución de dicha relación indica una disminución en la concentración relativa de defectos internos (es decir, nidos de silanol) en el material zeolítico, que son inducidos por el tratamiento con un sistema acuoso líquido en la etapa (ii)(b) del proceso de la invención. Más específicamente, se puede observar que el tratamiento de un material zeolítico para aumentar la relación molar $YO_2:X_2O_3$ mediante tratamiento ácido lleva a una mayor formación de nidos de silanol caracterizados por un aumento en la intensidad de la primera banda de absorción, mientras que la concentración de grupos silanol de superficie, reflejada por la intensidad de la segunda banda de absorción, permanece comparativamente constante durante el tratamiento para aumentar la proporción molar $YO_2:X_2O_3$. Como resultado, la relación de intensidad de la primera banda de absorción a la segunda banda de absorción obtenida de la evaluación de un espectro IR dado de un material zeolítico constituye un indicador confiable de la concentración de nidos de silanol en un material zeolítico dado, y en particular en cuanto a los cambios en la concentración del nido de silanol en el tratamiento ácido del material zeolítico. Por lo tanto, como se señaló anteriormente, una disminución en la relación de intensidad de la primera banda de absorción a la segunda absorción es indicativa de una disminución en la concentración de nidos de silanol en el material zeolítico, mientras que un aumento de la misma refleja en consecuencia un aumento en la concentración de nidos de silanol.

En consecuencia, el sorprendente efecto técnico del proceso de la invención se puede observar al observar la evolución de la relación de intensidad de las bandas mencionadas anteriormente en el espectro IR del material zeolítico antes y después del tratamiento de la etapa (ii) (b), en donde la disminución en dicha relación que se puede observar en dicha etapa indica los efectos regenerativos sorprendentes proporcionados por el proceso de la invención después de la degradación de la estructura zeolítica como resultado del tratamiento en la etapa (ii) (a) para eliminar X_2O_3 de la estructura de zeolita con tratamiento ácido.

Se encontró que la relación de la altura de pico del segundo pico que representa los grupos silanol del segundo tipo en relación con la altura de pico del primer pico que representa los grupos silanol del primer tipo es preferiblemente como máximo 1, más preferiblemente más pequeño que 1 como máximo 0.9, como máximo 0.8, como máximo 0.7, como máximo 0.6, o como máximo 0.5. Preferiblemente, esta relación está en el rango de 0.1 a 1, preferiblemente de 0.1 a menos de 1, tal como de 0.1 a 0.9 o de 0.2 a 0.8 o de 0.3 a 0.7.

Como se definió anteriormente, no existen restricciones específicas en lo que respecta a la naturaleza química de Y y X. En particular, Y puede ser cualquier elemento tetravalente o mezcla de dos o más elementos tetravalentes concebibles, y X puede ser cualquier elemento trivalente concebible o mezcla de dos o más elementos trivalentes. Los elementos tetravalentes preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Si, Sn, Ti, Zr y Ge. Los elementos trivalentes preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Al, B, In, Ga y Fe. Preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, Y preferiblemente es Si, y X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente Al.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con el material zeolítico como se definió anteriormente, en donde Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo Y preferiblemente Si, y en donde X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente Al, en donde preferiblemente al menos 95 % en peso, más preferiblemente al menos 98 % en peso, más preferiblemente a al menos el 99 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico consiste en YO_2 y X_2O_3 , preferiblemente SiO_2 y Al_2O_3 .

Preferiblemente, el material zeolítico tiene una estructura de armazón LEV, CHA, MFI, MWW, BEA, siendo la estructura de armazón preferiblemente BEA, siendo el material zeolítico más preferiblemente zeolita Beta. Con respecto a estas estructuras de marcos zeolíticos y su definición, se hace referencia a los códigos de tres letras descritos en el "Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England (2001). En particular, la presente invención se refiere a material zeolítico definido anteriormente, en donde Y es Si y X es Al, siendo el material zeolítico desaluminado con zeolita Beta.

La presente invención se refiere además a un material zeolítico que es obtenible o se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Usos preferidos

El material zeolítico de acuerdo con la presente invención y/o el material zeolítico obtenible u obtenido por el proceso de acuerdo con la invención generalmente se puede usar para cualquier propósito concebible, tal como un agente catalíticamente activo, un soporte de catalizador, un tamiz molecular, un adsorbente, un relleno, y similares.

Generalmente, y en particular en el caso de que el material zeolítico de la invención se use como catalizador, es posible preparar un molde que comprende el material zeolítico, por ejemplo mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglomerante y/o con al menos un precursor de aglomerante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante. Las piezas moldeadas pueden tener forma en cualquier geometría concebible, como hebras, por ejemplo, con sección transversal rectangular, hexagonal, triangular, cuadrangular, oval o circular, en estrella, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Los agentes formadores de poros, tales como los agentes formadores de mesoporos, incluyen compuestos de vinilo poliméricos, tales como óxidos de polialquileno como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Los agentes de empastamiento incluyen polímeros orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, tales como hidratos de carbono como celulosa, derivados de celulosa, tales como metilcelulosa y almidón, tales como almidón de patata, pasta de escayola, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona o politetrahidrofurano. Puede mencionarse el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de adhesión.

De acuerdo con una realización preferida, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención y/o el material zeolítico obtenible u obtenido por el proceso de la presente invención se usa como catalizador en un proceso catalítico.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Ejemplos

Ejemplo de Referencia 1: Determinación de la Captación de agua

Las isotermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isoterma por etapas. El experimento consistió en una ejecución o una serie de ejecuciones realizadas en un material de muestra que se colocó en el platillo de microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentando la muestra a 100 °C (rampa de calentamiento de 5 °C/min) y manteniéndola durante 6 horas bajo un flujo de nitrógeno. Después del programa de secado, la temperatura en la celda se redujo a 25 °C y se mantuvo isotérmica durante la medición. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación de masa máxima 0.01 % en peso). La captación de agua por la muestra se midió como el aumento de peso con respecto al de la muestra seca. Primero, puesto que la curva de adsorción se midió al aumentar la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que estaba expuesta la muestra y midiendo la captación de agua por la muestra como equilibrio. La HR se incrementó, con una etapa del 10 % en peso, de 5 % a 85 % y en cada etapa el sistema controló la HR y controló el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de que la muestra se expuso desde 85 % en peso a 5 % en peso, con una etapa del 10 %, y el cambio en el peso de la muestra (captación de agua) fue monitorizado y registrado.

Ejemplo de Referencia 2: Determinación de la Cristalinidad

La cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinó mediante un análisis por XRD, en donde la cristalinidad de un material dado se expresa con respecto a un material zeolítico de referencia en donde se comparan las superficies reflectantes de los dos materiales zeolíticos. El material zeolítico de referencia era polvo de zeolita amoniacal beta comercialmente disponible en Zeolyst International, Valley Forge, PA 19482, USA, con el nombre comercial CP814C, CAS Registry Number 1318-02-1, en donde este polvo se calcinó adicionalmente bajo aire durante 5 horas a 500 °C (rampa de calentamiento 1 °C/min). La determinación de las cristalinidades se realizó en un difractómetro D8 Advance serie 2 de Bruker AXS. El difractómetro se configuró con una apertura de la abertura de divergencia de 0.1° y un detector Lynxeye. Las muestras, así como el material zeolítico de referencia, se midieron en el rango de 19° a 25° (2 Theta). Después de la corrección inicial, las superficies reflectantes se determinaron utilizando el software de evaluación EVA (de Bruker AXS). Las relaciones de las superficies reflectantes se dan como valores porcentuales.

Ejemplo de Referencia 3: Mediciones de IR

Las mediciones de IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. Los materiales zeolíticos se prensaron en forma de un gránulo autoportante sin el uso de ningún aditivo. El sedimento se introdujo en una celda de alto vacío colocada en el instrumento IR. Antes de la medición, la muestra se trató previamente en alto vacío (10^{-5} mbar) durante 3 horas a 300 °C. Los espectros se tomaron después de enfriar la celda a 50°C. Los espectros se registraron en el rango de 4000 cm^{-1} a 800 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros obtenidos se representaron mediante una gráfica que tenía en el eje x el número de onda (cm^{-1}) y en el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación de las alturas de los picos, se llevó a cabo una corrección de referencia. Se analizaron los cambios en la región de 3000 cm^{-1} a 3900 cm^{-1} y, para comparar múltiples muestras, se tomó como referencia la banda a $1800 \pm 5\text{ cm}^{-1}$.

Ejemplo de Referencia 4: Preparación de los Materiales de Partida (Materiales Zeolíticos)

a) Se agregaron 1000 g de material zeolítico preparado de acuerdo con b) a 10 g de una solución al 10 % en peso de nitrato de amonio. La suspensión se calentó a 80°C y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación continua durante 2 horas. El sólido se filtró en caliente (sin enfriamiento adicional) sobre una prensa de filtro. La torta del filtro se lavó luego con agua destilada (agua de lavado a temperatura ambiente) hasta que la conductividad del agua de lavado fue inferior a 200 microSiemens/cm. La torta de filtración se secó durante 16 horas a 120°C. Este procedimiento se repitió una vez, proporcionando el producto cristalino de intercambio iónico BEA en su forma amoniacal. Una siguiente etapa de calcinación a 500 °C durante 5 horas (rampa de calor 1 °C/min) generó el producto cristalino de intercambio iónico BEA en su forma de H.

b) 335.1 g de NaAlO_2 se disolvieron en 7314 g de H_2O mientras se agitaba, seguido de la adición de 74.5 g de semillas de zeolita Beta (disponible comercialmente de Zeolyst International, Valley Forge, PA 19482, USA, bajo el nombre comercial CP814C, CAS Registry Number 1318-02-1). La mezcla se colocó en un autoclave de 20 L y se agregaron 7340 g de vidrio sódico y 1436 g de Ludox AS40. La cristalización del gel de aluminosilicato obtenido tuvo lugar a 120°C durante 117 horas. Después de dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el sólido se separó por filtración, se lavó repetidamente con agua destilada y luego se secó a 120°C durante 16 horas. El material resultante tenía una captación de agua de 12 % en peso.

Ejemplo Comparativo 1: Desaluminación de un material zeolítico sin tratamiento con un sistema acuoso líquido

Primera desaluminación ácida.

5 Se proporcionaron 300 g de una solución acuosa de HNO₃ al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente, y se agregaron 100 g de material zeolítico con una estructura de armazón BEA, una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 10.79:1 y una cristalinidad del 78 % según se preparó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4 a). La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (rampa de calor de 1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 14.80:1, una cristalinidad del 72 % y una captación de agua de 13.9 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm⁻¹ (intensidad de absorbancia de 0.37 a 3741 cm⁻¹) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm⁻¹ (intensidad de absorbancia de 0.37 a 3659 cm⁻¹), en donde la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura del pico de la primera banda de absorción es de 1.01. Este material zeolítico se sometió a una segunda desaluminación ácida.

Segunda desaluminación ácida

20 Se proporcionaron 273 g de una solución acuosa de HNO₃ al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se agregaron 91 g de material zeolítico obtenido de la primera desaluminación ácida. La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (rampa de calor de 1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 21.08:1, una cristalinidad de 72 % y una captación de agua de 15.9 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm⁻¹ (intensidad de absorbancia de 0.37 a 3741 cm⁻¹) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm⁻¹ (intensidad de absorbancia de 0.20 a 3663 cm⁻¹), en donde la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura del pico de la primera banda de absorción es de 0.521. Este material zeolítico se sometió a un tercer tratamiento de desaluminación ácida.

Tercera desaluminación ácida.

35 Se proporcionaron 237 g de una solución acuosa de HNO₃ al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se agregaron 79 g de material zeolítico obtenido de la segunda desaluminación ácida. La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (rampa de calor de 1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar de SiO₂:Al₂O₃ de 40.00:1, una cristalinidad del 50 % y una captación de agua de 14.3 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm⁻¹ (intensidad de absorbancia de 0.95 a 3741 cm⁻¹) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm⁻¹ (intensidad de absorbancia de 0.54 a 3626 cm⁻¹), en donde la relación de la altura de pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura de pico de la primera banda de absorción es de 0.565.

45 Resultado del Experimento Comparativo

50 Mediante los tratamientos ácidos descritos anteriormente, la relación molar SiO₂:Al₂O₃ del material zeolítico se incrementó de 10.79:1 a 40:1. Sin embargo, la cristalinidad del material zeolítico se deterioró significativamente de un valor inicial de 78 % a un valor final del 50 %. Por lo tanto, el proceso de desaluminación ácida resultó en una pérdida de cristalinidad del 36 %. En particular, la cristalinidad del material zeolítico comienza a deteriorarse significativamente (es decir, de 72 % a 50 %) después de la tercera desaluminación ácida. Además de eso, después de la primera disminución después de la primera segunda desaluminación ácida, la relación de la altura máxima de la segunda banda de absorción IR con respecto a la altura máxima de la primera banda de absorción IR comienza a aumentar, lo que indica un aumento en la concentración relativa de los defectos internos (es decir, nidos de silanol).

Ejemplo 1: desaluminación con tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Primera desaluminación ácida.

Se proporcionaron 300 g de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se añadieron 100 g de material zeolítico con una estructura de armazón BEA, una relación molar $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de 10.79:1 y una cristalinidad del 78 % según se preparó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4 a) (se empleó el mismo material zeolítico que en el Ejemplo comparativo 1).

La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó calentando a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (rampa de calor 1 °C por minuto) y calentando posteriormente a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de 14.58:1, una cristalinidad del 73 % y una captación de agua de 14.4 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.37 a 3741 cm^{-1}) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.37 a 3659 cm^{-1}), en donde la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura del pico de la primera banda de absorción es de 1.01. Este material zeolítico se sometió a un primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Se proporcionaron 750 g de agua desionizada y 85 g de material zeolítico obtenido de la primera desaluminación ácida en un recipiente. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión, el material zeolítico se separó por filtración. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de 14.80:1, una cristalinidad del 75 % y una captación de agua de 12 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.36 a 3732 cm^{-1}) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.26 a 3617 cm^{-1}), en donde la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura del pico de la primera banda de absorción es 0.730. Este material zeolítico se sometió a una segunda desaluminación ácida.

Segunda desaluminación ácida

Se proporcionaron 240 g de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se agregaron 80 g de material zeolítico obtenido del primer tratamiento con un sistema acuoso líquido. La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (rampa de calor de 1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de 21.62:1, una cristalinidad del 73 % y una captación de agua de 15.7 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.29 a 3736 cm^{-1}) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.18 a 3668 cm^{-1}), en donde la relación de la altura máxima de la segunda banda de absorción con respecto a la altura máxima de la primera banda de absorción es de 0.621. Este material zeolítico se sometió a un segundo tratamiento con sistema acuoso líquido.

Segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Se proporcionaron 750 g de agua desionizada y 67 g de material zeolítico obtenido de la segunda desaluminación ácida en un recipiente. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión se separó el material zeolítico por filtración. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de 21.39:1, una cristalinidad del 78 % y una captación de agua de 14.8 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.74 a 3734 cm^{-1}) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.31 a 3663 cm^{-1}), en donde la relación de la altura máxima de la segunda banda de absorción con respecto a la altura máxima de la primera banda de absorción es de 0.418. Este material zeolítico se sometió a una tercera desaluminación ácida.

Tercera desaluminación ácida.

Se proporcionaron 195 g de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se agregaron 65 g de material zeolítico obtenido del segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido. La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C

- 5 durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (rampa de calor de 1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 36.52:1, una cristalinidad del 98 % y una captación de agua de 17.3 % en peso. Además, el espectro IR del producto obtenido exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3730 a 3750 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.37 a 3743 cm^{-1}) y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3600 a 3700 cm^{-1} (intensidad de absorbancia de 0.14 a 3658 cm^{-1}), en donde la relación de la altura de pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura de pico de la primera banda de absorción es de 0.383.

Resultados del Ejemplo 1

- 10 Al igual que en el Ejemplo Comparativo 1, se llevaron a cabo tres etapas de desaluminación ácida en el Ejemplo 1. Al igual que en el Ejemplo Comparativo 1, la relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ se incrementó desde el valor inicial de 10.79:1 hasta un valor de 36.52:1, que es aproximadamente el mismo que el valor obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 (40:1). Sin embargo, al contrario del proceso según el Ejemplo Comparativo 1, la cristalinidad del material zeolítico no disminuyó. Muy por el contrario, los tratamientos intermedios con un sistema acuoso líquido según la invención incluso dieron como resultado un aumento en la cristalinidad desde el valor inicial del 78 % hasta el valor final del 98 %.
- 15 Además, aunque se realizaron dos tratamientos con sistemas acuosos líquidos, la captación de agua del material zeolítico que caracteriza la hidrofobicidad del material zeolítico y, por lo tanto, un parámetro químico importante del material zeolítico, no cambió significativamente (12 % en peso del material de partida, 14.4 % en peso para el material después del primer tratamiento ácido, 17.3 % en peso del producto).
- 20 Además, con respecto a la relación de la altura de pico de la segunda banda de absorción de IR con respecto a la altura de pico de la primera banda de absorción de IR, dicha relación disminuye continuamente durante el proceso anterior para la preparación del Ejemplo 1, lo que indica que la concentración relativa de defectos internos (es decir, nidos de silanol) disminuye continuamente mediante el proceso de la invención que comprende las etapas (ii)(a) y (ii)(b) como se define en la reivindicación 1. Tal aumento de cristalinidad y una disminución de defectos internos durante la lixiviación de Al fuera del material zeolítico son totalmente inesperados, especialmente en vista del Ejemplo
- 25 Comparativo 1 en donde un proceso de desaluminación convencional conduce a un deterioro de la calidad del cristal, en particular con respecto a la cristalinidad, así como con respecto a la concentración de defectos internos, en particular en la obtención de productos con mayor relación molar $\text{YO}_2:\text{X}_2\text{O}_3$.

Ejemplo 2: Desaluminación con tratamiento con un sistema acuoso líquido sin calcinación

Primera desaluminación ácida.

- 30 Se proporcionaron 300 g de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se añadieron 100 g de material zeolítico con una estructura de armazón BEA, una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10.79:1 y una cristalinidad del 78 % según se preparó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4 a) (se empleó el mismo material zeolítico que en el Ejemplo Comparativo 1 y en el Ejemplo 1).
- 35 La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó al vacío. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13.49:1 y una captación de agua de 14.6 % en peso. Este material zeolítico se sometió a un primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

- 40 Se proporcionaron 750 g de agua desionizada y el material zeolítico seco obtenido de la primera desaluminación ácida en un recipiente. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión se separó el material zeolítico por filtración. El material zeolítico obtenido tenía una captación de agua de 12.5 % en peso. Este material zeolítico se sometió a una segunda desaluminación ácida.

Segunda desaluminación ácida

- 45 Se proporcionaron 192 g de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se agregaron 64 g de material zeolítico obtenido del primer tratamiento con un sistema acuoso líquido. La suspensión se agitó a 200 rpm (revoluciones por minuto) durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16
- 50 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 19.72:1 y una captación de agua de 18.9 % en peso. Este material zeolítico se sometió a un segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Se proporcionaron 750 g de agua desionizada y 54 g de material zeolítico obtenido de la segunda desaluminación ácida en un recipiente. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión se separó el material zeolítico por filtración. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20.08:1, una cristalinidad de 79 % y una captación de agua de 12.5 % en peso.

5 Resultados del Ejemplo 2

Como en el Ejemplo 1, el Ejemplo 2 también muestra que el tratamiento de la invención con un sistema acuoso líquido como etapa en un proceso de desaluminación, permite aumentar la relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (de 10.79:1 a 20.08:1) y, al mismo tiempo, aumentar la cristalinidad del material zeolítico (del 78 % al 79 %).

- 10 Además, aunque se realizaron dos tratamientos con sistemas acuosos líquidos, la captación de agua del material zeolítico que caracteriza la hidrofobicidad del material zeolítico y, por lo tanto, un parámetro químico importante del material zeolítico, no cambió significativamente (12 % en peso del material de partida, 14.6 % en peso para el material después del primer tratamiento ácido, 12.5 % en peso del producto).

Ejemplo 3: Experimento a gran escala con aumento de la fuerza ácida

Primera desaluminación ácida.

- 15 Se proporcionaron 51.45 kg de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente, equipado con un agitador de disco, y 17.15 kg de material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10.79:1 y una cristalinidad del 78 % según se preparó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4 a). La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se enfrió a 50 °C, se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 14.49:1. Este material zeolítico se sometió a un primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.
- 20

Primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

- 25 Se proporcionaron 127 kg de agua desionizada y 15.89 kg de material zeolítico obtenido de la primera desaluminación ácida en un recipiente, equipado con un agitador de hélice. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión se separó el material zeolítico por filtración. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 68 horas. Este material zeolítico se sometió a una segunda desaluminación ácida.

Segunda desaluminación ácida

- 30 Se proporcionaron 46.61 kg de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente equipado con un agitador de disco y se añadieron 15.54 kg de material zeolítico obtenido del primer tratamiento con un sistema líquido acuoso. La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se enfrió a 50 °C, se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 48 horas y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 19.73:1. Este material zeolítico se sometió a un segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.
- 35

Segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.

- 40 Se proporcionaron 116 kg de agua desionizada y 14.48 kg g de material zeolítico obtenido de la segunda desaluminación ácida en un recipiente, equipado con un agitador de hélice. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión se separó el material zeolítico por filtración. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 22 horas. Este material zeolítico se sometió a una tercera desaluminación ácida.

Tercera desaluminación ácida.

- 45 Se proporcionaron 40.95 kg de una solución acuosa de HNO_3 al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente equipado con un agitador de disco, y se añadieron 13.65 kg de material zeolítico obtenido del segundo tratamiento con un sistema líquido acuoso. La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se enfrió a 50 °C, se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 68 h y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y luego calentando a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 31.53:1. Este material zeolítico se sometió a un tercer tratamiento con un sistema acuoso líquido.
- 50

Tercer tratamiento con un sistema acuoso líquido

- 5 Se proporcionaron 103 kg de agua desionizada y 12.82 kg g de material zeolítico obtenido de la tercera desaluminación ácida en un recipiente, equipado con un agitador de hélice. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión se separó el material zeolítico por filtración. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 22 horas. Este material zeolítico se sometió a una cuarta desaluminación ácida.

Cuarta desaluminación ácida

- 10 Se proporcionaron 38.16 kg de una solución acuosa de HNO₃ al 8 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente equipado con un agitador de disco y se añadieron 12.72 kg de material zeolítico obtenido del tercer tratamiento con un sistema líquido acuoso. La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se enfrió a 50 °C, se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120° C durante 25 horas y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y luego calentando a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 46.67:1 y una cristalinidad del 82 %.

15 Resultados del Ejemplo 3

- 20 Como los Ejemplos 1 y 2, también el Ejemplo 3, realizado como un experimento a gran escala y, por lo tanto, en diferentes condiciones, muestra que el tratamiento de la invención con un sistema acuoso líquido como etapa en un proceso de desaluminación, permite la relación molar SiO₂:Al₂O₃ para aumentar (de 10.79:1 a 46.67:1) y, simultáneamente, para aumentar la cristalinidad del material zeolítico (de 78 % a 82 %). Se debe enfatizar que la cristalinidad se incrementó por el proceso de la invención, aunque la relación molar SiO₂: Al₂O₃ se incrementó por un factor de aproximadamente 5 y, por lo tanto, se incrementó un factor mayor que el factor respectivo de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 (aproximadamente 4) donde se observó una disminución significativa de la cristalinidad.

Ejemplo 4: desaluminación con tratamiento con un sistema acuoso líquido, incluido el tratamiento con sal de un ácido inorgánico

25 Primera desaluminación ácida.

- 30 Se disolvieron 200 g de NH₄NO₃ en 600 g de una solución acuosa de HNO₃ al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, y se añadieron 200 g de material zeolítico con una estructura de armazón BEA, una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 9.68:1, un contenido de Na⁺ de 5.1 % y una cristalinidad de 72 % según se preparó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4 b). La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 13.21:1 y un contenido de Na⁺ de 0.36 %. Este material zeolítico se sometió a un primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

35 Primer tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Se proporcionaron 1500 g de agua desionizada y 160 g de material zeolítico de la segunda desaluminación ácida en un recipiente. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión, el material zeolítico se separó por filtración y se secó a 120°C durante 12 horas. Este material zeolítico se sometió a una segunda desaluminación ácida.

40 Segunda desaluminación ácida

- 45 Se disolvieron 160 g de NH₄NO₃ en 480 g de una solución acuosa de HNO₃ al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, y se agregaron 160 g de material zeolítico obtenido del segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido. La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 h. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 20.81:1 y un contenido de Na⁺ de 0.01 %. Este material zeolítico se sometió a un segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido.

- 50 Se proporcionaron 1500 g de agua desionizada y 140 g de material zeolítico obtenido de la segunda desaluminación ácida en un recipiente. La suspensión se calentó a 90°C y se agitó durante 9 horas. De esta suspensión, el material

zeolítico se separó por filtración y se secó a 120°C durante 12 horas. Este material zeolítico se sometió a una tercera desaluminación ácida.

Tercera desaluminación ácida.

- 5 Se proporcionaron 420 g de una solución acuosa de HNO₃ al 4 % en peso, con un pH en el rango de 0 a 1, en un recipiente y se agregaron 140 g de material zeolítico obtenido del segundo tratamiento con un sistema acuoso líquido. La suspensión se agitó durante 2 horas a una temperatura de 60°C. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. El material zeolítico obtenido se secó a 120 °C durante 16 horas y se calcinó calentando a 600 °C (1 °C por minuto) y posteriormente se calentó a 600 °C durante 5 horas. El material zeolítico obtenido tenía una relación molar SiO₂:Al₂O₃ de 30.77:1, un contenido de Na⁺ de 0.01 % y una cristalinidad de 75 %.
- 10

Resultados del Ejemplo 4

Como los Ejemplos 1, 2 y 3, también el Ejemplo 4 muestra que el tratamiento de la invención con un sistema acuoso líquido como etapa en un proceso de desaluminación, permite aumentar la relación molar SiO₂:Al₂O₃ (de 9.68:1 a 30.77:1) y, simultáneamente, para aumentar la cristalinidad del material zeolítico (del 72 % al 75 %).

- 15 Además, el Ejemplo 4 muestra que el tratamiento de la invención permite un intercambio iónico simultáneo. El tratamiento con una solución acuosa que comprende NH₄NO₃ de acuerdo con el Ejemplo 4 conduce a una disminución significativa del contenido de Na⁺ en el material zeolítico (de 5,1 % a 0,01 %) por intercambio de los iones Na⁺ con iones NH₄⁺.

Resumen de los Ejemplos

- 20 Como se muestra en el Ejemplo comparativo y en los Ejemplos de acuerdo con la invención, el proceso de la presente invención es altamente ventajoso para procesos en los que la relación molar YO₂:X₂O₃, en particular la relación molar SiO₂:Al₂O₃ de un material zeolítico se debe aumentar ya que la cristalinidad del material zeolítico, una característica importante del material zeolítico, puede aumentarse. No importa si los experimentos se realizaron a escala de laboratorio o industrial, independientemente del factor por el cual la relación molar YO₂:X₂O₃, en particular la relación molar SiO₂:Al₂O₃ aumenta: el tratamiento de la invención con un sistema acuoso líquido permite que la cristalinidad del material zeolítico tratado de este modo se mantenga constante o incluso se incremente.
- 25

Literatura Citada

- EP 0 013 4333 A1
- WO 02/057181 A2
- 30 • WO 2009/016153 A2
- EP 0 690 024

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el postratamiento de un material zeolítico, comprendiendo el proceso
 - (i) proporcionar un material zeolítico, en donde la estructura de armazón del material zeolítico comprende YO_2 y X_2O_3 , donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, y donde Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, y en donde X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos;
 - (ii) someter el material zeolítico proporcionado en (i) a un método que comprende
 - (a) tratar el material zeolítico con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5, en donde la solución acuosa comprende un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico;
 - (b) tratar el material zeolítico obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75 °C, en donde el sistema acuoso líquido comprende al menos 90 % en peso de agua;
 en donde en (ii) y después de (b), el material zeolítico se somete opcionalmente a al menos un tratamiento adicional de acuerdo con (a) y/o al menos un tratamiento adicional de acuerdo con (b);
 - en donde el pH de la solución acuosa de acuerdo con (a) y el pH del sistema acuoso líquido de acuerdo con (b) se determina utilizando un electrodo de vidrio sensible al pH,
 - en donde el material zeolítico proporcionado en (i) tiene una estructura de armazón LEV, CHA, MFI, MWW o BEA.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el método de acuerdo con (ii) comprende
 - (a) tratar el material zeolítico con una solución acuosa con un pH de como máximo 5;
 - (b) tratar el material zeolítico obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido con un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75 °C;
 - (a) tratar el material zeolítico obtenido de (b) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5;
 en donde el material zeolítico obtenido de la última etapa (a) se somete opcionalmente a al menos una secuencia adicional de un tratamiento de acuerdo con (b) seguido de un tratamiento de acuerdo con (a).
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde después de (a), preferiblemente después de la última etapa (a), el material zeolítico se somete a un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de menos de 75 °C, preferiblemente como máximo 50 °C, más preferiblemente como máximo 40 °C, más preferiblemente en el rango de 15 °C a 35 °C, en donde después de este tratamiento, el material zeolítico se somete preferiblemente a secado y/o calcinación, en donde el secado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 °C a 180 °C, preferiblemente de 120 °C a 150 °C, durante un período en el rango de 10 horas a 70 horas, preferiblemente de 15 horas a 25 horas, y la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el rango de 550 °C a 700 °C, preferiblemente de 600 °C a 680 °C, durante un período en el rango de 1 hora a 10 horas, preferiblemente de 2 horas a 5 horas.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en (a), la solución acuosa comprende un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico y una mezcla de dos o más del mismo, y/o comprende un ácido inorgánico 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 preferiblemente ácido nítrico.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en (a), la solución acuosa tiene un pH en el rango de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 2.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en (a), el material zeolítico se trata con la solución acuosa a una temperatura en el rango de 20 °C a 100 °C, preferiblemente de 35 °C a 85 °C, más preferiblemente de 55 a 65 °C.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en (a), el material zeolítico se trata con la solución acuosa durante un período en el rango de 10 min a 12 horas, preferiblemente de 30 min a 6 h, más preferiblemente de 1 hora a 2 horas.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en (b), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido a una temperatura en el rango de 80 °C a 180 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C, más preferiblemente de 85°C a 95°C.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en (b), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un período en el rango de 0.5 horas a 24 horas, preferiblemente de 1 hora a 18 horas, más preferiblemente de 6 horas a 10 horas.
- 5 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en (b), la relación en peso del sistema acuoso líquido con respecto al material zeolítico está en el rango de 20:1 a 2:1, preferiblemente de 15:1 a 3:1, más preferiblemente de 12:1 a 8:1.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en (b), el sistema acuoso líquido comprende al menos 99 % en peso, preferiblemente al menos 99.9 % en peso de agua.
- 10 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde en (ii) y después de (b), preferiblemente después de la última etapa (b), el material zeolítico se somete a secado y/o calcinación, en donde el secado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 °C a 180 °C, preferiblemente de 120 °C a 150 °C, durante un período en el rango de 10 horas a 70 horas, preferiblemente de 15 horas a 25 horas, y la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el rango de 550 °C a 700 °C, preferiblemente de 600 °C a 680 °C, durante un período en el rango de 1 a 10 horas, preferiblemente de 2 a 5 horas.
- 15 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde Y es Si, y en donde X es Al.
14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la solución acuosa de acuerdo con (a) y/o el sistema acuoso líquido de acuerdo con (b), preferiblemente la solución acuosa de acuerdo con (a), comprende al menos una sal de al menos un ácido orgánico y/o al menos una sal de al menos un ácido inorgánico, preferiblemente al menos una sal de al menos un ácido inorgánico, en donde la al menos una sal es preferiblemente una sal de amonio.
- 20 15. El proceso de la reivindicación 14, en donde la al menos una sal es una sal de amonio y el material zeolítico proporcionado en (i) se proporciona en su forma de sodio.
16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde proporcionar el material zeolítico en (i) comprende un método sintético sin organoplantillas que comprende
- 25 (1) preparar una mezcla que comprenda cristales semilla y al menos una fuente para YO_2 y al menos una fuente para X_2O_3 , y
- (2) cristalizar el material zeolítico a partir de la mezcla preparada en (1),
- en donde los cristales semilla utilizados en (1) comprenden material zeolítico que tiene la estructura de armazón del material zeolítico que se proporciona en (i).
- 30 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el material zeolítico proporcionado en (i) tiene una estructura de armazón BEA, siendo el material zeolítico más preferiblemente zeolita Beta.
18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde ni en (i) ni en (ii) ni después de (ii), el material zeolítico se somete a tratamiento con vapor de agua, preferiblemente tratamiento con vapor.
- 35 19. Un material zeolítico, que tiene una estructura de armazón que comprende YO_2 y X_2O_3 , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, el material zeolítico tiene una relación molar de $YO_2:X_2O_3$ preferiblemente incrementada después de la síntesis de 12:1 a 60:1 y una cristalinidad de 75 a 100 %, en donde Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos, en donde X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, en donde el material zeolítico está caracterizado por un espectro IR que exhibe una primera banda de absorción con un máximo en el rango de 3730 cm^{-1} a 3750 cm^{-1} y una segunda banda de absorción con un máximo en el rango de 3600 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , en donde
- 40 la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción con respecto a la altura del pico de la primera banda de absorción está en el rango de 0.1 a 0.9,
- en donde el material zeolítico tiene una estructura de armazón LEV, CHA, MFI, MWW o BEA.
20. El material zeolítico de la reivindicación 19, en donde la relación molar $YO_2:X_2O_3$ está en el rango de 20:1 a 60:1, y preferiblemente de 20:1 a 40:1.
- 45 21. El material zeolítico de la reivindicación 19 o 20, en donde la captación de agua del material zeolítico es como máximo 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 12 a 20 % en peso, más preferiblemente de 12 a 18 % en peso.
22. El material zeolítico de la reivindicación 19 o 21, en donde el espectro IR del material zeolítico exhibe una primera banda de absorción con un máximo en el rango de 3730 cm^{-1} a 3750 cm^{-1} y una segunda banda de absorción con un máximo en el rango de 3600 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , en donde la relación de la altura del pico de la segunda banda de absorción con relación a la altura del pico de la primera banda de absorción está en el rango de 0.2 a 0.8, y
- 50 preferiblemente de 0.3 a 0.7.

23. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en donde Y es Si, y en donde X es Al, en donde preferiblemente, al menos el 95 % en peso de la estructura de armazón del material zeolítico consiste en YO_2 y X_2O_3 .
24. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, que tiene una estructura de armazón BEA, siendo el material zeolítico más preferiblemente zeolita Beta.
- 5 25. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, en donde Y es Si y X es Al, siendo desaluminado el material zeolítico con zeolita Beta.
26. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25 obtenible u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, o un material zeolítico obtenible u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
- 10 27. Uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 26 como catalizador en un proceso catalítico.