

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 408**

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/EP2013/071040**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060259**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13774182 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2909143**

54 Título: **Postratamiento de zeolita beta**

30 Prioridad:

**18.10.2012 EP 12189036**

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

**21.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 713 408 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 zeolita beta

5 La presente invención se refiere a un proceso para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA que comprende  $X_2O_3$  y  $YO_2$  en donde se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA y luego se somete a un tratamiento con un sistema de solvente líquido seguido de un tratamiento con un sistema acuoso líquido. Además, la presente invención se refiere a un material zeolítico obtenido u obtenible mediante este proceso. Además, la presente invención se refiere al uso de dicho material zeolítico, en particular como catalizador o componente catalítico.

10 Las zeolitas se usan ampliamente en la industria química, por ejemplo, como catalizadores heterogéneos para diversos procesos químicos y petroquímicos. En general, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que tienen una estructura microporosa. Sus propiedades especiales, entre otras, se atribuyen a su estructura porosa, generalmente un sistema de poros regulares de dimensiones moleculares, y su composición química específica. Existen muchas estructuras de zeolitas conocidas, ya sean zeolitas naturales o zeolitas sintetizadas, que pueden aplicarse como catalizadores heterogéneos para muchos tipos de aplicaciones.

15 Para modificar las propiedades de los materiales zeolíticos tales como su estructura o su composición, se pueden aplicar métodos de postratamiento. Los métodos de postratamiento más comunes descritos en la literatura son los tratamientos con vapor, los tratamientos ácidos o los tratamientos básicos.

20 El tratamiento con vapor se usa a menudo para mejorar la actividad y la estabilidad de la zeolita para diversas reacciones selectivas. El documento EP 0 013 433 A1, por ejemplo, enseña el uso del tratamiento con vapor para aumentar la actividad de una zeolita 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.

25 El tratamiento con ácido puede tener un efecto similar, y también puede resultar en el cambio de la composición del armazón. Por ejemplo, el documento WO 02/057181 A2 describe la desboración de un silicato en donde se emplea un ácido para la etapa de desboración. De acuerdo con los ejemplos específicos de este documento, se emplea ácido acético glacial, y de acuerdo con realizaciones concebibles que no se concretan a fondo, se describen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, y ácido tartárico.

30 El documento WO 2009/016153 A2 describe una combinación de tratamiento con vapor y tratamiento con ácido. Según este documento, los tamices moleculares modificados con fósforo se someten a un tratamiento con vapor a altas temperaturas antes de que se lleve a cabo una etapa de lixiviación con una solución ácida para eliminar el Al del material zeolítico.

35 El documento EP 0 690 024 se refiere a un método para la desaluminación de aluminosilicatos cristalinos tales como zeolitas. En el método, los aluminosilicatos se tratan con un ácido sulfónico orgánico para eliminar el aluminio del armazón. En la etapa posterior, los aluminosilicatos desaluminados se tratan con un medio líquido.

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 componentes estructurales tanto trivalentes como tetravalentes X e Y como  $X_2O_3$  y  $YO_2$  respectivamente, a un tratamiento con vapor y/o ácido, la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  disminuye. Sin embargo, se encontró que, por ejemplo, la cristalinidad de los materiales zeolíticos puede disminuir por el tratamiento con vapor y/o el tratamiento con ácido. Además, se encontró que la hidrofobicidad de los materiales zeolíticos, caracterizada por la absorción de agua del material zeolítico, disminuye. Por lo tanto, se cree que tanto el tratamiento con vapor como el tratamiento con ácido dan como resultado una transformación parcial del material zeolítico en un material amorfo y que cambian la hidrofobicidad.

45 Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para el postratamiento de un material zeolítico que no presenta dicha desventaja.

50 Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un material zeolítico postratado que tenga una baja relación molar de  $X_2O_3:YO_2$  y simultáneamente una alta hidrofobicidad. También era un objeto de la presente invención proporcionar un material zeolítico postratado que tuviera una baja relación molar  $X_2O_3:YO_2$ , una alta hidrofobicidad 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 disminuir la relación molar  $X_2O_3:YO_2$ , tal como el tratamiento con vapor y/o ácido, conduce a una mayor formación de nidos de silanol que se caracterizan, por ejemplo, por una banda de absorción en el espectro IR del material zeolítico ubicado en el rango de 3500 a 3550  $cm^{-1}$ . 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 encuentran en el rango de 3200 a 3650  $cm^{-1}$ , como se describe en Zecchina et al. en J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997.

- Se encontró sorprendentemente que un proceso de postratamiento que incluye someter un material zeolítico a un tratamiento con un sistema de solvente líquido para disminuir la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  seguido por 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°C se evitan estas desventajas. Se descubrió adicionalmente que dicho tratamiento con el sistema acuoso líquido, reduce la concentración de defectos internos en el material zeolítico obtenido.
- 5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA como se describe en las reivindicaciones adjuntas. El proceso comprende
- (i) proporcionar un material zeolítico que tenga una estructura de armazón BEA,
- en donde la estructura de armazón del material zeolítico comprende  $X_2O_3$  y  $YO_2$ ,
- 10 en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente y en donde la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  es mayor que 0.02:1,
- 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;
- 15 (ii) tratar el material zeolítico provisto en (i) con un sistema de solvente líquido, obteniendo así un material zeolítico con una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  de como máximo 0.02:1, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema solvente líquido,
- en donde el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos,
- en donde en (ii), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C;
- 20 (iii) tratar el material zeolítico obtenido de (ii) con un sistema acuoso líquido con un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75°C, en donde el contenido de agua del sistema acuoso líquido es mayor de 50% en peso,
- en donde en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un período en el intervalo de 0.5 a 24 h;
- en donde el pH del sistema acuoso usado en (iii) se determina usando un electrodo de vidrio sensible al pH.
- 25 Etapa (i)
- De acuerdo con la presente invención,  $X_2O_3$  y  $YO_2$  comprendidos en la estructura de armazón BEA del material zeolítico proporcionado en (i) están contenidos como elementos de construcción de estructura, en contraste con los elementos no de armazón que pueden estar presentes en los poros y cavidades formadas por la estructura de armazón.
- 30 En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA en (i). Por ejemplo, puede ser posible comprar un material zeolítico adecuado, disponible comercialmente y que tenga una estructura de armazón BEA. Además, por ejemplo, se puede emplear cualquier proceso concebible para sintetizar tal zeolita para proporcionar el material zeolítico. Preferiblemente, el material zeolítico se proporciona mediante un proceso que comienza a partir de fuentes adecuadas de  $X_2O_3$  y  $YO_2$  en presencia
- 35 de un compuesto plantilla adecuado, también denominado agente direccionador de estructura.
- En general, la estructura de armazón del material zeolítico proporcionado en (i) comprende  $X_2O_3$  y  $YO_2$ . Preferiblemente, las fuentes adecuadas de  $X_2O_3$  y  $YO_2$  se emplean en una cantidad tal que al menos 75% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente, al menos el 99% en peso de la estructura de armazón del material zeolítico
- 40 proporcionado en (i) consiste en  $X_2O_3$  y  $YO_2$ .
- En general,  $X_2O_3$  y  $YO_2$  pueden estar comprendidos en el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA con una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  mayor que 0.02:1, preferiblemente al menos 0.03:1, más preferiblemente en el rango de 0.03:1 a 0.07:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.06:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.05:1.
- 45 Los elementos tetravalentes Y de acuerdo con la presente invención son Si, Sn, Ti, Zr, Ge y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr, Ge, y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, Y se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn, Ti, Zr y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, Y es Si, Sn o una combinación de Si y Sn. Más preferiblemente, Y es Si.
- 50 Los elementos trivalentes de acuerdo con la presente invención son Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de

los mismos. Más preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In y combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, X es Al, B, o una combinación de los mismos. Más preferiblemente, X es B.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso anterior, 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 es seleccionado del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente B.

10 Por lo tanto, según una realización preferida, se proporciona un material zeolítico en (i), que tiene una estructura de armazón BEA, en donde al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de la estructura de armazón consiste en  $B_2O_3$  y  $SiO_2$ , y en donde la relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  es mayor que 0.02:1, más preferiblemente al menos 0.03:1, más preferiblemente en el rango de 0.03:1 a 0.07:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.06:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.05:1. Este material también se conoce como B-BEA.

15 Por lo tanto, según una realización preferida de la presente invención, se proporciona un material zeolítico en (i), que tiene una estructura de armazón BEA, en la que al menos el 95% en peso, preferiblemente al menos el 98% en peso de la estructura de armazón consiste en  $B_2O_3$  y  $SiO_2$ , y en donde la relación molar  $B_2O_3$  y  $SiO_2$  está en el rango de 0.03:1 a 0.07:1, preferiblemente de 0.03:1 a 0.06:1.

Según una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico proporcionado en (i) se obtiene mediante un método sintético que comprende

20 (1) preparar una mezcla que comprenda al menos un compuesto plantilla, al menos una fuente para  $YO_2$  y al menos una fuente para  $X_2O_3$ , y

(2) cristalizar el material zeolítico de la mezcla preparada en (1).

25 De acuerdo con la presente invención, el al menos un compuesto plantilla usado en (1) puede ser cualquier compuesto plantilla adecuado (agente direccionador de estructura). Los compuestos plantilla adecuados incluyen piperidina, hexametilamina, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamónio, piperidina, hexametilamina, dibencil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, dibencilmetilamónio, hidróxido de tetraetilamónio y una mezcla de los mismos. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se usa hidróxido de tetraetilamónio.

30 Además, el  $YO_2$  puede proporcionarse en (1) en cualquier forma concebible, siempre que un material zeolítico que tenga una estructura de armazón BEA que comprende  $YO_2$  se pueda cristalizar en (2). Preferiblemente, el  $YO_2$  se proporciona como tal y/o como un compuesto que comprende  $YO_2$  como una unidad estructural química y/o como un compuesto que, parcial o totalmente, se transforma químicamente en  $YO_2$  durante (1). 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 (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 de agua, metasilicato de sodio hidratado, sesquisilicato o disilicato, sílice coloidal, sílice pirogénica, ésteres de ácido silícico o tetraalcoxisilanos, o mezclas de al menos dos de estos compuestos.

35 En realizaciones preferidas de la presente invención, en donde la mezcla de acuerdo con (1) comprende al menos una fuente de  $SiO_2$ , dicha fuente comprende preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sílice y silicatos, preferiblemente silicatos, más preferiblemente silicatos de metales alcalinos. Entre los silicatos de metales alcalinos preferidos, la al menos una fuente comprende preferiblemente un vaso de 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 que comprenden sílice, se prefiere sílice ahumada.

40 De acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, en donde el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA comprende  $X_2O_3$ , al menos una fuente para  $X_2O_3$  se proporciona en (1). En general,  $X_2O_3$  se puede proporcionar en cualquier forma concebible, siempre que un material zeolítico que tenga una estructura de armazón BEA que comprenda  $X_2O_3$  se pueda cristalizar en (2). Preferiblemente,  $X_2O_3$  se proporciona como tal y/o como un compuesto que comprende  $X_2O_3$  como un resto químico y/o como un compuesto que, parcial o totalmente, se transforma químicamente en  $X_2O_3$  durante el proceso de la invención.

45 En realizaciones más preferidas de la presente invención, en la que X representa B o una combinación de B con uno o más elementos trivalentes adicionales, por ejemplo, ácido bórico y/o boratos y/o ésteres bóricos libres, tales como, para, por ejemplo, borato de trietilo o borato de trimetilo, se pueden usar como materiales de partida y como al menos una fuente de  $X_2O_3$ , respectivamente.

50 Según la presente invención, no existe ninguna restricción particular en cuanto a las combinaciones de  $X_2O_3$  y  $YO_2$  que están comprendidas en el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA. Por lo tanto, en principio, cualquier combinación concebible de uno o más elementos tetravalentes Y en  $YO_2$  puede estar comprendida en el

material zeolítico en combinación con uno o más elementos trivalentes X en  $X_2O_3$ , en donde los elementos antes mencionados X e Y respectivamente se refieren a elementos constitutivos de estructura del armazón BEA.

5 En general, el procedimiento de cristalización según (2) se puede llevar a cabo de cualquier manera posible, siempre que un material zeolítico que tenga una estructura de armazón BEA se cristalice de la mezcla según (1). La mezcla se puede cristalizar a cualquier tipo de recipiente, en donde se emplean preferiblemente medios de agitación, preferiblemente por rotación del recipiente y/o agitación, y más preferiblemente por agitación de la mezcla.

10 Preferiblemente, la mezcla se calienta 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 un material zeolítico que tenga una estructura de armazón BEA se cristalice de la mezcla. Preferiblemente, la mezcla se calienta a una temperatura de cristalización que varía de 80 a 200°C, más preferiblemente de 90 a 190°C, más preferiblemente de 100 a 185°C, más preferiblemente de 120 a 180°C, más preferiblemente de 140 a 175°C, incluso más preferiblemente de 150 a 165°C.

15 El calentamiento preferido en (2) de la presente invención se puede realizar de cualquier manera concebible adecuada para la cristalización de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA. En general, el calentamiento puede realizarse a una temperatura de cristalización o variar entre diferentes temperaturas. Preferiblemente, se usa una rampa de calentamiento para alcanzar la temperatura de cristalización, en donde la rata de calentamiento varía preferiblemente de 5 a 100°C/h, más preferiblemente de 10 a 70°C/h, más preferiblemente de 15 a 50°C/h e incluso más preferiblemente de 20 a 30°C/h.

20 En general, la duración del proceso de cristalización en (2) del proceso de la invención no está particularmente limitada. En realizaciones preferidas que implican el calentamiento de la mezcla de acuerdo con (1), dicho proceso de cristalización se realiza durante un período que varía de 10 a 200 h, más preferiblemente de 20 a 190 h, e incluso más preferiblemente de 40 a 170 h. De acuerdo con el proceso de la invención, se prefiere además que la cristalización se realice durante un período que oscila entre 60 y 160 h, más preferiblemente de 80 a 150 h, e incluso más preferiblemente de 110 a 130 h.

25 De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, en donde la mezcla se calienta en (2), dicho calentamiento puede realizarse durante todo el proceso de cristalización o solo durante una o más porciones de la misma, siempre que se cristalice un material zeolítico que tenga la estructura de armazón BEA. Preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo durante toda la duración de la cristalización.

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 que tiene una estructura de armazón BEA cristalizada en (2) a partir de la mezcla proporcionada en (1). El material cristalizado puede, por ejemplo, someterse a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico obtenido de la cristalización en (2) está sujeto preferiblemente a al menos un aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

35 El aislamiento del material zeolítico cristalizado se puede lograr mediante cualquier método concebible. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación y/o decantación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersion y procesos de granulación por aspersion, en donde los métodos de filtración pueden involucrar pasos de succión y/o filtración por presión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos.

40 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.

50 De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico cristalizado se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica un lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

55 Después de la separación del material zeolítico de la suspensión, preferiblemente por filtración y preferiblemente después del lavado, el material zeolítico lavado se somete opcionalmente a presecado, por ejemplo, sometiéndolo a una corriente de gas adecuada, como aire, aire pobre, o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Entonces, preferiblemente la torta de filtro presecada opcionalmente es secada. Preferiblemente, el secado se realiza a una temperatura en el rango de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Dicho secado se puede lograr, por ejemplo, en un horno de secado adecuado, o por secado por pulverización. Si el secado se realiza mediante secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el rango de 200 a 250°C, más preferiblemente de 220 a 250°C, y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el rango de 100 a 175°C, más preferiblemente de 120 a 150°C. Si se lleva a cabo el secado por pulverización, es posible someter el licor madre que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por pulverización. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a secado por pulverización, opcionalmente después de volver a suspender adecuadamente el material zeolítico lavado y opcionalmente presecado previamente.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en donde antes de (ii), el material zeolítico proporcionado en (i) se somete a secado por aspersión, en donde, durante el secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado es preferiblemente en el intervalo de 200 a 250°C y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 100 a 175°C.

El método sintético preferido comprende preferiblemente la calcinación del material zeolítico proporcionado en (i), en donde el material zeolítico puede someterse opcionalmente a secado por pulverización de antemano. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, antes del (ii), el material zeolítico proporcionado en (i), opcionalmente después del secado por pulverización, se somete a calcinación. Durante la calcinación, al menos uno de los compuestos de la plantilla es preferiblemente al menos parcialmente, más preferiblemente esencialmente eliminado de la estructura de armazón.

La calcinación generalmente implica el calentamiento del material zeolítico provisto en (i) por encima de una temperatura de 350°C. El procedimiento de calcinación de acuerdo con la presente invención generalmente implica el calentamiento del material zeolítico provisto en (i) a una temperatura en el rango de 400 a 700°C, preferiblemente de 450 a 550°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire, o aire pobre. Además, el procedimiento de calcinación del material zeolítico proporcionado en (i) se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 3 a 6 h. Por lo tanto, según una realización preferida de la presente invención, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 450 a 550°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 3 a 6 h.

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 40 a 100%, tal como de 50 a 90% o de 55 a 80%.

En lo que respecta a la absorción de agua del material zeolítico proporcionado en (i), 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 absorción de agua del material zeolítico provisto en (i) puede estar en el rango de 10 a 50% en peso, tal como de 10 a 40% en peso o de 10 a 30% en peso.

#### Etapa (ii)

Según la presente invención, el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, especialmente preferido, el material zeolítico separado, secado por pulverización y calcinado, proporcionado en (i), se somete a un tratamiento (ii) con un sistema de disolvente líquido de donde se obtiene un material zeolítico que tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  de a lo sumo 0.02:1, y en donde el material zeolítico se separa al menos parcialmente del sistema de solvente líquido.

Se describe la naturaleza química del sistema solvente líquido. Por lo tanto, se describe el uso de un sistema acuoso ácido para disminuir la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  del material zeolítico provisto en (i) a un valor de como máximo 0.02:1. Como ácidos, el sistema de solvente líquido puede comprender, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico o ácido tartárico. De acuerdo con la invención, el sistema de solvente líquido usado en (ii) se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos. Con respecto a los alcoholes monohídricos y los alcoholes polihídricos, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, estos alcoholes contienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los alcoholes polihídricos comprenden preferiblemente de 2 a 5 grupos hidroxilo, más preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo, preferiblemente 2 o 3 grupos hidroxilo. Los alcoholes monohídricos especialmente preferidos son metanol, etanol y propanol como 1-propanol y 2-propanol. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos son etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol. Si se emplean mezclas de dos o más de los compuestos descritos anteriormente, se prefiere que estas mezclas comprendan agua y al menos un alcohol monohídrico y/o al menos un alcohol polihídrico. Más preferiblemente, el sistema disolvente líquido consiste en agua. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso

definido anteriormente y al material zeolítico obtenible u obtenido a partir del mismo, en donde el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua.

5 Además, se prefiere especialmente que el sistema disolvente líquido no contenga un ácido inorgánico o un ácido orgánico o una sal del mismo, seleccionándose el ácido del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en donde el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano 1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, y en donde el sistema de solvente líquido no  
10 contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, siendo el ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico. Incluso más preferiblemente, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en donde el sistema de disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos,  
15 preferiblemente agua, y en donde el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

Las condiciones de reacción de acuerdo con (ii) no están específicamente restringidas, siempre que el sistema de solvente descrito anteriormente esté en su estado líquido y que la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  se reduzca a un valor de, como máximo, 0.02:1. En particular, con respecto a las temperaturas preferidas que se describen a continuación, el  
20 experto en la materia elegirá la presión respectiva bajo la cual se realiza el tratamiento para mantener el sistema solvente en su estado líquido.

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

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

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

(ii) tratar el material zeolítico provisto en (i) con un sistema solvente líquido, preferiblemente agua, obteniendo así un material zeolítico que tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  preferiblemente  $B_2O_3:SiO_2$ , de a lo sumo 0.02:1 en un sistema abierto bajo reflujo a una temperatura en el intervalo de 95 a 105°C, y separando al menos parcialmente el material  
40 zeolítico del sistema disolvente líquido de acuerdo con la invención.

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

45 Durante el tratamiento de acuerdo con (ii), se prefiere además agitar adecuadamente el sistema de disolvente líquido. Durante (ii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se cambia, por lo que el tratamiento se lleva a cabo a dos o más velocidades de agitación diferentes. Más preferiblemente, el material zeolítico se suspende en el sistema de solvente líquido a una primera velocidad de agitación, y durante (ii) a las temperaturas descritas anteriormente, la velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se incrementa. Las velocidades de agitación como  
50 tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema de disolvente líquido, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación a la cual el material zeolítico se suspende en el sistema de solvente líquido está en el rango de 5 a 200 r.p.m. (giros por minuto), más preferiblemente de 10 a 200 r.p.m., más preferiblemente de 20 a 55 r.p.m, más preferiblemente de 30 a 50 r.p.m. La velocidad de agitación bajo la cual se realiza el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 100 r.p.m, más preferiblemente de 55 a 90 r.p.m, más preferiblemente de  
55 60 a 80 r.p.m.

Después del tratamiento de acuerdo con (ii), el material zeolítico obtenido se separa 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 o, por ejemplo, procesos de secado por aspersión y procesos de granulación por aspersión, en donde los métodos de filtración pueden involucrar pasos de succión y/o filtración por presión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos.

5 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. Si se aplica un lavado, se puede preferir continuar con el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

15 De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a lavado, preferiblemente con agua.

20 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 que tiene una estructura de armazón BEA obtenida en (ii). El material zeolítico obtenido puede someterse, por ejemplo, a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico está sujeto preferiblemente a al menos un aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

25 Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA de la suspensión, preferiblemente por filtración, y después del lavado, el material zeolítico obtenido en (ii) se somete opcionalmente a secado. El procedimiento de secado puede comprender opcionalmente uno o más pasos 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 que tiene una estructura de armazón BEA.

Preferiblemente, el material zeolítico separado y lavado se somete a secado, por ejemplo, sometiendo la torta del filtro a una corriente de gas adecuada, como aire, aire pobre o nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el rango de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

30 Además, se prefiere que, antes de (iii), el material zeolítico obtenido del tratamiento de acuerdo con (ii) se someta a secado por pulverización. Si el secado se realiza mediante secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el rango de 200 a 250°C, más preferiblemente de 220 a 250°C, y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el rango de 100 a 175°C, más preferiblemente de 120 a 150°C. Si se lleva a cabo el secado por pulverización, es posible someter el licor madre que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, directamente al secado por pulverización. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a secado por pulverización, opcionalmente después de volver a suspender adecuadamente el material zeolítico lavado y opcionalmente presecado previamente.

Según una realización especialmente preferida de la presente invención, el material zeolítico obtenido de (ii) está en forma de un polvo, preferiblemente en forma de un polvo en aspersión en donde el polvo en aspersión puede resultar del secado por pulverización en (i) y/o secado por aspersión en (ii).

40 Según (ii), el material zeolítico preferiblemente secado se somete opcionalmente a calcinación. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera adecuada, como aire, aire pobre o nitrógeno a una temperatura en el rango de 400 a 700°C, preferiblemente de 500 a 600°C, durante un período en el rango de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 6 h.

45 Según una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico obtenido en (ii) no se somete a calcinación antes de (iii).

50 De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (ii) con el sistema de disolvente líquido disminuye la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  del material zeolítico; por lo tanto, es un procedimiento para eliminar al menos una parte de X de la estructura de armazón BEA. Por lo tanto, la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  del material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA obtenida de (ii) es mayor que la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  del material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA proporcionada en (i). De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  obtenida en (ii) es a lo sumo 0.02:1, preferiblemente a lo sumo 0.01:1, más preferiblemente en el rango de 0.0005:1 a 0.01:1, más preferiblemente de 0.0009:1 a 0.003:1.

Etapas (iii)

55 Después de (ii), el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, preferiblemente el material zeolítico separado y seco que tiene una estructura de armazón BEA se somete a un tratamiento con un sistema acuoso líquido que tiene un pH en el intervalo de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75°C.

5 Según la presente invención, cualquier cantidad concebible de agua puede estar contenida en el sistema acuoso líquido, siempre que el contenido de agua del sistema acuoso líquido sea mayor que 50% en peso y el pH del sistema acuoso líquido esté en el rango antes mencionado. En general, la cantidad de agua contenida en el sistema acuoso líquido es al menos 85% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente, al menos 99% en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso. Aun más preferiblemente, el sistema acuoso líquido usado en (iii) consiste esencialmente en agua, y puede contener solo ciertas impurezas que están contenidas en el agua, preferiblemente contenidas en el agua desionizada preferiblemente usada. Así, según una realización preferida de la presente invención, en (iii), el sistema acuoso líquido comprende al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de agua.

10 Con respecto al pH del sistema acuoso usado en (iii), se prefiere un pH en el intervalo de 5.5 a 8. El pH del sistema acuoso líquido se determina utilizando un electrodo de vidrio sensible al pH. De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el sistema acuoso líquido usado en (iii) tiene un pH en el intervalo de 6 a 7.5, preferiblemente de 6.5 a 7.5.

15 Según la invención en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un período en el intervalo de 0.5 a 24 h, preferiblemente de 1 a 18 h, más preferiblemente de 8 a 14 h.

20 Además, no existen restricciones particulares con respecto a la temperatura del sistema acuoso líquido, siempre que el sistema acuoso esté en su estado líquido. Por lo tanto, con respecto a las temperaturas preferidas que se describen a continuación, el experto en la materia elegirá la presión respectiva bajo la cual se realiza el tratamiento de acuerdo con (ii) para mantener el sistema de solvente en su estado líquido.

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

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

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

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

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

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

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

45 (ii) tratar el material zeolítico provisto en (i) con un sistema de solvente líquido, preferiblemente agua, obteniendo así un material zeolítico que tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  preferiblemente  $B_2O_3:SiO_2$ , de a lo sumo 0.02:1, en un sistema abierto bajo reflujo a una temperatura en el intervalo de 95 a 105°C, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema disolvente líquido;

(iii) tratar el material zeolítico obtenido de (ii) con un sistema acuoso líquido, preferiblemente agua, que tenga un pH en el rango de 6.5 a 7.5 y una temperatura en el rango de 110 a 160°C en un sistema cerrado bajo autógena presión.

50 Durante el tratamiento de acuerdo con (iii), se prefiere además agitar adecuadamente el sistema acuoso líquido. Durante (iii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se cambia, por lo que el tratamiento se lleva a cabo a dos o más velocidades de agitación diferentes. Las velocidades de agitación como tales 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 utilizada en (iii) está en el intervalo de 10 a 200 r.p.m. (giros por minuto), más preferiblemente de 50 a 180 r.p.m., más preferiblemente de 80 a 160 r.p.m., más preferiblemente de 110 a 130 r.p.m.

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

5 Después del tratamiento según (iii), el material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA se separa preferiblemente de la suspensión. La separación del material zeolítico se puede lograr mediante cualquier método concebible que incluya, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación y/o decantación, en donde los métodos de filtración pueden involucrar pasos de succión y/o filtración por presión. Posteriormente, el material zeolítico separado se somete a uno o más procedimientos de lavado opcionales. Los agentes de lavado que se pueden usar son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de mezclas son mezclas de dos o más alcoholes, 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 etanol o agua y metanol 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. Si se aplica un lavado, se puede preferir continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de como máximo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

20 De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a lavado, preferiblemente con agua destilada.

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 que tiene una estructura de armazón BEA obtenida en (iii). El material zeolítico obtenido puede, por ejemplo, someterse a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o lavado, en donde el material zeolítico obtenido de (iii) está sujeto preferiblemente a al menos un aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA de la suspensión, preferiblemente por filtración, y después del lavado, el material zeolítico obtenido en (iii) se somete a al menos una etapa de secado. El procedimiento de secado puede comprender opcionalmente uno o más pasos 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 que tiene una estructura de armazón BEA.

Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA de la suspensión, preferiblemente mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el material zeolítico que tiene una estructura armada de BEA se somete opcionalmente a secado, por ejemplo, sometiendo la torta del filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno. Por lo tanto, de acuerdo con una realización particular preferida de la presente invención en (iii), el material zeolítico se somete a secado. En cuanto a la duración y la temperatura de secado no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo en una atmósfera adecuada, como aire, aire pobre o nitrógeno, a una temperatura en el rango de 100 a 180°C, preferiblemente de 120 a 150°C, durante un período en el rango de 10 a 70 h, preferiblemente de 15 a 25 h.

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

Además, de acuerdo con una realización preferida de la invención, el material zeolítico, opcionalmente después del secado, se somete a calcinación en (iii). Preferiblemente, la calcinación se realiza a una temperatura en el rango de 350 a 600°C, preferiblemente de 400 a 500°C, durante un período en el rango de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 7 h. Las atmósferas de calcinación adecuadas incluyen nitrógeno, aire o aire pobre.

Según una realización particular preferida de la presente invención, después de (i) y/o después de (ii) y/o después de (iii), el material zeolítico se somete a secado antes de la calcinación, en donde el secado es preferiblemente llevado a cabo a una temperatura en el rango de 100 a 180°C, preferiblemente de 120 a 150°C, durante un período en el rango de 10 a 70 h, preferiblemente de 15 a 25 h.

Sorprendentemente, se encontró que, mediante el proceso de acuerdo con la presente invención, se podría obtener un material zeolítico con una relación molar reducida  $X_2O_3:YO_2$  con relación al material zeolítico proporcionado en (i), en donde, al mismo tiempo, la hidrofobicidad del material zeolítico, caracterizado por las mediciones de absorción de agua como se describe en el presente documento, se puede mantener constante o incluso aumentar. Tal aumento de la hidrofobicidad se desea para muchos usos potenciales del material zeolítico tales como materiales catalíticamente activos. Por lo tanto, se encontró que la combinación de la etapa de desboración según (ii) y el postratamiento con el sistema acuoso líquido superan las desventajas de los procesos de la técnica anterior. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la captación de agua del material zeolítico obtenido de (iii) es menor que la captación de agua del

material zeolítico proporcionado en (ii). Preferiblemente, la absorción de agua del material zeolítico obtenido de (iii) es al menos un 40%, preferiblemente al menos un 50%, más preferiblemente al menos un 55%, incluso más preferiblemente al menos un 60% más baja que la absorción de agua del material zeolítico proporcionado en (i).

5 Además, se encontró que el tratamiento con un sistema acuoso líquido según (iii) tiene una influencia sobre el área superficial específica del material zeolítico. Preferiblemente, el área superficial específica del material zeolítico obtenido de (iii) es al menos 100 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente al menos 200 m<sup>2</sup>/g más bajo que el área superficial específica del material zeolítico obtenido de (ii). El término "área superficial específica", como se usa en este contexto de la presente solicitud, se refiere al área superficial específica de BET multipunto, que se determina mediante la adsorción de nitrógeno según DIN 66131.

10 Aun más, se encontró sorprendentemente que el tratamiento adicional con un sistema acuoso líquido según (iii) del proceso de la 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 3701 a 3741 cm<sup>-1</sup>, en donde dicha primera banda de absorción puede atribuirse a los grupos silanol de superficie, y un segundo tipo de grupos silanol está representado por una segunda banda de absorción con un máximo en la región de 3500 a 3550 cm<sup>-1</sup>, en donde dicha segunda banda de absorción puede atribuirse a los nidos de silanol. 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<sup>-1</sup>, como se describe en Zecchina et al. en J. Phys. Chem. 1992, 96, pp. 4991-4997. Más específicamente, se puede observar que el tratamiento de un material zeolítico para disminuir la relación molar X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:YO<sub>2</sub>, tal como el tratamiento con vapor y/o ácido, conduce a una mayor formación de nidos de silanol caracterizados por un aumento en la intensidad de la segunda banda de absorción, mientras que la concentración de los grupos silanol de la superficie reflejada por la intensidad de la primera banda de absorción permanece igual de constante durante el tratamiento para disminuir la relación molar X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:YO<sub>2</sub>. Como resultado, la relación de intensidad de la primera banda de absorción a la segunda 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 vapor y/o ácido del mismo. Más específicamente, una disminución en la relación de intensidad de la primera banda de absorción a la segunda absorción es indicativa de un aumento en la concentración relativa de los nidos de silanol en el material zeolítico, mientras que un aumento de la misma refleja en consecuencia una disminución en la concentración relativa de los nidos de silanol.

35 Así, de acuerdo con la presente invención, se encontró que la relación de intensidad de la banda IR que representa los grupos silanol del primer tipo con respecto a la banda IR que representa los grupos silanol del segundo tipo del material zeolítico obtenido en (iii) es al menos el 5%, preferiblemente al menos el 10%, más preferiblemente al menos el 20%, más preferiblemente al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 50%, más preferiblemente el 60%, y más preferiblemente el 70% más alto que la relación respectiva del zeolítico material obtenido en (ii). 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, un aumento de dicha relación indica una disminución en la concentración relativa de defectos internos (es decir, nidos de silanol) en el material zeolítico, que se induce por el tratamiento con un sistema acuoso líquido en (iii). 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 (iii), en donde el aumento en dicha relación que se puede observar en dicha etapa indica los sorprendentes efectos regenerativos proporcionados por el proceso de la invención después de la degradación de la estructura zeolítica como resultado del tratamiento en la etapa (ii) para eliminar X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la estructura de zeolita, por ejemplo, con vapor y/o tratamiento ácido.

45 Además, se encontró que mediante el tratamiento con un sistema acuoso líquido de acuerdo con (iii) del proceso de la invención, la cristalinidad del material zeolítico obtenido en (ii) se puede mantener constante o ligeramente disminuida. En particular, el tratamiento hidrotérmico mostró poca influencia de la cristalinidad del material zeolítico, de modo que la cristalinidad inicial del material zeolítico obtenido en (ii) se podría mantener en gran medida. A modo de ejemplo, la cristalinidad del material zeolítico obtenido de (iii), según se determina mediante análisis XRD, puede ser inferior al 30%, preferiblemente inferior al 20%, más preferiblemente inferior al 15%, más preferiblemente inferior al 10%, más preferiblemente menos del 5%, más preferiblemente menos del 2%, y más preferiblemente menos del 1% más bajo que la cristalinidad del material zeolítico obtenido en (ii).

55 De manera especialmente preferible, el proceso de la presente invención no comprende un tratamiento con vapor, en particular un tratamiento con vapor de agua, ni antes, ni durante, ni después (iii). Por lo tanto, preferiblemente, el material zeolítico obtenido del proceso de la invención no se somete a un tratamiento con vapor durante todo el proceso.

60 Además, preferiblemente, el proceso de la presente invención no comprende un tratamiento del material zeolítico con una solución acuosa que tenga un pH inferior a 5.5 o superior a 8, ni antes, ni durante, ni después (iii). Por lo tanto,

preferiblemente, el material zeolítico obtenido del proceso de la invención no se somete a un tratamiento ácido o un tratamiento básico durante todo el proceso.

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.

## 5 Materiales zeolíticos preferidos

Como se mencionó anteriormente, el proceso de acuerdo con la presente invención exhibe importantes ventajas en particular con respecto a la hidrofobicidad de los materiales zeolíticos, cuyos materiales son preferiblemente un polvo o un polvo en aspersión, que tienen una relación molar inferior  $X_2O_3:YO_2$  en relación con el material zeolítico de partida. Como se definió anteriormente, 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 X se selecciona del grupo que consiste en Al, B, In, Ga, Fe y combinaciones de dos o más de los mismos, siendo X preferiblemente B.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, en donde la estructura de armazón comprende  $YO_2$  y  $X_2O_3$ , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, dicho material zeolítico tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  de a lo sumo 0.02:1, preferiblemente a lo sumo 0.002:1, y una absorción de agua de como máximo el 7% en peso, preferiblemente de la mayoría del 6% en peso, en donde preferiblemente al menos el 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de la estructura de armazón del material zeolítico consiste en  $X_2O_3$  y  $YO_2$ . En particular, la presente invención se refiere a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, en donde la estructura de armazón comprende  $SiO_2$  y  $B_2O_3$ , dicho material zeolítico tiene una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  a lo sumo de 0.02:1, preferiblemente a lo sumo 0.002:1, y una absorción de agua de a lo sumo 7% en peso, preferiblemente a lo sumo 6% en peso, y en donde preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso del armazón de la estructura del material zeolítico consiste en  $B_2O_3$  y  $SiO_2$ .

Preferiblemente, la relación molar  $X_2O_3:YO_2$ , preferiblemente la relación molar  $B_2O_3:SiO_2$ , es a lo sumo 0.002:1, más preferiblemente en el rango de 0.0001:1 a 0.002:1, más preferiblemente de 0.0005:1 a 0.002:1, y la absorción de agua del material zeolítico está en el intervalo de 3 a 7% en peso, preferiblemente de 4 a 6% en peso.

Aun más, se encontró que los materiales zeolíticos inventivos se caracterizan preferiblemente por un espectro infrarrojo que exhibe un primer tipo de grupos silanol que están representados por una primera banda de absorción con un máximo en la región de 3701 a 3741  $cm^{-1}$ , y un segundo tipo de grupos silanol que están representados por una segunda banda de absorción con un máximo en la región de 3500 a 3550  $cm^{-1}$ . Se divulga que la intensidad de dicha primera banda de absorción en relación con la intensidad de dicha segunda banda de absorción es de al menos 1.0, o en el rango de 1.0 a 3.0, o en el rango de 1.3 a 2.2, o en el rango de 1.2 a 2.8. La intensidad de acuerdo con la invención está en el intervalo de 1.4 a 2.6, preferiblemente en el intervalo de 1.5 a 2.5, más preferiblemente en el intervalo de 1.6 a 2.4, más preferiblemente en el intervalo de 1.7 a 2.3, y más preferiblemente en el rango de 1.8 a 2.2.

Aun más, se encontró que los materiales zeolíticos inventivos se caracterizan preferiblemente por una cristalinidad según se determina por análisis de DRX, de al menos 60%, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90%, más preferiblemente en el intervalo de 65 a 80%.

Aun más, se encontró que los materiales zeolíticos inventivos se caracterizan preferiblemente por una superficie específica que son (superficie BET) de a lo sumo 600  $m^2/g$ , preferiblemente en el intervalo de 60 a 600  $m^2/g$ , más preferiblemente de 100 a 600  $m^2/g$ , más preferiblemente de 200 a 600  $m^2/g$ , según lo determinado de acuerdo con DIN 66131.

## Usos preferidos

El material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA de acuerdo con la invención, preferiblemente obtenible u obtenido por el proceso de acuerdo con la invención, se usa preferiblemente como catalizador, como soporte de catalizador, o como componente de catalizador. A modo de ejemplo, se puede mencionar el uso como un soporte de catalizador de metal noble en catalizadores de oxidación de diésel (DOC) o el uso como componente de revestimiento de lavado en un DOC. Además, el material zeolítico de acuerdo con la invención, preferiblemente obtenido por el proceso de acuerdo con la invención, puede usarse como un catalizador en reacciones de hidratación o deshidratación tales como la deshidratación de isopropanol. Aun más, se puede utilizar como un tamiz molecular, un adsorbente o un relleno.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso catalítico, en donde un material zeolítico de acuerdo con la presente invención u obtenible u obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención se emplea como catalizador, como soporte de catalizador o como componente de catalizador.

En general, y en particular en el caso de que el material zeolítico de la invención se use como catalizador, es posible preparar un moldeado que comprende el material zeolítico, por ejemplo, mezclando adecuadamente el material zeolítico con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente

formador de poros y/o al menos un agente plastificante. Las piezas moldeadas pueden tener forma en cualquier geometría concebible, como hebras, por ejemplo, con sección transversal rectangular, hexagonal triangular, cuadrática, ovalada o circular, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{MgO}$  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 polialquileño, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Los agentes de pegado 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, emplasto de empapelado, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona o polisobuteno o politetrahidrofurano. 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 pegado pueden ser mencionados.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

## 15 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 paso a paso. El experimento consistió en una medición o una serie de mediciones realizadas en un material de muestra que se colocó en la bandeja de la microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentando la muestra a  $100^\circ\text{C}$  (rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de nitrógeno. Después del programa de secado, la temperatura en la celda se redujo a  $25^\circ\text{C}$  y se mantuvo constante 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 absorción de agua de una muestra se midió como el aumento de peso en comparación con la muestra seca. Primero, se midió una curva de adsorción al aumentar la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la célula) a la que estaba expuesta la muestra y midiendo la absorción de agua por la muestra como equilibrio. La HR se incrementó con un paso del 10% del 5% al 85% y en cada paso el sistema controló la HR y controló el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de la muestra y registró la absorción de peso. El total de agua adsorbida de la muestra se tomó después de que la muestra se expuso al 85% en peso de HR. Durante la medición de la desorción, la HR se redujo del 85% en peso al 5% en peso con un paso del 10% y el cambio en el peso de la muestra (captación de agua) se controló y registró.

### 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 XRD, en donde la cristalinidad de un material dado se expresa con relación a un material zeolítico de referencia en donde se comparan las superficies reflectantes de los dos materiales zeolíticos. El material zeolítico de referencia que tiene una cristalinidad del 100% era polvo de zeolita amonio beta disponible comercialmente bajo el número de registro CAS 1318-02-1. La determinación de la cristalinidad 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  $0.1^\circ$  y un detector Lynxeye. Las muestras, así como el material zeolítico de referencia, se midieron en el rango de  $19^\circ$  a  $25^\circ$  (2 Theta). Después de la corrección de la línea base, las superficies reflectantes se determinaron haciendo uso del software de evaluación EVA (de Bruker AXS). Las relaciones de las superficies reflectantes se dan como valores porcentuales.

### Ejemplo de referencia 3: Mediciones IR

Las mediciones de IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. Los materiales zeolíticos se prensaron en 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  $300^\circ\text{C}$ . Los espectros se recogieron después de enfriar la celda a  $50^\circ\text{C}$ . Los espectros se registraron en el rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  a una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos se representaron mediante una gráfica que tenía en el eje x el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y en el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre los picos, se realizó una corrección de línea base. Se analizaron los cambios en la región de  $3000$  a  $3900\text{ cm}^{-1}$  y, para comparar múltiples muestras, se tomó como referencia la banda a  $1800 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ .

### Ejemplo 1:

(i) Proporcionar un material de partida (material zeolítico de estructura de armazón BEA)

Se proporcionaron 209 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 120 rpm (giros por minuto), se agregaron 355 kg de hidróxido de tetraetilamonio y la suspensión se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se suspendieron 61 kg de ácido bórico en el agua y la suspensión se agitó durante otros 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron 555 kg de Ludox® AS-40 y la mezcla resultante se agitó a 70

## ES 2 713 408 T3

rpm durante otra hora a temperatura ambiente. El gel líquido tenía un pH de 11.8 según se determinó mediante la medición con un electrodo de pH. La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 160°C en 6 h bajo una presión de 7.2 bar y bajo agitación (140 rpm). Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla se calentó nuevamente a 160°C en 6 h y se agitó a 140 rpm durante 55 h adicionales.

5 La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y, posteriormente, la mezcla se calentó durante 45 h adicionales a una temperatura de 160°C con agitación a 140 rpm. Se agregaron 7800 kg de agua ionizada a 380 kg de esta suspensión. La suspensión se agitó a 70 rpm y se agregaron 100 kg de una solución acuosa de HNO<sub>3</sub> al 10% en peso. De esta suspensión, se separó por filtración el material zeolítico que contenía boro que tenía una estructura de armazón BEA.

10 La torta del filtro se lavó luego con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado alcanzó una conductividad de menos de 150 microSiemens/cm. La torta de filtro obtenida se sometió a secado en una corriente de nitrógeno.

La torta de filtro obtenida de este modo se mezcló con agua para obtener una suspensión con un contenido de sólidos de 40% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
Temperatura de secado del gas:	
- temperatura de la torre de pulverización (entrada):	235°C
- temperatura de la torre de pulverización (salida):	140°C
boquilla:	
-boquilla de componente superior	proveedor Gerig; tamaño 0
-Temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión de gas de la boquilla:	1 bar
modo de operación:	directa de nitrógeno
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depuradora
flujo de gas:	1500 kg/h
material del filtro:	Nomex® fieltro de aguja 20 m <sup>2</sup>
Dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

15 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cilindro que estaba estrechado cónicamente en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre

20 de pulverización, y el gas de secado se pasó luego a través de un lavador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 500°C durante 5 h. El material calcinado tenía una relación molar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de 0.045, una cristalinidad del 100% y una absorción de agua de 20.9% en peso. El espectro de IR del producto obtenido muestra una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3701 cm<sup>-1</sup> a 3741 cm<sup>-1</sup> y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3500 cm<sup>-1</sup> a 3550 cm<sup>-1</sup>, en la que

la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción es 2.97.

(ii) Tratamiento con un sistema de solvente líquido - desboración.

5 Se proporcionaron 840 kg de agua desionizada en un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 rpm, se emplearon 28 kg del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con (i). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 rpm. Bajo agitación a 70 rpm, el contenido del recipiente se calentó a 100°C en 1 hora y se mantuvo a esta temperatura durante 20 horas. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura inferior a 50°C.

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

15 El material zeolítico desborado obtenido se sometió a secado por pulverización en las condiciones descritas en (i). El material zeolítico desborado obtenido tenía una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  inferior a 0.002, una cristalinidad del 77% y una captación de agua del 15% en peso. El espectro de IR del producto desborado exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de  $3701\text{ cm}^{-1}$  a  $3741\text{ cm}^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción es 1.27.

20 En comparación con el material zeolítico de partida obtenido en (i), el material zeolítico desborado muestra una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  disminuida (es decir, desde inicialmente 0.045 a menos de 0.002), una cristalinidad disminuida (es decir, desde inicialmente 100% a 77%), y una disminución en la captación de agua (es decir, de inicialmente 20.9% en peso a 15% en peso). Además, la relación de la intensidad de la primera banda de absorción en relación con la intensidad de la segunda banda de absorción en el espectro de IR se reduce de 2.97 a 1.27, lo que indica que una cantidad considerable de defectos internos (es decir, nidos de silanol) dentro del material zeolítico se ha creado como resultado del proceso de desboración.

25 (iii) Tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Se proporcionaron 1600 g de agua desionizada en un recipiente y se agregaron con agitación 80 g del material zeolítico desborado obtenido (ii). La suspensión se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión se calentó a 140°C bajo presión autógena durante 12 h.

30 El material zeolítico resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta del filtro se secó a 120°C durante 16 h.

El material zeolítico seco se sometió luego a calcinación. El material zeolítico se calentó a 450°C en 5.5 h y se calentó a esta temperatura durante 2 h.

35 El tratamiento con agua se llevó a cabo una segunda vez como se describe anteriormente. El material obtenido tenía una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  de 0.0009, una cristalinidad del 68% y una captación de agua de 5.4% en peso. El espectro de IR del producto obtenido muestra una primera banda de absorción con el máximo en el rango de  $3701\text{ cm}^{-1}$  a  $3741\text{ cm}^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción es 2.17. El área superficial específica BET multipunto determinada a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66131 fue de 229  $m^2/g$ .

40 Resultados del Ejemplo 1

De acuerdo con la presente invención, se llevó a cabo una combinación de un procedimiento de desboración utilizando un sistema de solvente líquido (agua) con un tratamiento con un sistema acuoso líquido (agua). Esta combinación, por un lado, condujo a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA con una relación molar disminuida de  $B_2O_3:SiO_2$  (es decir, desde inicialmente 0.045:1 a 0.0009:1), una disminución de la cristalinidad (es decir, desde el 100% inicial hasta el 68%), una disminución en la captación de agua (es decir, de inicialmente 20.9% en peso a 5.4% en peso) y, en consecuencia, un aumento de la hidrofobicidad. Con respecto a la relación de la intensidad de la primera banda de absorción en relación con la intensidad de la segunda banda de absorción en el espectro de IR, dicha relación del producto final del Ejemplo 1 es mucho más alta que la del producto desborado en el Ejemplo 1-(ii), lo que indica que la concentración relativa de los nidos de silanol en el material zeolítico se reduce considerablemente por el tratamiento con un sistema acuoso líquido. Tal disminución en la concentración relativa de defectos internos (es decir, nidos de silanol) es altamente inesperada, especialmente en vista del hecho de que la cristalinidad del material zeolítico se reduce de 77% (para el producto desborado en el Ejemplo 1-(ii)) al 68% (para el producto final del Ejemplo 1) después del tratamiento con un sistema acuoso líquido.

**Ejemplo 2:**

(iii) Tratamiento con un sistema acuoso líquido.

Se proporcionaron 1600 g de agua desionizada en un recipiente y 80 g del material zeolítico desborado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) con una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  de menos de 0.002 y se agregó una absorción de agua de 15% en peso bajo agitación. La suspensión se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión se calentó a 160°C a presión autógena durante 13 h.

El material zeolítico resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta del filtro se secó a 120°C durante 5 h.

El material zeolítico seco se sometió luego a calcinación a 450°C durante 2 h.

El tratamiento se llevó a cabo una segunda vez como se describe anteriormente. El material obtenido tenía una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  de 0.0008, una cristalinidad de 64% y una absorción de agua de 4.3% en peso. El espectro de IR del producto obtenido muestra una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3701  $cm^{-1}$  a 3741  $cm^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3500  $cm^{-1}$  a 3550  $cm^{-1}$ , en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción es de 1.8. El área superficial específica BET multipunto determinada mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66131 fue de 61  $m^2/g$ .

Resultados del Ejemplo 2

De acuerdo con la presente invención, se llevó a cabo una combinación de un procedimiento de desboración utilizando un sistema de solvente líquido (agua) con un tratamiento con un sistema acuoso líquido (agua). Esta combinación, por un lado, condujo a un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA con una relación molar disminuida  $B_2O_3:SiO_2$  (es decir, desde inicialmente 0.045:1 a 0.0008:1), una cristalinidad disminuida (es decir, desde el 100% inicialmente al 64%), una disminución en la captación de agua (es decir, desde un 20.9% en peso inicialmente a un 4.3% en peso) y, en consecuencia, un aumento de la hidrofobicidad. Con respecto a la relación de la intensidad de la primera banda de absorción en relación con la intensidad de la segunda banda de absorción en el espectro de IR, dicha relación del producto final del Ejemplo 2, similar al caso del producto final del Ejemplo 1, también es muy superior a la del producto desborado en el Ejemplo 1-(ii), lo que indica que la concentración relativa de los nidos de silanol en el material zeolítico se reduce sustancialmente mediante el tratamiento con un sistema acuoso líquido. Tal disminución en la concentración relativa de defectos internos (es decir, nidos de silanol) es nuevamente inesperada debido al hecho de que la cristalinidad del material zeolítico se redujo del 77% (para el producto desborado en el Ejemplo 1-(ii)) a 64% (para el producto final del Ejemplo 2) después del tratamiento con un sistema acuoso líquido.

### Ejemplo comparativo 1: Tratamiento con vapor

Se proporcionó una muestra de lecho poco profundo de 100 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) que tenía una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  inferior a 0.002 y una captación de agua de 15% en peso en un horno de mufla y se calentó a 650°C (rampa de temperatura 5 K/min). Para el tratamiento con vapor, se utilizó un flujo de gas de 6 L/min (10% de vapor en aire), en donde la dosificación de agua comenzó a 200°C. El tratamiento con vapor se llevó a cabo durante 1 hora a 650°C.

El material obtenido tenía una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  de 0.0014, una cristalinidad del 70% y una captación de agua de 13.0% en peso. El área superficial específica BET multipunto determinada a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66131 fue de 518  $m^2/g$ . El espectro IR del producto obtenido después de la cocción al vapor exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de 3701  $cm^{-1}$  a 3741  $cm^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de 3500  $cm^{-1}$  a 3550  $cm^{-1}$ , en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción es 1.42.

Por lo tanto, en comparación con el material zeolítico obtenido de acuerdo con el proceso de la invención, aunque los materiales tratados con vapor conservan más o menos su cristalinidad, el tratamiento con vapor no tiene el efecto regenerador en relación con los defectos internos en forma de nidos de silanol, la relación de la primera banda de absorción en relación con la intensidad de la segunda banda de absorción en el espectro IR solo aumenta ligeramente como resultado del régimen de tratamiento con vapor. Además, el tratamiento con vapor tiene poca influencia en la captación de agua, que también permanece más o menos constante, solo ligeramente disminuyendo, lo que contrasta claramente con los materiales zeolíticos obtenidos del proceso inventivo, en donde la captación de agua cae a una fracción de su valor inicial como un resultado del tratamiento con el sistema acuoso líquido en el paso (iii).

### Ejemplo comparativo 2: Tratamiento con vapor

Se proporcionó una muestra de lecho poco profundo de 100 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) que tiene una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  de menos de 0.002 y una captación de agua de 15% en peso en un horno de mufla y se calentó a 850°C (rampa de temperatura 5 K/min). Para el tratamiento con vapor, se usó un flujo de gas de 6 L/min (10% de vapor en aire), en donde la dosificación de agua comenzó a 200°C. El tratamiento con vapor se llevó a cabo durante 1 hora a 850°C.

5 El material obtenido tenía una relación molar  $B_2O_3:SiO_2$  de 0.0016 y una captación de agua de 8.1% en peso. El área superficial específica BET multipunto determinada a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66131 fue de 405  $m^2/g$ . El espectro IR del producto obtenido después de la cocción al vapor exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de  $3701\text{ cm}^{-1}$  a  $3741\text{ cm}^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción es 1.4.

10 El patrón de difracción XRD del material zeolítico resultante, sin embargo, revela un patrón diferente al de la zeolita beta, revelando así que las duras condiciones de tratamiento con vapor han alterado fuertemente el armazón zeolítico. Por lo tanto, las condiciones empleadas en el presente ejemplo han modificado obviamente el armazón zeolítico de modo que no puede compararse con el material zeolítico obtenido del proceso de la invención. A pesar de dicha modificación estructural, el material zeolítico resultante tampoco muestra los cambios regenerativos que se pueden observar cuando se emplea el proceso inventivo. En particular, como en el Ejemplo comparativo 1, la relación de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción en el espectro IR permanece prácticamente constante. La captación de agua, por otro lado, muestra una disminución ligeramente mayor, sin lograr sin embargo los resultados obtenidos en los materiales zeolíticos sometidos a un tratamiento con un sistema acuoso líquido según la etapa (iii) del proceso inventivo.

### Ejemplo 3. Pruebas de deshidratación con isopropanol

Procedimiento general para la preparación de polvos catalizadores.

Procedimiento general para la preparación del catalizador.

20 El catalizador se preparó como un producto extrudido antes del ensayo. Se agregaron 18 g de agua a 20 g de polvo seco en un mezclador Stephan-Werke GmbH (Modelo No.: 0ZDe042/4s) a una velocidad de mezcla de 80 rpm. Esta mezcla se mezcló hasta que se obtuvo una mezcla homogénea que tomó aproximadamente 10 minutos. Luego se agregaron 4 g de Ludox AS40 y 1 g de Walocel y se mezclaron hasta obtener una mezcla homogénea que tomó aproximadamente 2 minutos. Se añadió Ludox<sup>®</sup> AS40 (20% en peso) a la mezcla como aglutinante, se añadió  
25 Walocel<sup>™</sup> (5% en peso) a la mezcla como lubricante. Luego se agregaron lentamente 2 g de agua y la pasta se mezcló durante aproximadamente 5 minutos para homogeneizar. Esta pasta se presionó luego en una prensa manual con un orificio de extrusión de 2 mm de diámetro y 10 cm de longitud. El producto extrudido resultante se secó a  $120^\circ\text{C}$  durante 5 horas y se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas. Luego, el extrudido se dimensionó en división y se tamizó para separar un tamaño de división de 0.5 a 0.6 mm. Esta fracción de tamaño se usó para probar en el reactor. Los tamices utilizados se obtuvieron de Retsch (tamiz de 500 micrómetros 60.122.000500 y tamiz de 600 micrómetros 60.122.000600),  
30 ambos con un diámetro de 200 mm y una altura de 25 mm).

Procedimiento general para la deshidratación con isopropanol.

35 Las actividades de los catalizadores se midieron mediante la descomposición del isopropanol realizada a presión atmosférica. Se colocaron 4.0 g de catalizador según se preparó de acuerdo con el Ejemplo 3 - Procedimiento general para la preparación del catalizador (tamaño dividido de 500 a 800 micrómetros) en un reactor tipo U (49.5 cm de longitud, 0.6 cm de diámetro). El reactor se fijó en un horno ajustable. Una corriente de nitrógeno (6 l/h) se alimentó con vapor de isopropanol ( $200^\circ\text{C}$ ) a través de una bomba de HPLC con una velocidad de bombeo de 8.021 g de isopropanol por hora. Para evitar la condensación de isopropanol o cualquier producto de reacción, todas las líneas desde el saturador hasta el criostato se calentaron a una temperatura superior a  $120^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción gaseosa se alimentó al reactor a una velocidad espacial horaria ponderada de  $2.0\text{ g}/(\text{g}^*\text{h})$ . La temperatura del horno se mantuvo 1 hora a  $200^\circ\text{C}$ , 1 hora a  $250^\circ\text{C}$ , 1 hora a  $300^\circ\text{C}$  y 1 hora a  $350^\circ\text{C}$ . Para cada temperatura, el reactivo y los productos se recolectaron mediante licuefacción a  $5^\circ\text{C}$  dentro de un criostato después de pasar el reactor. Las concentraciones de reactivo y productos se midieron mediante cromatografía de gases (Perkin Elmer Autosystem GC con una columna capilar de silicona metil HP-1 de 50 m y un detector de ionización de llama).

45 Materiales zeolíticos probados en las pruebas de deshidratación con isopropanol:

- el material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (iii), es decir, un material que se ha sometido a la combinación de la invención de desboración con un sistema de solvente líquido (agua) y un tratamiento con un sistema acuoso líquido (agua);
- 50 • el material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), es decir, un material que ha sido sometido solo a una desboración con un sistema de solvente líquido (agua), sin la etapa posterior de tratamiento con un sistema acuoso líquido; después de la desboración, este material se sometió a calcinación calentando a  $550^\circ\text{C}$  (rampa de temperatura  $2\text{ K/min}$ ) y calentando a esta temperatura durante 4 h;
- 55 • el material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), es decir, un material que ha sido sometido solo a una desboración con un sistema de solvente líquido (agua), sin la etapa posterior de tratamiento con un sistema acuoso líquido; después de la desboración, este material se sometió a calcinación calentando a  $650^\circ\text{C}$  (rampa de temperatura  $2\text{ K/min}$ ) y calentando a esta temperatura durante 3 h.

Resultados del Ejemplo 3

Los resultados descritos a continuación se muestran en la figura 1.

5 Se observa una conversión de isopropanol de aproximadamente el 33% a una temperatura de 250°C cuando se usa el material zeolítico de acuerdo con la invención obtenido de acuerdo con el Ejemplo (iii). Además, el uso de este material zeolítico conduce a una conversión de isopropanol de aproximadamente el 99% a una temperatura de 300°C. Sin embargo, mediante el uso de los materiales zeolíticos obtenidos de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), no se detecta conversión de isopropanol a una temperatura de 250°C. A una temperatura de 300°C, se observa una conversión de isopropanol de solo aproximadamente el 90% mediante el material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), que se calcinó a 550°C. El uso del material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), que se calcinó a una temperatura de 650°C, resulta en una conversión de isopropanol de solo alrededor del 65% a una temperatura de 300°C.

15 La comparación del rendimiento del catalizador a 300°C muestra que el catalizador obtenido de acuerdo con la invención conduce a una conversión de isopropanol superior en un 9% o 34%, respectivamente, en comparación con los catalizadores que no están sujetos a un tratamiento de acuerdo con la presente invención. Además, el catalizador obtenido de acuerdo con la invención es el único catalizador de los tres catalizadores probados que es capaz de catalizar la reacción y a una temperatura de 250°C. Los valores de la conversión de isopropanol muestran que el catalizador obtenido por el proceso de acuerdo con la invención, es decir, una combinación de (ii) un procedimiento de desboración usando un sistema de solvente líquido con (iii) un tratamiento con un sistema acuoso líquido, exhibe el mejor rendimiento.

20 Breve descripción de la figura

La Figura 1 muestra los resultados de las pruebas de deshidratación con isopropanol de

- el material zeolítico obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención (Ejemplo 1 (iii)) (diamantes; - - - - );
- 25 • el material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), que se sometió adicionalmente a calcinación calentando a 550°C (rampa de temperatura 2 K/min) y calentando a esta temperatura durante 4 h (cuadrados; -----);
- el material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii), que se sometió adicionalmente a calcinación calentando a 650°C (rampa de temperatura 2 K/min) y calentando a esta temperatura durante 3 h (triángulos; -). El eje x muestra la temperatura en °C, el eje y muestra la conversión de isopropanol en %.

Literatura citada

- 30 • EP 0 013 433 A1
- WO 02/057181 A2
- WO 2009/016153 A2
- EP 0 690 024

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para el postratamiento de un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, comprendiendo el proceso
  - (i) proporcionar un material zeolítico que tenga una estructura de armazón BEA,
- 5 en donde la estructura de armazón del material zeolítico comprende  $X_2O_3$  y  $YO_2$ ,  
 en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente y en donde la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  es mayor que 0.02:1,  
 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;
- 10 (ii) tratar el material zeolítico provisto en (i) con un sistema de solvente líquido obteniendo así un material zeolítico que tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  de como máximo 0.02:1, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema de solvente líquido,  
 en donde el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos,
- 15 en donde en (ii), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C;
- (iii) tratar el material zeolítico obtenido de (ii) con un sistema acuoso líquido con un pH en el rango de 5.5 a 8 y una temperatura de al menos 75°C,  
 en donde el contenido de agua del sistema acuoso líquido es mayor que 50% en peso,
- 20 en donde en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un período en el intervalo de 0.5 a 24 h;  
 en donde el pH del sistema acuoso usado en (iii) se determina usando un electrodo de vidrio sensible al pH.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde, Y es Si, y X es B.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde en (i), al menos el 95% en peso, preferiblemente al menos el 98% en peso, más preferiblemente al menos el 99% en peso de la estructura de armazón del material zeolítico consiste en  $X_2O_3$  y  $YO_2$ .
- 25 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en (i), la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  es al menos 0.03:1, preferiblemente en el rango de 0.03:1 a 0.07:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.06:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.05:1.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde antes de (ii), el material zeolítico provisto en (i) se somete a secado por aspersion, en donde durante el secado por aspersion, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el rango de 200 a 250°C y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 100 a 175°C.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde antes de (ii), el material zeolítico proporcionado en (i), opcionalmente después del secado por pulverización, se somete a calcinación.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la calcinación se realiza a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 450 a 550°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 3 a 6 h.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en (ii), el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, en donde preferiblemente, el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.
- 40 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde en (ii), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 90 a 115°C, preferiblemente de 95 a 105°C, durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 12 h.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde en (ii), el tratamiento se lleva a cabo bajo reflujo.
- 45 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el material zeolítico obtenido en (ii) tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  de como máximo 0.01:1, preferiblemente en el rango de 0.0005:1 a 0.01:1, más preferiblemente de 0.0009:1 a 0.003:1.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde antes de (iii), el material zeolítico obtenido de (ii) se somete a secado por pulverización.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el material zeolítico obtenido de (ii) está en forma de un polvo, preferiblemente en forma de un polvo en aspersión.
- 5 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde antes de (iii), el material zeolítico proporcionado en (ii), opcionalmente después del secado por pulverización, se somete a calcinación.
15. El proceso de la reivindicación 14, en donde la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 500 a 600°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 6 h.
- 10 16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido durante un período en el intervalo de 1 a 18 h, preferiblemente de 8 a 14 h.
17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido a una temperatura en el intervalo de 75 a 200°C, preferiblemente de 90 a 180°C, más preferiblemente de 100 a 160°C, más preferiblemente de 110 a 150°C.
- 15 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde el sistema acuoso líquido usado en (iii) tiene un pH en el intervalo de 6 a 7.5, preferiblemente de 6.5 a 7.5.
19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde en (iii), la relación en peso del sistema acuoso líquido con respecto al material zeolítico está en el intervalo de 35:1 a 5:1, preferiblemente de 30:1 a 10:1, más preferiblemente de 25:1 a 15:1.
- 20 20. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde en (iii), el sistema acuoso líquido comprende al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de agua.
21. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde en (iii), el material zeolítico se trata con el sistema acuoso líquido en un sistema cerrado, preferiblemente un autoclave, a presión autógena.
- 25 22. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en donde el material zeolítico obtenido de (iii) se somete a calcinación.
23. El proceso de la reivindicación 22, en donde la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 350 a 600°C, preferiblemente de 400 a 500°C, durante un período en el intervalo de 1 a 10 h, preferiblemente de 2 a 7 h.
- 30 24. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en donde después de (i) y/o después de (ii) y/o después de (iii), el material zeolítico, antes de la calcinación, se somete a secado, en donde el secado se realiza preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 a 180°C, preferiblemente de 120 a 150°C, por un período en el rango de 10 a 70 h, preferiblemente de 15 a 25 h.
- 35 25. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en donde ni antes ni durante ni después de (iii), el material zeolítico se somete a tratamiento con vapor y/o en donde ni durante ni después de (iii), preferiblemente ni antes ni durante ni después de (iii), el material zeolítico se somete a un tratamiento con una solución acuosa con un pH inferior a 5.5 o superior a 8, en donde el pH del sistema acuoso utilizado en (iii) se determina utilizando un electrodo de vidrio sensible al pH.
- 40 26. Un material zeolítico que tiene una estructura de armazón BEA, en donde la estructura de armazón comprende  $YO_2$  y  $X_2O_3$ , en donde Y es un elemento tetravalente y X es un elemento trivalente, dicho material zeolítico tiene una relación molar  $X_2O_3:YO_2$  de a lo sumo 0.002:1 y una captación de agua a lo sumo del 7% en peso, 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 ellos, en donde el material zeolítico tiene un espectro IR que exhibe una primera banda de absorción con el máximo en el rango de  $3701\text{ cm}^{-1}$  a  $3741\text{ cm}^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , y en donde la
- 45 relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción está en el rango de 1.4 a 2.6.
27. El material zeolítico de la reivindicación 26, en donde la relación molar  $X_2O_3:YO_2$  está en el intervalo de 0.0005:1 a 0.002:1 y la captación de agua es como máximo del 6% en peso.
- 50 28. El material zeolítico de la reivindicación 26 o 27, en donde el material zeolítico tiene una cristalinidad, según se determina mediante análisis XRD, de al menos 60%, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90%, un área superficial específica de a lo sumo  $600\text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente en el rango de 60 a  $600\text{ m}^2/\text{g}$ , según lo determinado de acuerdo con la norma DIN 66131, y un espectro de IR que muestra una primera banda de absorción con el máximo en el rango de  $3701\text{ cm}^{-1}$  a  $3741\text{ cm}^{-1}$  y una segunda banda de absorción con el máximo en el rango de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ ,

en donde la relación de la intensidad de la primera banda de absorción con respecto a la intensidad de la segunda banda de absorción está en el rango de 1.5 a 2.5, preferiblemente en el intervalo de 1.6 a 2.4, más preferiblemente en el intervalo de 1.7 a 2.3, y más preferiblemente en el intervalo de 1.8 a 2.2.

29. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, en donde, Y es Si, y en donde X es B.

5 30. El material zeolítico de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, que está en forma de polvo, preferiblemente en forma de polvo en aspersión.

31. Un material zeolítico, preferiblemente el material zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, obtenible u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

10 32. Uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 26 a 31 como catalizador, como soporte de catalizador o como componente de catalizador.

Figura 1

