

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 604**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

C01B 39/08 (2006.01)

C01B 39/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2015 PCT/EP2015/070488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16038030**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2015 E 15759470 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3191404**

54 Título: **Un proceso para la preparación de un material zeolítico MWW que contiene boro y titanio**

30 Prioridad:

09.09.2014 EP 14184111

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

17.10.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
MÜLLER, ULRICH;
UHL, GEORG;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE y
RIEDEL, DOMINIC**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 727 604 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

Un proceso para la preparación de un material zeolítico MWW que contiene boro y titanio

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio. Además, la presente invención se refiere a un nuevo material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio. Aún más, la presente invención se refiere a usos preferidos de este nuevo material zeolítico.
- 10 En los procesos del estado de la técnica para preparar materiales zeolíticos de Ti-MWW convencionales, se prepara un precursor de este material que, además del silicio y el titanio incluidos en el marco de MWW, contiene boro. Para la preparación del Ti-MWW final en su estado calcinado, el boro se elimina sustancialmente mediante un tratamiento ácido antes de calcinar el precursor.
- 15 Por ejemplo, P. Wu et al., "a novel titanosilicate with MWW structure. I. Hydrothermal synthesis, elimination of extra-framework titanium, and characterizations", J. Phys. Chem. B., 2001, vol. 105, no. 15, p. 2897 a 2905 divulga un proceso para preparar un material zeolítico Ti-MWW en el que dicho precursor que comprende boro y titanio se prepara por síntesis hidrotérmica en el que se calienta una mezcla de síntesis acuosa de piperidina, sílice, ácido bórico y ortotitanato de tetrabutilo en un autoclave en un primer paso durante 24 horas a 130 °C, luego en un segundo paso durante 24 horas a 150 °C, y en otro tercer paso adicional durante 120 horas a 170 °C. Una desventaja de este calentamiento gradual es que requiere un elaborado control de temperatura para configurar diferentes temperaturas para intervalos de tiempo predeterminados. Antes de la calcinación, el precursor se somete a un tratamiento ácido con una solución acuosa de ácido nítrico o sulfúrico para eliminar el boro del precursor. Después de la calcinación, el material zeolítico calcinado se somete a un tratamiento ácido con una solución acuosa de ácido nítrico o sulfúrico.
- 20
- 25 El documento US 20110190517 A1 divulga un proceso para preparar un material zeolítico Ti-MWW en el que se prepara un material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende titanio se prepara mediante una síntesis hidrotérmica en la que se calienta una mezcla de síntesis acuosa de piperidina, sílice, ácido bórico y ortotitanato de tetrabutilo. en un autoclave en un primer paso durante 24 horas a 130 °C, luego en un segundo paso durante 24 horas a 150 °C, y en un tercer paso adicional durante 120 horas a 170 °C. De esta manera, el documento US 2011/0190517 A1 divulga el mismo mecanismo de control de temperatura desventajoso que P. Wu et al. Antes de la calcinación, el precursor se somete a un tratamiento ácido con una solución acuosa 2 M de ácido nítrico para eliminar el boro del precursor.
- 30
- 35 El documento WO 2012/046881 A1 divulga un proceso para preparar material zeolítico Ti-MWW en el que se prepara un material precursor que comprende boro y titanio mediante una síntesis hidrotérmica en la que se calienta adecuadamente una mezcla de síntesis acuosa que contiene piperidina, sílice, ácido bórico y ortotitanato de tetrabutilo. El documento WO 2012/046881 A1 enseña que deben emplearse cantidades muy altas de ortotitanato de tetrabutilo. Antes de la calcinación, el precursor se somete a un tratamiento ácido con una solución acuosa 2 M de ácido nítrico para eliminar el boro.
- 40
- 45 El documento WO 2010/067855 A1 divulga un método para producir un material Ti-MWW. En este documento, el Ejemplo comparativo 1 se refiere a un proceso para preparar una zeolita Ti-MWW que comprende Ti y no B en el marco. En condiciones hidrotérmicas, la piperidina, el tetra-n-butilortotitanato, el ácido bórico y la sílice pirógena se convierten en un compuesto precursor de MWW sólido que aún no presenta la estructura del marco de MWW. Antes de la calcinación, durante la cual se forma el material del marco de MWW, el compuesto precursor de MWW se trata con ácido nítrico 2M para eliminar el boro.
- 50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso simple para la preparación de un material zeolítico que tenga una estructura de marco de MWW, en el que el material zeolítico, además de titanio, contenga además un elemento adicional como elemento de marco.
- De acuerdo con la presente invención, se encontró que este objeto se puede resolver si, por un lado, se aplica un régimen de temperatura directo durante la síntesis hidrotérmica y, por otro lado, un precursor que comprende boro no se somete a una deboración. y posterior calcinación, después de lo cual se introduce un elemento adicional en el material zeolítico, por ejemplo, por un tratamiento hidrotérmico adicional, pero calcinado directamente a partir de esta calcinación directa.
- 55
- 60 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, el proceso comprende
- (i) una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro, una fuente de titanio y un agente de plantilla MWW, a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa de a lo sumo 50 °C;
- 65 (ii) calentar la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C dentro de un período de tiempo de a lo sumo 24 h;

(iii) someter la mezcla de síntesis obtenida del calentamiento de acuerdo con (ii) a condiciones de síntesis hidrotérmica bajo presión autógena en un sistema cerrado a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C, obteniendo, en su licor madre, un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio;

(iv) separar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio de su licor madre;

(v) calcinar el precursor separado del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de la separación de acuerdo con (iv), obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio,

en el que ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se trata con una solución acuosa que tiene un pH de 6 a lo sumo, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH

Además, era un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo material zeolítico calcinado que tiene una estructura de marco de MWW que comprende titanio como elemento de marco.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un material zeolítico, en particular un material zeolítico calcinado, que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente obtenible u obtenido por el proceso de acuerdo con la presente invención, en donde al menos 99% en peso, preferiblemente al menos el 99,9% en peso de la estructura zeolítica del marco consiste en boro, titanio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y en el que la relación molar de boro, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.017: 1 a 0.025: 1.

Paso (i)

En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona la mezcla de síntesis acuosa en (i) a una temperatura máxima de 50 °C, en el que esta temperatura debe entenderse como la temperatura de la mezcla de síntesis acuosa.

Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro, una fuente de titanio y un agente de plantilla MWW, se proporciona a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 5 a 50 °C, más preferiblemente de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C.

En general, para proporcionar la mezcla de síntesis acuosa, el agua, una fuente de silicio, una fuente de boro, una fuente de titanio y un agente de plantilla MWW se pueden mezclar en cualquier orden adecuado. Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se prepara agregando una fuente de silicio a una mezcla acuosa que comprende una fuente de boro, una fuente de titanio y un agente de plantilla MWW. En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se prepara dicha mezcla acuosa que comprende la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW. Preferiblemente, dicha mezcla acuosa que comprende la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW se prepara agregando una mezcla que comprende una primera porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio a una mezcla acuosa que comprende una segunda porción del agente de plantilla MWW y la fuente de boro. Más preferiblemente, la mezcla que comprende la primera porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio está esencialmente libre de agua. El término "esencialmente libre de agua", como se usa en este contexto de la presente invención, se refiere a una mezcla que contiene agua solo como impureza, preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 1000 ppm en peso, preferiblemente a lo sumo 500 ppm en peso, más preferiblemente a lo sumo 100 ppm en peso, basado en el peso total de la mezcla. Preferiblemente, la mezcla que comprende una primera porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio se prepara a una temperatura en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C en el que la mezcla, durante su preparación, puede revolverse adecuadamente. Preferiblemente, la mezcla acuosa que comprende una segunda porción del agente de plantilla MWW y la fuente de boro se prepara a una temperatura en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C en la que la mezcla acuosa, durante su preparación, puede agitarse adecuadamente, tal como revolverse.

En particular, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) está esencialmente libre de cualquier fuente de alúmina. El término "esencialmente libre" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a la mezcla de síntesis acuosa que contiene aluminio, si es que lo contiene, solo como impurezas de los otros compuestos contenidos en la mezcla de síntesis acuosa. Preferiblemente, el contenido de aluminio de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) es a lo sumo 1000 ppm en peso, preferiblemente a lo sumo 500 ppm en peso, más preferiblemente a lo sumo 100 ppm en peso, basado en el peso total de la mezcla de síntesis acuosa.

- 5 Preferiblemente, después de agregar la fuente de sílice, la mezcla de síntesis acuosa resultante se revuelve, como agitada, a una temperatura de a lo sumo 50 °C, preferiblemente una temperatura en el intervalo de 10 a 50 °C, más preferiblemente de 15 a 45 °C, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 45 a 180 min, más preferiblemente de 60 a 120 min, más preferiblemente de 80 a 100 min. Durante la adición de la fuente de sílice, la mezcla de síntesis acuosa se agita adecuadamente. Preferiblemente, la energía introducida por agitación está en el intervalo de 0.1 a 3 W por kg de la mezcla de síntesis agitada, preferiblemente de 0.3 a 2 W por kg de la mezcla de síntesis agitada, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 W por kg de la mezcla de síntesis agitada.
- 10 En lo que respecta a (i), no existen restricciones específicas con respecto a los materiales de partida en forma de fuente de sílice, fuente de boro, fuente de titanio y agente de plantilla MWW, siempre que estos materiales de partida conduzcan a la formación del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que, después de la calcinación de acuerdo con (v), conduce al material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio.
- 15 El término "agente de plantilla MWW", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto o una combinación de dos o más compuestos que conduce, después de la síntesis hidrotérmica y la calcinación, a la formación de un marco zeolítico que tiene la estructura MWW. En general, se pueden emplear todos los agentes de molde de MWW adecuados, siempre que se puedan eliminar mediante la calcinación de acuerdo con (v). Preferiblemente, el agente de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, N, N, N, N', N', N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio ion, 1,4-bis (N- metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetil-amonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina y una mezcla de los mismos, en el que más preferiblemente, el agente de plantilla del MWW comprende, más preferiblemente consiste en, piperidina.
- 20
- 25 Preferiblemente, la fuente de sílice se selecciona del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal, alcóxidos de silicio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal, y una mezcla de los mismos, en donde más Preferiblemente, la fuente de sílice comprende, más preferiblemente consiste en sílice pirógena.
- 30 Preferiblemente, la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en ácido bórico, boratos y una mezcla de los mismos, en el que más preferiblemente, la fuente de boro comprende, más preferiblemente consiste en, ácido bórico.
- 35 Preferiblemente, la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de titanio, haluros de titanio, dióxido de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste en alcóxidos de titanio, haluros de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, en el que más preferiblemente, la fuente de titanio comprende, más preferiblemente consiste en un alcóxido de titanio, más preferiblemente comprende, más preferiblemente consiste en, tetrabutóxido de titanio.
- 40 Por lo tanto, preferiblemente, la fuente de sílice es sílice pirógena, la fuente de boro es ácido bórico, la fuente de titanio es tetrabutóxido de titanio y el agente de plantilla MWW es piperidina.
- 45 En lo que respecta a las cantidades de la fuente de sílice, la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW empleado en (i), no existen restricciones específicas siempre que el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que contenga boro y el titanio se obtiene bajo las condiciones de acuerdo con (iii) que, después de la calcinación de acuerdo con (v), conduce al material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio.
- 50 Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.18: 1 a 5.2: 1, más preferiblemente de 0,25: 1 a 4: 1, más preferiblemente de 0,5: 1 a 3: 1.
- 55 Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) contiene la fuente de titanio, calculada como titanio elemental, en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.005: 1 a 0.15: 1, más preferiblemente de 0.0075: 1 a 0.125: 1, más preferiblemente de 0.01: 1 a 0.1: 1.
- 60 Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa provista en (i) contiene el agente de plantilla MWW relativo a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.4: 1 a 4.2: 1, más preferiblemente de 0.5: 1 a 3: 1, más preferiblemente de 0.6: 1 a 2: 1.
- 65 Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa provista en (i) contiene el agua en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1: 1 a 30: 1, más preferiblemente de 1.5: 1 a 27. : 1, más preferiblemente de 2: 1 a 25: 1.

Por lo tanto, preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) contiene la fuente de boro, preferiblemente ácido bórico, calculada como boro elemental, en relación con la fuente de silicio, preferiblemente sílice pirógena, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.5: 1 a 3: 1; la fuente de titanio, preferiblemente tetrabutóxido de titanio, calculada como titanio elemental, en relación con la fuente de silicio, preferiblemente sílice pirógena, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.01: 1 a 0.1: 1; el agente de plantilla MWW, preferiblemente piperidina, en relación con la fuente de silicio, preferiblemente sílice pirógena, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.6: 1 a 2: 1; y el agua relativa a la fuente de silicio, preferiblemente sílice pirógena, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 2: 1 a 25: 1.

Preferiblemente, al menos el 99% en peso, más preferiblemente al menos el 99.5% en peso, más preferiblemente al menos el 99.9% en peso de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) consiste, antes de (ii), de las fuentes de sílice, las fuentes de titanio, la fuente de boro, el agente de plantillas MWW y el agua.

Preferiblemente, el pH de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) tiene un pH en el intervalo de 10 a 13, más preferiblemente de 10.5 a 12.5, más preferiblemente de 11 a 12, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

Paso (ii)

De acuerdo con (ii), la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C dentro de un período de tiempo de a lo sumo 24 h.

En general, el calentamiento se puede lograr calentando directamente la mezcla, por ejemplo, sumergiendo una fuente de calentamiento adecuada en la mezcla, o calentando indirectamente la mezcla, por ejemplo, calentando las paredes del recipiente en el que está contenida la mezcla a calentar, o por una combinación de estos métodos. Si se aplica calentamiento indirecto, se prefiere calentar las paredes del recipiente pasando una fuente de calentamiento adecuada a través de una camisa que rodea al menos una parte de la pared del recipiente. La temperatura y la velocidad de flujo de la fuente de calentamiento pueden adaptarse adecuadamente de manera que se alcance la temperatura deseada de la mezcla de síntesis acuosa.

Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura en el intervalo de 5 a 50 °C, más preferiblemente de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C dentro de un período de tiempo máximo de 24 h.

Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C. Más preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, a la temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C.

Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C dentro de un período de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h., más preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 4 a 14 h, más preferiblemente de 8 a 12 h. Más preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C, dentro de un período de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, más preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 4 a 14 h, más preferiblemente de 8 a 12 h. Más preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C, dentro de un período de tiempo de 1 a 24 h, más preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 4 a 14 h, más preferiblemente de 8 a 12 h. Más preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde la temperatura en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, a la temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C, dentro de un período de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, más preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 4 a 14 h, más preferentemente de 8 a 12 h.

En general, es posible realizar el calentamiento de acuerdo con (ii) de forma continua o semicontinua en dos o más pasos separados. Preferiblemente, el calentamiento de acuerdo con (ii) se realiza continuamente. El término "continuamente", como se usa en este contexto de la presente invención, se refiere a un método de calentamiento de acuerdo con el cual, durante el calentamiento, la temperatura de la mezcla de síntesis acuosa aumenta continuamente, sin ninguna meseta de temperatura donde la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene Constante o esencialmente constante durante un período de tiempo dado.

Durante el calentamiento de acuerdo con (ii), se prefiere agitar adecuadamente la mezcla acuosa. Preferiblemente, la energía introducida por agitación está en el intervalo de 0.1 a 3 W por kg de la mezcla agitada, preferiblemente de 0.3 a 2 W por kg de la mezcla agitada, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 W por kg de la mezcla agitada.

Generalmente, la provisión de acuerdo con (i) y el calentamiento de acuerdo con (ii) se pueden llevar a cabo en uno o más recipientes adecuados. Preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa se proporciona en (i) en el mismo recipiente en el que se lleva a cabo el calentamiento de acuerdo con (ii). Más preferiblemente, la mezcla de síntesis acuosa se proporciona en (i) en el mismo recipiente en el que se lleva a cabo el calentamiento de acuerdo con (ii) y la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), como se divulga a continuación. Más preferiblemente, el calentamiento de acuerdo con (ii) y la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii) se llevan a cabo en un sistema cerrado, más preferiblemente en un autoclave.

10 Paso (iii)

De acuerdo con (iii), la mezcla de síntesis obtenida del calentamiento de acuerdo con (ii) se somete a condiciones de síntesis hidrotérmica bajo presión autógena en un sistema cerrado a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C, obteniendo en su licor madre, un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio.

Preferiblemente, la mezcla de síntesis obtenida del calentamiento de acuerdo con (ii) se somete a condiciones de síntesis hidrotérmica a presión autógena en un sistema cerrado a una temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C. En contraste con el proceso de acuerdo con la técnica anterior que involucra un programa complejo de temperatura, se prefiere de acuerdo con la presente invención que solo se elija una temperatura para las condiciones de síntesis hidrotérmica, temperatura que está preferiblemente en el intervalo de 160 a 165 °C, o de 165 a 170 °C o de 170 a 175 °C de 175 a 180 °C, más preferiblemente en el intervalo de 165 a 169 °C o de 167 a 171 °C o de 169 a 173 °C de 171 a 175 °C.

En cuanto a la duración de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la mezcla de síntesis se somete a condiciones de síntesis hidrotérmica durante un período de tiempo en el intervalo de 30 a 200 h, más preferiblemente de h, más preferiblemente de 48 a 160 h.

Por lo tanto, la mezcla de síntesis obtenida del calentamiento de acuerdo con (ii) se somete preferiblemente a condiciones de síntesis hidrotérmica bajo presión autógena en un sistema cerrado a una temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 30 a 200 h, más preferiblemente de 100 a 180 h, más preferiblemente de 48 a 160 h.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso como el descrito anteriormente, en el que el calentamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo continuamente, preferiblemente en un sistema cerrado, más preferiblemente un autoclave, en el que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se calienta desde una temperatura en el intervalo de 10 a 40 °C, preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, a una temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, preferiblemente de 165 a 175 °C, dentro de un período de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 4 a 14 h, más preferiblemente de 8 a 12 h, y en el que la mezcla de síntesis obtenido del calentamiento de acuerdo con (ii) se somete a condiciones de síntesis hidrotérmica bajo presión autógena en un sistema cerrado, preferiblemente un autoclave, a una temperatura en el intervalo de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 165 a 175 °C, durante un período de tiempo en el intervalo de 30 a 200 h, preferiblemente de 100 a 180 h, más preferiblemente de 48 a 160 h. Durante la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), se prefiere agitar adecuadamente la mezcla acuosa. Preferiblemente, la energía introducida por agitación está en el intervalo de 0.1 a 3 W por kg de la mezcla agitada, preferiblemente de 0.3 a 2 W por kg de la mezcla agitada, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 W por kg de la mezcla agitada.

Durante la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), la presión en la presión autógena en el sistema cerrado, preferiblemente en el autoclave, está en el intervalo de 2 a 20 bar, más preferiblemente de 4 a 15 bar, más preferiblemente de 6 a 10 bar.

En general, es concebible que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii) se lleve a cabo en presencia de al menos un material de siembra adecuado, tal como un material de siembra zeolítico que tenga una estructura de marco de tipo MWW o MWW. Preferiblemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii) se lleva a cabo en ausencia de un material de siembra zeolítico que tiene una estructura de marco de tipo MWW o MWW, más preferiblemente en ausencia de un material de siembra zeolítico, más preferiblemente en ausencia de un material de siembra.

A partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se obtiene en su licor madre. Después de la síntesis hidrotérmica, la presión en el sistema cerrado, preferiblemente el autoclave, se libera de manera adecuada, preferiblemente a presión ambiente. Después de la síntesis hidrotérmica, la temperatura de la suspensión en el sistema cerrado, preferiblemente el autoclave, se reduce preferiblemente, preferiblemente a un valor en el intervalo de 5 a 50 °C, más preferiblemente de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C.

Preferiblemente, el pH de la suspensión obtenida de (iii) tiene un pH en el intervalo de 10 a 13, más preferiblemente de 10.5 a 12.5, más preferiblemente de 11 a 12, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

5 Paso (iv)

Después de la síntesis hidrotérmica en (iii) y preferiblemente la liberación de presión y la disminución de la temperatura, el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se separa de su licor madre de acuerdo con (iv).

10 Todos los métodos de separación del precursor de su licor madre son concebibles. Estos métodos incluyen, pero no están limitados a, filtración, ultrafiltración, diafiltración, centrifugación, evaporación, secado rápido como secado por pulverización o granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación adecuada de dos o más de estos métodos.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la separación de acuerdo con (iv) comprende secado por pulverización en el que preferiblemente se obtiene un polvo de pulverización que contiene el precursor.

20 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la separación de acuerdo con (iv) comprende filtración en la que se obtiene una torta de filtro que contiene el precursor.

25 De acuerdo con todavía otra realización preferida de la presente invención, la separación de acuerdo con (iv) comprende filtración en la que se obtiene una torta de filtro que contiene el precursor, y se somete a la torta de filtro, preferiblemente después de haber preparado una suspensión adecuada de la misma, a un secado rápido tal como secado por pulverización o granulación por pulverización, preferiblemente por secado por pulverización, en el que se obtiene un polvo de pulverización que contiene el precursor. Los contenidos sólidos adecuados de la suspensión a ser sometidos a secado rápido, preferiblemente secado por pulverización, pueden estar en el intervalo de 5 a 30% en peso o de 10 a 20% en peso o de 12.5 a 17.5% en peso, basado sobre el peso total de la suspensión a ser sometida a secado rápido, preferiblemente secado por pulverización.

30 Antes de separar el precursor de su licor madre, es posible aumentar el contenido de precursor del licor madre concentrando adecuadamente la suspensión obtenida de (iii), por ejemplo, por evaporación, o disminuir el contenido de precursor del licor madre adecuadamente diluyendo la suspensión obtenida de (iii).

35 En general, es concebible someter el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, separados de sus aguas madres mediante, por ejemplo, filtración o secado rápido, o filtración y secado rápido, directamente a calcinación de acuerdo con (v). Preferiblemente, antes de (v), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio separados de su licor madre comprende al menos uno que se somete a lavado, o secado o lavado y secado.

40 Preferiblemente, la separación de acuerdo con (iv) comprende además una etapa de

45 (iv.1) lavar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio.

50 Con respecto al agente de lavado utilizado para el lavado y las condiciones de lavado aplicadas durante el lavado, no existen restricciones específicas siempre que a partir del lavado, se obtenga un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que, comparado con el precursor Antes del lavado, contiene esencialmente la misma cantidad de boro, titanio y silicio. Preferiblemente, el agente de lavado usado para el lavado de acuerdo con (iv.1) comprende agua. Más preferiblemente, el agente de lavado usado para el lavado de acuerdo con (iv.1) consiste esencialmente en agua. El término "consiste esencialmente en agua" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a un agua desionizada que tiene un pH en el intervalo de 6,5 a 9, preferiblemente de 7 a 9, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

55 Preferiblemente, el lavado de acuerdo con (iv.1) se lleva a cabo a una temperatura del agente de lavado, preferiblemente el agente de lavado que comprende, preferiblemente consistente esencialmente en agua, en el intervalo de 5 a 40 °C, más preferiblemente de 10 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C.

60 Por lo tanto, la separación de acuerdo con (iv) preferiblemente comprende además una etapa de

(iv.1) lavar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio con un agente de lavado que comprende, preferiblemente esencialmente compuesto de agua, más preferiblemente es agua, hasta que el pH del agente de lavado que se ha utilizado para el lavado tenga un pH inferior a 10, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

65

En general, es concebible someter el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, separados de su licor madre y preferiblemente lavado, directamente a la calcinación de acuerdo con (v). Preferiblemente, antes de (v), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio separados de su licor madre y preferiblemente lavado, comprende el secado.

5 Por lo tanto, preferiblemente, la separación de acuerdo con (iv) comprende además una etapa de
 (iv.2) secar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente después de lavar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y compuesto por boro y titanio.

15 Con respecto a las condiciones de secado aplicadas, no existen restricciones específicas siempre que a partir del secado, se obtenga un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que, comparado con el precursor antes del secado, contiene la misma cantidad de boro, titanio y silicio. En general, el secado se puede llevar a cabo de forma continua, semicontinua o como método de secado por lotes. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura de la atmósfera de secado en el intervalo de 10 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 140 °C, más preferiblemente de 30 a 130 °C. Más preferiblemente, el secado es realizado a una temperatura de la atmósfera de secado en el intervalo de 40 a 130 °C, más preferiblemente de 50 a 130 °C, más preferiblemente de 100 a 130 °C. El período de tiempo durante el cual se lleva a cabo el secado está preferiblemente en el intervalo de 1 a 48 h, más preferiblemente de 6 a 48 h, más preferiblemente de 12 a 48 h. La atmósfera utilizada para el secado puede comprender un gas inerte tal como nitrógeno, preferiblemente nitrógeno técnico, o argón o similares. Preferiblemente, la atmósfera usada para el secado comprende oxígeno. Las atmósferas preferidas incluyen, pero no se limitan a, oxígeno, aire, aire pobre y combinaciones de los mismos.

25 Por lo tanto, la separación de acuerdo con (iv) preferiblemente comprende además una etapa de
 (iv.2) secar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente después de lavar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, a una temperatura en el intervalo de 10 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 140 °C, más preferiblemente de 30 a 130 °C, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con el proceso descrito anteriormente, en el que la separación de acuerdo con (iv) comprende, además

35 (iv.1) el lavado opcional del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio;

(iv.2) secar el precursor opcionalmente lavado del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio.

40 Además, la presente invención se relaciona con el proceso descrito anteriormente, en donde la separación de acuerdo con (iv) comprende, además

45 (iv.1) el lavado opcional del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio con un agente de lavado que comprende, preferiblemente esencialmente que consiste en agua, más preferiblemente agua, hasta que el pH del agente de lavado que se ha usado para el lavado tenga un pH inferior a 10, determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH;

50 (iv.2) secar el precursor opcionalmente lavado del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 140 °C, más preferiblemente de 30 a 130 °C, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno.

55 Si durante la separación del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, no se lleva a cabo un secado rápido, es posible que el secado de acuerdo con (iv.2) se realice mediante secado que incluya un secado rápido tales como secado por pulverización o granulación por pulverización. Por ejemplo, es concebible que el precursor preferiblemente lavado del material zeolítico tenga una estructura de marco MWW y comprenda boro y titanio, tal como la torta de filtro lavada que comprende el precursor del material zeolítico que tiene una estructura marco de MWW y que comprenda boro y titanio, se somete directamente a un secado rápido o, antes de un secado rápido, se somete a una preparación de una suspensión adecuada que luego se somete a un secado rápido en donde los contenidos sólidos adecuados de la suspensión se someten a un secado rápido, preferiblemente secado por pulverización, puede estar en el intervalo de 5 a 30% en peso o de 10 a 20% en peso o de 12.5 a 17.5% en peso, basado en el peso total de la suspensión a ser sometida a secado rápido, preferiblemente en secado por pulverización.

65 Además, si el secado de acuerdo con (iv.2) no incluye el secado rápido, es posible que después del secado de acuerdo con (iv.2), el precursor seco se someta a pasos adicionales de secado, por ejemplo, mediante secado por pulverización

o ultrafiltración, siempre que a partir de este secado adicional, se obtenga un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que, comparado con el precursor antes del secado adicional, contiene esencialmente la misma cantidad de boro, titanio y silicio. El secado adicional se puede llevar a cabo en una atmósfera adecuada, como oxígeno, aire, aire pobre o nitrógeno técnico. Por ejemplo, si el secado adicional se lleva a cabo mediante secado por pulverización, el precursor seco, por ejemplo en forma de una torta de filtro seca, puede suspenderse en un líquido adecuado, por ejemplo agua, para permitir obtener una suspensión pulverizable. El contenido de sólidos de dicha suspensión se puede elegir adecuadamente para cumplir los requisitos del secado por pulverización. Si el secado adicional se realiza mediante secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado puede estar en el intervalo de 200 a 250 °C, tal como de 220 a 250 °C, y la temperatura de salida del gas de secado puede estar en el intervalo de 100 a 175 °C, tal como de 120 a 150 °C.

Ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio se trata con una solución acuosa que tiene un pH de 6 a lo sumo, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH. Por lo tanto, especialmente preferiblemente, ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se trata con un ácido inorgánico u orgánico. Además, de manera especialmente preferente, ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se trata con vapor.

Paso (v)

De acuerdo con (v), el precursor separado del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de la separación de acuerdo con (iv), se calcina, obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio. Durante la calcinación de acuerdo con (v), el agente de plantilla MWW se elimina al menos parcialmente, preferiblemente se elimina completamente por completo de la estructura de marco de MWW.

La secuencia de etapas del proceso de acuerdo con la presente invención no comprende una etapa de acuerdo con la cual el contenido de boro del precursor sometido a la calcinación disminuye esencialmente antes de la calcinación. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el proceso para la preparación del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se lleva a cabo de acuerdo con una secuencia de pasos de acuerdo con los cuales, después de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii) y antes de la calcinación de acuerdo con (v), el contenido de boro y el contenido de titanio del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de (iii) es esencialmente el mismo que el contenido de boro y el contenido de titanio del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio sometido a la calcinación de acuerdo con (v). El término "esencialmente la misma cantidad de boro" que se usa en este contexto de la presente invención se refiere a un contenido de boro del precursor sometido a calcinación de acuerdo con (v) que es al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99% del contenido de boro del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), calculado como boro elemental. El término "esencialmente la misma cantidad de titanio" que se usa en este contexto de la presente invención se refiere a un contenido de titanio del precursor sometido a calcinación de acuerdo con (v) que es al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99% del contenido de titanio del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), calculado como titanio elemental. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que el contenido de boro del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que se somete a calcinación es al menos el 95%, preferiblemente al menos 98%, más preferiblemente al menos el 99% del contenido de boro del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), calculado como boro elemental, y en el que el contenido de titanio del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende el boro y el titanio que se someten a calcinación son al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99% del contenido de titanio del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), calculado como titanio elemental.

De acuerdo con la presente invención, el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de (iii) no se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH antes de (v). Por lo tanto, preferiblemente, antes de (v), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con un ácido inorgánico u orgánico. Más preferiblemente, antes de (v), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con vapor.

Con respecto a las condiciones de calcinación aplicadas, no existen restricciones específicas siempre que a partir de la calcinación, se obtenga el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que, comparado con el precursor antes de la calcinación, contiene la misma cantidad de boro y titanio. En general, la calcinación se puede llevar a cabo de manera continua, semi-continua o como un método de calcinación por lotes. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de la atmósfera de calcinación en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferiblemente de 550 a 700 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C, tal como de 600 °C a 650 °C o de 625 a 675 °C o de 650 a 700 °C. El período de tiempo durante el cual se lleva a cabo la calcinación está preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 24 h, más preferiblemente de 1 a 18 h, más preferentemente

de 6 a 12 h. La atmósfera utilizada para la calcinación puede comprender un gas inerte tal como nitrógeno, preferiblemente nitrógeno técnico, o argón o similares. Preferiblemente, la atmósfera usada para la calcinación comprende oxígeno. Las atmósferas preferidas incluyen, pero no se limitan a, oxígeno, aire, aire pobre o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la temperatura de calcinación se logra aplicando una velocidad de calentamiento en el intervalo de 0.1 a 4 K/min, más preferiblemente de 0.5 a 3 K/min, más preferiblemente de 1 a 2.5 K/min.

Preferiblemente, después de (v), el material zeolítico calcinado que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH. Por lo tanto, preferiblemente, después de (v), el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio no se trata con un ácido inorgánico u orgánico. Más preferiblemente, después de (v), el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio no se trata con vapor.

Preferiblemente, el contenido de boro del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que se obtiene de la calcinación de acuerdo con (v) es al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99% del contenido de boro del precursor obtenido de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii). Preferiblemente, el contenido de titanio del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio que se obtiene de la calcinación de acuerdo con (v) es de al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99% de Contenido de titanio del precursor obtenido de la síntesis hidrotermal de acuerdo con (iii).

La presente invención también se refiere a un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, pudiendo obtenerse dicho material zeolítico u obtenerse mediante el proceso descrito anteriormente de acuerdo con la presente invención, dicho material de zeolita tiene preferiblemente una estructura de marco de MWW y comprende boro y titanio, en el que al menos el 99% en peso, más preferiblemente al menos el 99.9% en peso de la estructura de marco zeolítica consiste en boro, titanio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y la relación molar de boro, calculada como boro elemental, en relación con el silicio, calculado como silicio elemental, está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, calculada como titanio elemental, relativa al silicio, calculada como silicio elemental, está en el intervalo de 0.017: 1 a 0.025: 1.

El material zeolítico como tal

La presente invención se refiere además a un material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, en el que al menos el 99% en peso, preferiblemente al menos el 99.9% en peso de la estructura del marco zeolítico consiste en boro, titanio, silicio, oxígeno, e hidrógeno, y en la que la relación molar de boro, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.017: 1 a 0.025: 1.

En particular, el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio de acuerdo con la presente invención está presente en su estado calcinado. Por lo tanto, la presente invención se refiere además a un material zeolítico calcinado que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, en donde al menos el 99% en peso, preferiblemente al menos el 99.9% en peso de la estructura de marco zeolítico consiste en boro, titanio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y en el que la relación molar de boro, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, en relación con el silicio, está en el intervalo de desde 0.017 : 1 a 0.025: 1.

El término "en su estado calcinado", como se usa en este contexto de la presente invención, describe un material zeolítico que, habiendo estado presente en un estado no calcinado, se ha sometido a una calcinación a una temperatura preferiblemente en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferiblemente de 550 a 700 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 0.1 a 24 h, más preferiblemente de 1 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al material zeolítico en su estado calcinado como se describió anteriormente, en el que el estado calcinado del material zeolítico se consigue sometiendo el material zeolítico en su estado no calcinado a una calcinación a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferiblemente de 550 a 700 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 0.1 a 24 h, más preferiblemente de 1 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno. En particular, la presente invención se refiere al material zeolítico en su estado calcinado como se describió anteriormente, en el que el estado calcinado del material zeolítico se consigue sometiendo el material zeolítico en su estado no calcinado a una calcinación a una temperatura en el intervalo de 600 a 700 °C durante un período de tiempo en el intervalo de 6 a 12 h en una atmósfera que comprende oxígeno, preferiblemente aire.

Como se mencionó anteriormente, durante la calcinación del material zeolítico, el agente de plantilla MWW se elimina al menos parcialmente, preferiblemente esencialmente por completo. Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con el material zeolítico como se describió anteriormente, que tiene un contenido de agente de plantilla

ES 2 727 604 T3

MWW de a lo sumo 0.5% en peso, preferiblemente a lo sumo 0.2% en peso, más preferiblemente a lo sumo 0.1% en peso, basado en el total peso del material zeolítico calcinado, determinándose dicho contenido de agente de plantilla MWW como el contenido de carbono orgánico total (TOC) del material zeolítico calcinado.

5 Preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención exhibe un espectro de ^{29}Si -RMN, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2, que comprende una primera señal en el intervalo de -95.0 a -105.0 ppm, una segunda señal en el intervalo de -105.0 a -115.0 ppm, una tercera señal en el intervalo de -115.0 a -125.0 ppm.

10 Más preferiblemente, en este espectro ^{29}Si -RMN, la relación de la integral del intervalo de la primera señal con respecto a la integral del intervalo de la tercera señal está preferiblemente dentro de un intervalo de 0.6 a 1.1, más preferiblemente de 0.7 a 1.0, más preferiblemente de 0.8 a 0.9.

15 Preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención exhibe un espectro de ^{11}B -RMN, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1, que comprende

una primera señal en el intervalo de 20.0 a 10.0 ppm,

20 una segunda señal en el intervalo de 10.0 a 1.0 ppm, preferiblemente con un pico en el intervalo de 6.5 a 5.5 ppm, preferiblemente de 6.2 a 5.8 ppm,

una tercera señal en el intervalo de 1.0 a -7.0 ppm, preferiblemente con un pico en el intervalo de -2.4 a -3.4 ppm, preferiblemente de -2.7 a -3.1 ppm,

25 una cuarta señal en el intervalo de -7.0 a -16.0 ppm.

Más preferiblemente, en este espectro de ^{11}B -RMN, la relación de la integral del intervalo de la tercera señal con relación a la integral del intervalo de la segunda señal está preferiblemente dentro de un intervalo de 1.00 a 1.15, más preferiblemente de 1.05 a 1.15, más preferiblemente de 1.10 a 1.15.

30 Preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención tiene una absorción de agua, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 3, en el intervalo de 12.0 a 16.0% en peso, preferiblemente de 12.0 a 15.0% en peso, más preferiblemente de 12.0 a 14.0% en peso.

35 Preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención tiene una superficie específica BET en el intervalo de 400 a m^2/g a 500 m^2/g , preferiblemente de 410 a 490 m^2/g , más preferiblemente de 420 a 480 m^2/g , como se determina de acuerdo con DIN 66131.

40 Preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención exhibe un espectro infrarrojo que comprende una banda a $3748 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, una banda a $3719 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, una banda a $3689 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ una banda en $3623 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, una banda en $3601 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ y una banda en $3536 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

45 Preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se caracteriza por un espectro XRD que comprende picos en ángulos de difracción de 2 theta de $(7.2 \pm 0.1)^\circ$, $(14.5 \pm 0.1)^\circ$, $(22.1 \pm 0.1)^\circ$, $(22.7 \pm 0.1)^\circ$, $(23.0 \pm 0.1)^\circ$, $(24.0 \pm 0.1)^\circ$, $(25.3 \pm 0.1)^\circ$, $(26.3 \pm 0.1)^\circ$, $(27.3 \pm 0.1)^\circ$, $(28.1 \pm 0.1)^\circ$. Más preferiblemente, el material zeolítico de acuerdo con la presente invención se caracteriza por un espectro XRD que comprende además picos en ángulos de difracción de 2 theta de $(7.0 \pm 0.1)^\circ$, $(8.1 \pm 0.1)^\circ$, $(10.1 \pm 0.1)^\circ$, $(14.3 \pm 0.1)^\circ$, $(20.4 \pm 0.1)^\circ$, $(21.9 \pm 0.1)^\circ$, $(28.9 \pm 0.1)^\circ$, $(33.8 \pm 0.1)^\circ$, $(47.0 \pm 0.1)^\circ$, $(65.4 \pm 0.1)^\circ$, $(66.4 \pm 0.1)^\circ$.

50 Preferiblemente, el material zeolítico de la presente invención tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.1 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso. tal como de 1.2 a 1.5% en peso o de 1.2 a 1.4% en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

55 Preferiblemente, el material zeolítico de la presente invención tiene un contenido de titanio, calculado como titanio elemental, en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.1 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso. tal como de 1.2 a 1.5% en peso o de 1.2 a 1.4% en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

60 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un material zeolítico como se describió anteriormente, que tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, en el intervalo de 1.2 a 1.5% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.4% en peso, y un contenido de titanio, calculado como titanio elemental, en el intervalo de 1.2 a 1.5% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.4% en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

Preparación de una moldura

65 Dependiendo del tipo de reacción y el tipo de proceso químico en el que se emplea el material zeolítico de la presente invención, por ejemplo, como catalizador, tamiz molecular, adsorbente o similar, puede ser necesario usarlo no en

forma del material zeolítico como se describió anteriormente, sino en forma de un molde que comprende el material zeolítico como se describió anteriormente. Por ejemplo, si el material zeolítico se emplea en un proceso continuo, como en un proceso continuo en un reactor de lecho fijo, puede preferirse emplear el material zeolítico comprendido en un molde.

5 Para la preparación de una moldura, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en el caso de que se prepare un molde, el proceso de la presente invención comprende, además

10 (vi) conformar el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de (v), obtener una moldura;

(vii) opcionalmente secar y/o calcinar el molde obtenido a partir de (vi).

15 Para la conformación de acuerdo con (vi), se prefiere proporcionar el material zeolítico en forma de una mezcla moldeable que comprende el presente material zeolítico obtenido de (v), en el que la mezcla moldeable comprende opcionalmente un aglutinante o un precursor de aglutinante.

En general, los aglutinantes adecuados son todos los compuestos que imparten adherencia y/o cohesión entre las partículas de material zeolítico a unir, que va más allá de la fisisorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Minerales arcillosos y alúmina producida de forma natural o sintética, como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi o teta alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al_2O_3 . Otros aglutinantes concebibles podrían ser compuestos anfífilicos que tienen un resto polar y un no polar y grafito. Otros aglutinantes podrían ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolines, hectoritas, bentonitas, sitios de halo, dickitas, nacritas o anaxitas. Estos aglutinantes pueden usarse como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, durante el secado por pulverización y/o la subsiguiente calcinación, forman el aglutinante deseado. Los ejemplos de dichos precursores de aglutinante son tetraalcóxisilanos, tetraalcóxititanatos, tetraalcóxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcóxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcóxititanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcóxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxititanato o de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxizirconato o de al menos un tetraalcóxititanato y al menos un tetraalcóxizirconato o una mezcla de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxititanato y al menos un tetraalcóxizirconato. En el contexto de la presente invención, se prefieren los aglutinantes que comprenden total o parcialmente SiO_2 , o que son un precursor de SiO_2 , a partir del cual se forma SiO_2 . En este contexto, se pueden usar tanto sílice coloidal como sílice llamada "proceso húmedo" como sílice llamada "proceso seco". Esta sílice puede ser sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500 m^2/g . La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice para procesos húmedos está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo, Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice "en seco" está disponible comercialmente, entre otras, por ejemplo, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otros, puede preferirse una solución amoniacal de sílice coloidal.

En cuanto a la proporción de la cantidad de material zeolítico presente en relación con la cantidad de aglutinante utilizado para preparar un molde, generalmente se puede elegir libremente. En general, la relación en peso del presente material zeolítico con respecto al aglutinante está en el intervalo de 20: 1 a 1:20, preferiblemente de 10: 1 a 1:10.

50 Para preparar un molde basado en el material zeolítico de acuerdo con la presente invención, por último, se puede usar un agente de pegado para proporcionar una procesabilidad mejorada de la mezcla moldeable. Los agentes de pegado concebibles son, entre otros, orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, como por ejemplo carbohidratos como la celulosa, derivados de celulosa, como por ejemplo, metil celulosa y almidón, como por ejemplo, almidón de patata, yeso de papel tapiz, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno 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, se pueden mencionar como agentes de pegado. Preferiblemente, los carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa se usan como agentes de pegado. Preferiblemente, el al menos un agente de pegado se elimina por secado y/o calcinación, como se divulga más adelante.

En cuanto a la proporción de la cantidad de material zeolítico presente en relación con la cantidad de agente de pegado utilizado para preparar un molde, generalmente se puede elegir libremente. En general, la relación en peso del presente material zeolítico con respecto al agente de pegado está en el intervalo de 20: 1 a 1:50, preferiblemente de 10: 1 a 1:40.

Además, es concebible que un agente formador de poros, en particular un agente formador de mesoporos, se emplee adicionalmente para la preparación de los moldes. Tales agentes formadores de poros usualmente empleados son preferiblemente compuestos vinílicos poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, tales como óxidos de polietileno, poliestirenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.

Los moldes de la presente invención se pueden conformar en (vi) en todas las geometrías concebibles, tales como hebras, por ejemplo, que tienen una sección transversal rectangular, triangular, hexagonal, cuadrática, oval o circular, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Dependiendo de la geometría específica, se elegirá el proceso de conformación de acuerdo con (vi). Si, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se preparan hebras, la conformación de acuerdo con (vi) comprende preferiblemente someter una mezcla moldeable que comprende el presente material zeolítico y opcionalmente un aglutinante o un precursor de aglomerante a extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4ª edición, vol. 2, páginas 295 y siguientes, 1972. Además del uso de un extrusor, también se puede usar una prensa de extrusión para la preparación de las molduras. Si es necesario, la extrusora puede enfriarse adecuadamente durante el proceso de extrusión. Los procesos de extrusión son concebibles en el que por lote, el consumo de energía está en el intervalo de 1 a 10 A, preferiblemente de 1.5 a 6 A, más preferiblemente de 2 a 4 A. Las hebras que salen del extrusor a través de la cabeza del troquel del extrusor pueden ser mecánicamente corte por un cable adecuado o por una corriente de gas discontinua.

El molde obtenido a partir de (vi) se seca opcionalmente y/o se calcina. Por lo tanto, la moldura puede secarse y no someterse a calcinación. Además, el molde puede calcinarse, y no someterse a secado. Aún más, el molde puede ser secado y calcinado.

No existen restricciones específicas en cuanto a las condiciones de secado y calcinación. Las condiciones de secado concebibles incluyen, pero no se limitan a, temperaturas en el intervalo de 80 a 160 °C, de 90 a 155 °C, o de 100 a 150 °C, y duraciones en el intervalo de 6 a 24 h, de 8 a 20 h, o de 10 a 20 h. El secado puede efectuarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en el que se mencionen nitrógeno, aire y/o aire pobre. Las condiciones de calcinación incluyen, pero no se limitan a, temperaturas en el intervalo de 400 a 650 °C, de 450 a 625 °C, o de 500 a 600 °C, y duraciones en el intervalo de 0.25 a 6 h, de 0,5 a 5 h, o de 0.5 a 2 h. La calcinación puede efectuarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en el que se mencione el aire y/o el aire pobre. Preferiblemente durante el secado y/o calcinación, el agente formador de poros y/o el agente de pegado, si se usa, se elimina al menos parcialmente, preferiblemente esencialmente completamente del molde.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un molde, que comprende el presente material zeolítico de acuerdo con la presente invención y opcionalmente al menos un aglutinante.

Preferiblemente, ni antes ni durante (vi), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se trata con una solución acuosa que tiene un pH de 6 a lo sumo, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH. Preferiblemente, después de (vi), en particular durante y después de la secuencia de las etapas (vi) y (vii), el molde que comprende el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con una solución acuosa que tiene un pH como máximo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH. Más preferiblemente, ni antes ni durante (vi), ni durante y después de la secuencia de las etapas (vi) y (vii), el molde que comprende el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se trata con vapor.

Más preferiblemente, antes de (vi), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata mediante uno o más métodos que conducen a una eliminación significativa de boro del material zeolítico, y en el que durante y después de la secuencia de los pasos (vi) a (vii), el molde que comprende el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio no se trata mediante uno o más métodos que conducen a una eliminación significativa de boro o titanio del material zeolítico. El término "eliminación significativa de boro", como se usa en este contexto de la presente invención, se refiere a una eliminación de boro de acuerdo con la cual el material zeolítico, después del tratamiento respectivo, tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, que se reduce para 5 % en peso, preferiblemente 2% en peso, más preferiblemente 1% en peso. El término "eliminación significativa de titanio", como se usa en este contexto de la presente invención, se refiere a una eliminación de titanio de acuerdo con la cual el material zeolítico, después del tratamiento respectivo, tiene un contenido de titanio, calculado como titanio elemental, que se reduce para 5 % en peso, preferiblemente 2% en peso, más preferiblemente 1% en peso.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en el que el contenido de boro del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio comprendidos en el molde obtenido de (vi) o (vii), preferiblemente (vii), es al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, más preferiblemente al menos el 99% del contenido de boro del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii), y en el que el contenido de titanio del material zeolítico tiene un marco MWW La estructura y que comprende boro y titanio comprendidos en el molde obtenido de (vi) o (vii), preferiblemente (vii), es al menos 95%,

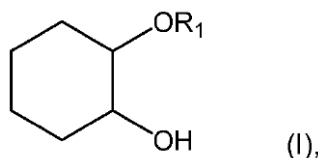
preferiblemente al menos 98%, más preferiblemente al menos 99% del contenido de titanio del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotermal de acuerdo con (iii)

Usos

El material zeolítico de la presente invención que tiene una estructura de marco de MWW que comprende boro y titanio y/o el molde de la presente invención que comprende los presentes materiales zeolíticos que tienen una estructura de marco de MWW que comprende boro y titanio puede usarse para cualquier propósito concebible tal como un agente catalíticamente activo, un soporte de catalizador, un tamiz molecular, un adsorbente, un relleno y similares.

Preferiblemente, el material zeolítico de la presente invención que tiene una estructura de marco MWW que comprende boro y titanio y/o el molde de la presente invención que comprende los materiales zeolíticos presentes que tienen una estructura de marco MWW que comprende boro y titanio se usa como catalizador o componente catalítico, preferiblemente en una reacción de oxidación, más preferiblemente en una reacción de oxidación orgánica, más preferiblemente en una reacción de oxidación orgánica en el que el peróxido de hidrógeno, empleado como tal o formándose in situ, se usa como agente de oxidación, más preferiblemente en una oxidación orgánica. La reacción en la que el peróxido de hidrógeno, empleado como tal o que se forma in situ, se usa como agente de oxidación, preferiblemente para la oxidación de un alqueno, más preferiblemente un cicloalqueno, más preferiblemente ciclohexeno.

Más preferiblemente, el material zeolítico de la presente invención que tiene una estructura de marco MWW que comprende boro y titanio y/o el molde de la presente invención que comprende los materiales zeolíticos presentes que tienen una estructura de marco MWW que comprende boro y titanio se usa como catalizador es un proceso para preparar un compuesto de fórmula (I)



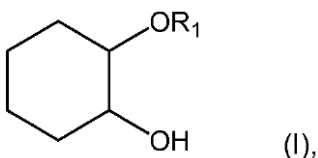
en el que R₁ es un residuo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, como 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono, preferiblemente 1, 2 o 3 átomos de carbono, más preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono, cuyo proceso comprende los pasos

(i) proporcionar una mezcla líquida que contiene ciclohexeno, un alcohol R₁OH, peróxido de hidrógeno y opcionalmente un disolvente;

(ii) convertir el ciclohexeno con el peróxido de hidrógeno y el alcohol R₁OH en la mezcla proporcionada de acuerdo con (i) en presencia de un catalizador que contiene el material zeolítico de acuerdo con la presente invención que tiene un marco de MWW y que comprende boro y titanio, obteniendo una mezcla que contiene el compuesto de fórmula (I).

Además, la presente invención se refiere a una reacción de oxidación, preferiblemente una reacción de oxidación orgánica, más preferiblemente una reacción de oxidación orgánica en la que se emplea peróxido de hidrógeno, empleado como tal o formándose in situ, como agente de oxidación, más preferiblemente una reacción de oxidación orgánica en la que el peróxido de hidrógeno, empleado como tal o formándose in situ, se emplea como agente de oxidación, preferiblemente para la oxidación de un alqueno, preferiblemente un cicloalqueno, más preferiblemente ciclohexeno, en el que el material zeolítico de la presente invención tiene una estructura de marco MWW que comprende boro y el titanio y/o el molde de la presente invención que comprende los presentes materiales zeolíticos que tienen una estructura de marco de MWW que comprende boro y titanio se usan como catalizador de oxidación o como componente de catalizador de oxidación, preferiblemente como catalizador de oxidación.

Aún más, la presente invención se refiere a un proceso para preparar un compuesto de fórmula (I)



en el que R₁ es un residuo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, cuyo proceso comprende las etapas de:

(i) proporcionar una mezcla líquida que contiene ciclohexeno, un alcohol R₁OH, peróxido de hidrógeno y opcionalmente un disolvente;

(ii) convertir el ciclohexeno con el peróxido de hidrógeno y el alcohol R₁OH en la mezcla proporcionada de acuerdo con (i) en presencia de un catalizador que contiene el material zeolítico de acuerdo con la presente invención que tiene un marco de MWW y que comprende boro y titanio, obteniendo una Mezcla que contiene el compuesto de fórmula (I).

5 En particular, el material zeolítico de la presente invención que tiene una estructura de marco de MWW que comprende boro y titanio y/o el molde de la presente invención que comprende el presente material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW que comprende boro y titanio se usa preferiblemente como un catalizador al menos bifuncional, más preferiblemente como catalizador de epoxidación y apertura de anillo o como catalizador de epoxidación y eterificación o como catalizador de apertura de anillo y eterificación, más preferiblemente como catalizador trifuncional, más preferiblemente como catalizador de epoxidación y de apertura de anillo y eterificación.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante las siguientes realizaciones y combinación de realizaciones resultantes de las dependencias y referencias que se indican:

15 1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, el proceso comprende

20 (i) Proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro, una fuente de titanio y un agente de plantilla MWW, a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa de a lo sumo 50 °C;

(ii) calentar la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C dentro de un período de tiempo de a lo sumo 24 h;

25 (iii) someter la mezcla de síntesis obtenida del calentamiento de acuerdo con (ii) a condiciones de síntesis hidrotérmica bajo presión autógena en un sistema cerrado a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C, obteniendo, en su licor madre, un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio;

30 (iv) separar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio de su licor madre;

35 (v) calcinar el precursor separado del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de la separación de acuerdo con (iv), obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio,

40 en el que ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio se trata con una solución acuosa que tiene un pH de 6 a lo sumo, según lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

2. El proceso de la realización 1, en el que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se prepara añadiendo la fuente de sílice a una mezcla acuosa que comprende la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW.

45 3. El proceso de la realización 2, en el que la mezcla acuosa que comprende la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW se prepara agregando una mezcla que comprende una porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio a una mezcla acuosa que comprende una porción de El agente de plantilla MWW y la fuente de boro, en donde preferiblemente, la mezcla que comprende una porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio no contiene agua.

50 4. El proceso de la realización 2 o 3, en el que después de agregar la fuente de sílice, la mezcla de síntesis acuosa se agita a la temperatura de a lo sumo 50 °C durante un período de tiempo en el intervalo de 45 a 180 minutos, preferiblemente de 60 a 120 min, más preferiblemente de 80 a 100 min.

55 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que de acuerdo con (i),

la fuente de sílice se selecciona del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal, alcóxidos de silicio y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en de sílice pirógena, sílice coloidal y una mezcla de los mismos, en donde más preferiblemente, la fuente de sílice es sílice pirógena;

60 la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en ácido bórico, boratos y una mezcla de los mismos, en el que más preferiblemente, la fuente de boro es ácido bórico;

65 la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de titanio, haluros de titanio, sales de titanio, dióxido de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en alcóxidos de

titanio, haluros de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, en el que más preferiblemente, la fuente de titanio es un alcóxido de titanio, más preferiblemente tetrabutóxido de titanio;

5 el agente de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametenimina, ion N, N, N, N', N', N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis (N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de dos o más de ellos, en el que preferiblemente, preferiblemente del grupo que consiste en piperidina, hexametenimina y una mezcla de los mismos, en el que más preferiblemente, el agente de molde MWW es piperidina.

10 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.18: 1 a 5.2: 1, preferiblemente de 0.5: 1 a 3: 1;

15 la fuente de titanio, calculada como titanio elemental, en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.005: 1 a 0.15: 1, preferiblemente de 0.01: 1 a 0.1: 1; el agente de plantilla MWW en relación con la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.4: 1 a 4.2: 1, preferiblemente de 0.6: 1 a 2: 1;

20 el agua en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1: 1 a 30: 1, preferiblemente de 2: 1 a 25: 1.

25 7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) tiene un pH en el intervalo de 10 a 13, preferiblemente de 10.5 a 12.5, más preferiblemente de 11 a 12, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

30 8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que en (ii), el calentamiento de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) de la temperatura de a lo sumo 50 °C a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C se lleva a cabo durante el período de tiempo en el intervalo de 2 a 18 h, preferiblemente de 4 a 14 h, más preferiblemente de 8 a 12 h, preferiblemente bajo agitación.

35 9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que en (ii), la mezcla proporcionada en (i) se calienta continuamente desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C.

40 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que en (iii), la mezcla de síntesis se somete a condiciones de síntesis hidrotérmica a presión autógena durante un período de tiempo en el intervalo de 80 a 200 h, preferiblemente de 100 a 180 h, más Preferiblemente de 120 a 160 h, preferiblemente al menos parcialmente revolviendo.

45 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que la separación de acuerdo con (iv) comprende (iv.1) lavar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente con agua hasta el pH del agua que se ha utilizado para el lavado tiene un pH inferior a 10, determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH; (iv.2) secar el precursor lavado del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 140 °C, más Preferiblemente de 30 a 130 °C, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno.

50 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio se trata con una solución acuosa que tiene un pH a lo sumo de 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

55 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que en (v), la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferiblemente de 550 a 700 °C, más preferiblemente de 600 °C. a 700 °C, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 0.1 a 24 h, más preferiblemente de 1 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h.

60 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en donde antes de (v), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, obtenido de (iii), no se trata con una solución acuosa que tiene un pH a lo sumo de 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH, y en donde después de (v), el material zeolítico calcinado que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.

65 15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en el que el contenido de boro del precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que se somete a calcinación es de al menos el 90%, preferiblemente al menos el 95%, más preferiblemente al menos el 98% del contenido de boro del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii).

16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 15, en el que el contenido de boro del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio que se obtiene a partir de la calcinación de acuerdo con (v) es al menos el 90%, preferiblemente al menos el 95%, más preferiblemente al menos el 98% del contenido de boro del precursor obtenido a partir de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii).
17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, que comprende además
 (vi) conformar el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de (v), obteniendo un molde;
 (vii) opcionalmente secar y/o calcinar el molde obtenido a partir de (vi).
18. El proceso de la realización 17, en el que antes de (vi), el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con una solución acuosa que tiene un pH de 6 a lo sumo, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH y en el que durante y después de la secuencia de las etapas (vi) a (vii), el molde que comprende el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con una solución acuosa que tenga un pH de a lo sumo 6, como determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.
19. El proceso de la realización 17 o 18, en el que el contenido de boro del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio comprendidos en el molde obtenido de (vi) o (vii), preferiblemente (vii), es al menos el 90%, preferiblemente al menos el 95%, más preferiblemente al menos el 98% del contenido de boro del precursor obtenido de la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii).
20. Un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, que puede obtenerse u obtenerse mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 16.
21. El material zeolítico de la realización 20, en el que al menos el 99% en peso, preferiblemente al menos el 99,9% en peso de la estructura de marco zeolítica consiste en boro, titanio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y en la que la relación molar de boro, con respecto a el silicio está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, relativa al silicio, está en el intervalo de 0.017: 1 a 0.025: 1.
22. Un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, opcionalmente obtenible u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que al menos el 99% en peso, preferiblemente al menos el 99,9% en peso de la estructura de marco zeolítica consisten en boro, titanio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y en donde la relación molar de boro, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, en relación con el silicio, está en el intervalo de 0.017: 1 a 0.025: 1.
23. El material zeolítico de la realización 22, en el que dicho material zeolítico está en su estado calcinado.
24. El material zeolítico de la realización 23, en el que el estado calcinado del material zeolítico se consigue sometiendo el material zeolítico en su estado no calcinado a una calcinación a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferiblemente de 550 °C. a 700 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de 0.1 a 24 h, más preferiblemente de 1 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno.
25. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 24, que tiene un contenido de agente de plantilla MWW de a lo sumo 0.5% en peso, preferiblemente a lo sumo 0.2% en peso, más preferiblemente a lo sumo 0.1% en peso, basado en el peso total del material zeolítico, dicho contenido de agente de plantilla MWW se determina como el contenido de carbono orgánico total (TOC) del material zeolítico calcinado.
26. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 25, en el que el espectro de ²⁹Si-RMN del material zeolítico comprende
 una primera señal en el intervalo de -95.0 a -105.0 ppm,
 una segunda señal en el intervalo de -105.0 a -115.0 ppm,
 una tercera señal en el intervalo de -115.0 a -125.0 ppm,
 en el que la relación de la integral del intervalo de la primera señal con respecto a la integral del intervalo de la tercera señal está preferiblemente dentro de un intervalo de 0.6 a 1.1, más preferiblemente de 0.7 a 1.0, más preferiblemente de 0.8 a 0.9.
27. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 26, en el que el espectro de ¹¹B-RMN del material zeolítico comprende
 una primera señal en el intervalo de 20.0 a 10.0 ppm,

una segunda señal en el intervalo de 10.0 a 1.0 ppm, preferiblemente con un pico en el intervalo de 6.5 a 5.5 ppm, preferiblemente de 6.2 a 5.8 ppm,

5 una tercera señal en el intervalo de 1.0 a -7.0 ppm, preferiblemente con un pico en el intervalo de -2.4 a -3.4 ppm, preferiblemente de -2.7 a -3.1 ppm,

una cuarta señal en el intervalo de -7.0 a -16.0 ppm,

10 en el que la relación de la integral del intervalo de la tercera señal con respecto a la integral del intervalo de la segunda señal está preferiblemente dentro de un intervalo de 1.00 a 1.15, más preferiblemente de 1.05 a 1.15, más preferiblemente de 1.10 a 1.15.

15 28. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 27, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 12.0 a 16.0% en peso, preferiblemente de 12.0 a 15.0% en peso, más preferiblemente de 12.0 a 14.0% en peso.

20 29. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 28, que tiene una superficie específica BET en el intervalo de 400 a 500 m²/g, preferiblemente de 410 a 490 m²/g, más preferiblemente de 420 a 480 m²/g, de acuerdo con se determina de acuerdo con DIN 66131.

30. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 29, en el que el espectro infrarrojo del material zeolítico comprende una banda en 3748 +/- 20 cm⁻¹, una banda en 3719 +/- 20 cm⁻¹, una banda a 3689 +/- 20 cm⁻¹, una banda a 3623 +/- 20 cm⁻¹, una banda a 3601 +/- 20 cm⁻¹ y una banda a 3536 +/- 20 cm⁻¹.

25 31. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 22 a 30, caracterizado por un espectro de XRD que comprende picos en ángulos de difracción de 2 theta de (7.2 ± 0.1)°, (14.5 ± 0.1)°, (22.1 ± 0.1)°, (22.7 ± 0.1)°, (23.0 ± 0.1)°, (24.0 ± 0.1)°, (25.3 ± 0.1)°, (26.3 ± 0.1)°, (27.3 ± 0.1)°, (28.1 ± 0.1)°.

30 32. El material zeolítico de la realización 31, caracterizado por un espectro de XRD que además comprende picos en ángulos de difracción de 2 theta de (7.0 ± 0.1)°, (8.1 ± 0.1)°, (10.1 ± 0.1)°, (14.3 ± 0.1)°, (20.4 ± 0.1)°, (21.9 ± 0.1)°, (28.9 ± 0.1)°, (33.8 ± 0.1)°, (47.0 ± 0.1)°, (65.4 ± 0.1)°, (66.4 ± 0.1)°.

35 33. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 20 a 32, que tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.1 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

40 34. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 20 a 33, que tiene un contenido de titanio, calculado como titanio elemental, en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.1 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

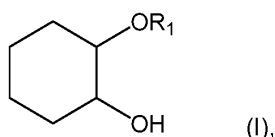
45 35. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 20 a 34, que tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, en el intervalo de 1,2 a 1.5% en peso y un contenido de titanio, calculado como titanio elemental, en el intervalo de 1.2 a 1.5% en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

50 36. El material zeolítico de cualquiera de las realizaciones 20 a 35, comprendido en un molde, dicho molde opcionalmente contiene adicionalmente al menos un aglutinante.

55 37. Un molde, que comprende el material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 20 a 35 y opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

60 38. El uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 20 a 36 o un molde de acuerdo con la realización 37 como catalizador o componente catalítico, preferiblemente en una reacción de oxidación, más preferiblemente en una reacción de oxidación orgánica, más preferiblemente en una reacción de oxidación orgánica en donde el peróxido de hidrógeno, empleado como tal o formándose in situ, se usa como agente de oxidación, más preferiblemente en una reacción de oxidación orgánica en la que el peróxido de hidrógeno, empleado como tal o formándose in situ, se usa como agente de oxidación preferiblemente para la oxidación de un alqueno, más preferiblemente un cicloalqueno, más preferiblemente ciclohexeno.

65 39. El uso de la realización 38, en el que el material zeolítico o el molde se usa como catalizador en un proceso para preparar un compuesto de fórmula (I)



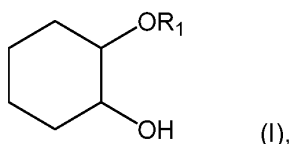
en el que R₁ es un residuo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, cuyo proceso comprende las etapas de

(i) proporcionar una mezcla líquida que contiene ciclohexeno, un alcohol R₁OH, peróxido de hidrógeno y opcionalmente un disolvente;

(ii) convertir el ciclohexeno con el peróxido de hidrógeno y el alcohol R₁OH en la mezcla proporcionada de acuerdo con (i) en presencia del material zeolítico o el molde, obteniendo una mezcla que contiene el compuesto de fórmula (I).

40. Uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 20 a 36 o un molde de acuerdo con la realización 37 como catalizador al menos bifuncional, más preferiblemente como catalizador de epoxidación y apertura de anillo o como catalizador de epoxidación y eterificación o como apertura de anillo y un catalizador de eterificación, más preferiblemente como un catalizador trifuncional, más preferiblemente como un catalizador de epoxidación y de apertura de anillo y eterificación.

41. El uso de la reivindicación 40 en un proceso para preparar un compuesto de fórmula (I)

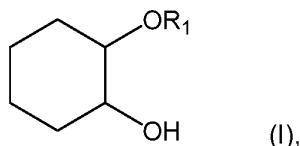


en el que R₁ es un residuo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, cuyo proceso comprende las etapas de

(i) proporcionar una mezcla líquida que contiene ciclohexeno, un alcohol R₁OH, peróxido de hidrógeno y opcionalmente un disolvente;

(ii) convertir el ciclohexeno con el peróxido de hidrógeno y el alcohol R₁OH en la mezcla proporcionada de acuerdo con (i) en presencia del material zeolítico o el molde, obteniendo una mezcla que contiene el compuesto de fórmula (I).

42. Un proceso para preparar un compuesto de fórmula (I)



en el que R₁ es un residuo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, cuyo proceso comprende las etapas de

(i) proporcionar una mezcla líquida que contiene ciclohexeno, un alcohol R₁OH, peróxido de hidrógeno y opcionalmente un disolvente;

(ii) convertir el ciclohexeno con el peróxido de hidrógeno y el alcohol R₁OH en la mezcla proporcionada de acuerdo con (i) en presencia del material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 20 a 36 o un molde de acuerdo con la realización 37 como catalizador, obteniendo una mezcla que contiene el compuesto de fórmula (I).

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

EJEMPLOS

Se emplearon los siguientes materiales de partida:

- Piperidina; de Sigma-Aldrich
- Ácido bórico; de Bernd Kraft GmbH
- Ortotitanato de tetrabutilo; de Alfa Aesar
- Sílice pirógena CAB-O-SIL® M7D y CAB-O-SIL® M5, de Cabot Corporation

Ejemplo de referencia 1: Determinación de los espectros de RMN de estado sólido ^{11}B

Se realizaron experimentos de RMN en estado sólido ^{11}B utilizando un espectrómetro Bruker Avance III con una frecuencia de Larmor de 400 MHz ^1H (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se almacenaron a 63% de humedad relativa a temperatura ambiente antes de empaquetarlas en rotores de ZrO_2 de 4 mm. Las mediciones se realizaron en Magic Angle Spinning a 10 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de ^{11}B se obtuvieron utilizando una excitación por impulso de 15° ^{11}B pulso de excitación de amplitud de pulso de 1 microsegundo (μs), una frecuencia portadora ^{11}B correspondiente a -4 ppm en el espectro referido y un retardo de reciclado de barrido de 1 s. La señal se adquirió durante 10 ms y se acumuló con 5000 exploraciones. Los espectros se procesaron utilizando Bruker Topspin con ensanchamiento de la línea exponencial de 30 Hz, ajuste de fase, y corrección de valor de referencia en todo el ancho del espectro. Los espectros fueron referenciados indirectamente a 1% de TMS en CDCl_3 en la escala de cambio químico unificada, de acuerdo con IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 1, pp. 59) usando glicina con un pico carbonilo a 175.67 ppm como estándar secundario.

Ejemplo de referencia 2: Determinación de los espectros de RMN de estado sólido ^{29}Si

Se realizaron experimentos con RMN en estado sólido ^{29}Si utilizando un espectrómetro Bruker Avance III con una frecuencia de Larmor de 400 MHz ^1H (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se almacenaron a 63% de humedad relativa a temperatura ambiente antes de empaquetarlas en rotores de ZrO_2 de 4 mm. Las mediciones se realizaron en un Magic Angle Spinning 10 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de ^{29}Si se obtuvieron utilizando ^{29}Si 90° - excitación pulso de amplitud de pulso de 5 microsegundos (μs), una frecuencia portadora de ^{29}Si correspondiente a -112 ppm en el espectro referido, y un retardo de reciclado de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 20 milisegundos (ms) en un desacoplamiento de protones de alta potencia de 63 kHz y se acumuló durante al menos 16 horas. Los espectros se procesaron utilizando Bruker Topspin con ensanchamiento de línea exponencial de 50 Hz, ajuste de fase y corrección de valor de referencia en todo el ancho del espectro. Los espectros fueron referenciados indirectamente a 1% de TMS en CDCl_3 en la escala de cambio químico unificada, de acuerdo con IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 1, pp. 59) usando glicina con un pico carbonilo a 175.67 ppm como estándar secundario.

Ejemplo de referencia 3: Determinación de absorción 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 tanda o una serie de tandas realizadas en un material de muestra que se colocó en la bandeja de microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, la humedad residual de la muestra se eliminó calentando la muestra a 100°C (rampa de calentamiento de 5 K/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°C y se mantuvo isotérmica durante la medición. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación de masa máxima 0.01% en peso). La absorción de agua por la muestra se midió como el aumento de peso sobre el de la muestra seca. Primero, como la curva de adsorción se midió aumentando la humedad relativa (RH) (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. El RH se incrementó con un paso del 10% en peso del 5% al 85% y en cada paso el sistema controló el RH y controló el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de que la muestra se expuso 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) fue monitoreado y registrado.

Ejemplo de referencia 4: Determinación de los espectros infrarrojos

Las mediciones de FT-IR (infrarrojo de Fourier transformado) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. El material en polvo se presionó en un gránulo autoportante sin el uso de ningún aditivo. El sedimento se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra se trató previamente a alto vacío (10^{-5} mbar) durante 3 horas a 300°C . Los espectros se recolectaron después de enfriar la celda a 50°C . Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 800 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros obtenidos se representan en una gráfica que tiene en el eje x el número de onda (cm^{-1}) y en el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias, u.a.). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre estos picos, se realizó una corrección de valor de referencia. Los cambios en la región 3000 - 3900 cm^{-1} se analizaron y para comparar múltiples muestras, como referencia se tomó la banda a $1880 \pm 5\text{ cm}^{-1}$.

Ejemplo de referencia 5: Determinación de los espectros de XRD

Los espectros XRD se realizaron con un D8 Advance Serie 2 de Bruker/AXS con un cambiador de muestras múltiples.

Ejemplo 1: Preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio de acuerdo con la invención

A 841.82 g de agua desionizada en un vaso de precipitados, se añadió piperidina (200 g) y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se añadió ácido bórico (203.8 g) a la mezcla y se disolvió durante 20 minutos, y luego se añadió una solución de ortotitanato de tetrabutilo (17.75 g) disuelto en piperidina (99.24 g) con

agitación a una velocidad de agitación de 70 rpm, y La mezcla resultante se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Se añadió dióxido de silicio pirógeno (Cab-O-Sil M7D, 147.9 g) a la mezcla con agitación, y la mezcla resultante se agitó durante 90 minutos a temperatura ambiente. La mezcla tenía un pH de 11.3.

5 La mezcla se cargó en un autoclave de 2.5 l, y se calentó lentamente de forma continua a 170 °C durante 10 horas, y luego se mantuvo a esta temperatura durante 160 h bajo agitación a una velocidad de agitación de 100 r.p.m. La presión durante la reacción estuvo dentro de un intervalo de 8.3 a 9 bar. La suspensión obtenida tuvo un pH de 11.2. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados tuvieron un pH inferior a 10. La torta del filtro se secó en un horno de secado a 120 °C durante 48 h, se calentó a una velocidad de calentamiento de 2 K/min hasta una temperatura de 650 °C y se calcinó a 650 °C durante 10 h en atmósfera de aire.

10 Se obtuvo un polvo incoloro (101.3 g). El polvo tenía un contenido de boro de 1.3% en peso, calculado como boro elemental, un contenido de titanio de 1.3% en peso, calculado como titanio elemental, y un contenido de silicio de 40% en peso, calculado como titanio elemental. El contenido total de carbono orgánico (TOC) fue de 0.1% en peso.

15 El espectro de RMN en estado sólido de ¹¹B del material zeolítico se muestra en la figura 1, el espectro de RMN de estado sólido de ²⁹Si en la figura 5. El espectro FT-IR del material zeolítico se muestra en la figura 9, el espectro de XRD en la figura 10. Además, el espectro XRD exhibe las siguientes características:

Ángulo	Valor d	Intensidad	Intensidad
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
7.013	12.59532	274	20.3
7.238	12.20307	468	34.7
8.058	10.96352	326	24.2
10.137	8.71933	362	26.9
13.007	6.80071	134	10
14.278	6.19805	313	23.2
14.476	6.11373	408	30.3
14.924	5.93142	209	15.5
16.143	5.48597	249	18.5
18.048	4.91111	119	8.8
19.22	4.61418	192	14.3
20.448	4.33988	313	23.3
21.418	4.14544	239	17.8
21.857	4.06307	403	29.9
22.142	4.01139	424	31.5
22.687	3.91637	413	30.7
22.974	3.8681	747	55.5
23.97	3.70954	539	40
25.277	3.5206	446	33.1
26.321	3.38327	1346	100
27.289	3.26537	498	37

ES 2 727 604 T3

28.094	3.17361	511	37.9
28.947	3.08203	357	26.5
30.059	2.97051	210	15.6
32.004	2.79431	217	16.1
32.669	2.73889	229	17
33.757	2.65307	319	23.7
34.829	2.57383	233	17.3
36.837	2.43798	209	15.5
37.535	2.39427	197	14.6
38.316	2.34724	240	17.8
41.141	2.19233	204	15.2
41.982	2.15035	205	15.2
43.358	2.08522	213	15.8
45.169	2.00577	255	19
46.654	1.94533	266	19.8
46.968	1.93304	284	21.1
48.908	1.86079	255	19
49.494	1.84015	259	19.2
49.992	1.82295	232	17.2
51.38	1.77694	246	18.3
52.019	1.75659	255	18.9
53.699	1.70552	240	17.8
54.686	1.67707	230	17.1
57.016	1.61393	233	17.3
57.764	1.5948	225	16.7
58.87	1.56745	240	17.8
60.68	1.52495	248	18.4
62.067	1.49415	261	19.4
63.043	1.47336	262	19.5
65.449	1.42489	286	21.2
66.425	1.40631	348	25.9

Ejemplo comparativo 1: Preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, basado en Wu et al.

- 5 La preparación se llevó a cabo de manera análoga a P. Wu et al. Sin embargo, para permitir una comparación entre el material obtenido respectivamente con el material de acuerdo con la presente invención, el proceso de acuerdo con

Wu et al. Se modificó en que la etapa de tratamiento con ácido no se llevó a cabo. Esta es la única posibilidad de que, con respecto a los materiales finalmente obtenidos, las características puedan compararse sobre una base razonable ya que solo si la etapa de tratamiento con ácido y, por lo tanto, la etapa de eliminación del boro no se lleva a cabo, el material calcinado resultante se prepara de manera análoga a Wu et al. todavía contiene boro.

5 A 841.22 g de agua desionizada en un vaso de precipitados, se añadió piperidina (299.24 g) y la mezcla resultante se revolvió durante 5 minutos a temperatura ambiente. La solución acuosa de piperidina se dividió en dos partes iguales. A la primera parte de la solución acuosa de piperidina, se añadió ácido bórico (203.80 g) revolviendo a una velocidad de agitación de 70 rpm, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente, y luego, dióxido de silicio pirógeno (Cab Se añadió O-Sil® M7D, 73.95 g) a la mezcla revolviendo, y la mezcla resultante se revolvió durante 1 hora a temperatura ambiente. A la segunda parte de la solución acuosa de piperidina, se añadió ortotitanato de tetrabutilo (17.75 g) revolviendo, y la mezcla resultante se revolvió durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego, dióxido de silicio pirógeno (Cab-O-Sil® M7D, 73.95 g) se añadió a la mezcla revolviendo y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Las mezclas preparadas a partir de la primera y la segunda parte de la solución acuosa de piperidina se combinaron y se agitaron a temperatura ambiente durante 1.5 h a temperatura ambiente. La mezcla resultante tenía un pH de 11.1.

La mezcla se cargó en un autoclave de 2.5 l, y se mantuvo a una temperatura de 130 °C durante 24 h, luego a 150 °C durante 24 h y luego a 170 °C durante 120 h, mientras se revolvió a una velocidad de agitación 100 rpm. La presión durante la reacción estuvo dentro de un rango de 8 a 9 bar. La suspensión obtenida tenía un pH de aproximadamente 11.1. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados tuvieron un pH inferior a 10. La torta del filtro se secó en un horno de secado a 50 °C durante 24 h y posteriormente, la torta del filtro se calentó a una velocidad de calentamiento de 2 K/min a una temperatura de 530 °C y se calcinó a 530 °C durante 10 h en atmósfera de aire. Se obtuvo un polvo incoloro (111.5 g). El polvo tenía un contenido de boro de 1.3% en peso, calculado como boro elemental, un contenido de titanio de 1.6% en peso, calculado como titanio elemental, y un contenido de silicio 42.0% en peso, calculado como titanio elemental. El contenido total de carbono orgánico (TOC) fue inferior al 0.1% en peso.

El espectro de RMN en estado sólido de ¹¹B del material zeolítico se muestra en la figura 2, el espectro de RMN de estado sólido de ²⁹Si en la figura 6. Además, el espectro XRD exhibe las siguientes características:

Ángulo	Valor d	Intensidad	Intensidad
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
7.013	12.59532	274	20.3
7.238	12.20307	468	34.7
8.058	10.96352	326	24.2
10.137	8.71933	362	26.9
13.007	6.80071	134	10
14.278	6.19805	313	23.2
14.476	6.11373	408	30.3
14.924	5.93142	209	15.5
16.143	5.48597	249	18.5
18.048	4.91111	119	8.8
19.22	4.61418	192	14.3
20.448	4.33988	313	23.3
21.418	4.14544	239	17.8
21.857	4.06307	403	29.9
22.142	4.01139	424	31.5

ES 2 727 604 T3

22.687	3.91637	413	30.7
22.974	3.8681	747	55.5
23.97	3.70954	539	40
25.277	3.5206	446	33.1
26.321	3.38327	1346	100
27.289	3.26537	498	37
28.094	3.17361	511	37.9
28.947	3.08203	357	26.5
30.059	2.97051	210	15.6
32.004	2.79431	217	16.1
32.669	2.73889	229	17
33.757	2.65307	319	23.7
34.829	2.57383	233	17.3
36.837	2.43798	209	15.5
37.535	2.39427	197	14.6
38.316	2.34724	240	17.8
41.141	2.19233	204	15.2
41.982	2.15035	205	15.2
43.358	2.08522	213	15.8
45.169	2.00577	255	19
46.654	1.94533	266	19.8
46.968	1.93304	284	21.1
48.908	1.86079	255	19
49.494	1.84015	259	19.2
49.992	1.82295	232	17.2
51.38	1.77694	246	18.3
52.019	1.75659	255	18.9
53.699	1.70552	240	17.8
54.686	1.67707	230	17.1
57.016	1.61393	233	17.3
57.764	1.5948	225	16.7
58.87	1.56745	240	17.8
60.68	1.52495	248	18.4
62.067	1.49415	261	19.4

63.043	1.47336	262	19.5
65.449	1.42489	286	21.2
66.425	1.40631	348	25.9

Ejemplo comparativo 2: Preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, basado en el documento US 2011190517 A1

5 La preparación se llevó a cabo de manera análoga a la receta del documento US 2011190517 A1, en el ejemplo 1, catalizador 1A. Sin embargo, para permitir una comparación entre el material obtenido respectivamente con el material de acuerdo con la presente invención, el proceso de acuerdo con Wu et al. Se modificó en que la etapa de tratamiento con ácido no se llevó a cabo. Esta es la única posibilidad de que, con respecto a los materiales finalmente obtenidos, las características puedan compararse sobre una base razonable ya que solo si la etapa de tratamiento con ácido y, por lo tanto, la etapa de eliminación del boro no se lleva a cabo, el material calcinado resultante se prepara. de manera análoga a la US 2011190517 A1 todavía contiene boro.

15 A 835.83 g de agua desionizada en un vaso de precipitados, se añadió piperidina (324 g) y la mezcla resultante se revolvió durante 5 minutos a temperatura ambiente. La solución acuosa de piperidina se dividió en dos porciones iguales. A la primera porción de la solución acuosa de piperidina, se añadió ácido bórico (195.36 g) revolviendo, y la mezcla resultante se revolvió a una velocidad de agitación de 70 r.p.m. durante 30 minutos a temperatura ambiente, y luego se añadió a la mezcla dióxido de silicio (Cab-O-Sil® M5, 73.95 g) revolviendo, y la mezcla resultante se revolvió durante 1.5 horas a temperatura ambiente. A la segunda porción de la solución acuosa de piperidina, se añadió ortotitanato de tetrabutilo (21.09 g) revolviendo, y la mezcla resultante se revolvió durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego, dióxido de silicio fumado (Cab-O-Sil M5®, 73.95 g) se añadió a la mezcla revolviendo y la mezcla resultante se revolvió durante 1.5 h a temperatura ambiente. Las mezclas preparadas a partir de la primera y la segunda parte de la solución acuosa de piperidina se combinaron y se revolviaron a temperatura ambiente durante 1.5 h. La mezcla resultante tenía un pH de 11.3.

25 La mezcla se cargó en un autoclave de 2,5 l, y se mantuvo a una temperatura de 130 °C durante 24 h, luego a 150 °C durante 24 h y luego a 170 °C durante 240 h. velocidad de agitación de 100 rpm. La presión durante la reacción estuvo dentro de un intervalo de 8 a 9 bar. La suspensión obtenida tuvo un pH de 11.4. La suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados tuvieron un pH inferior a 10. La torta de filtro se secó en un horno de secado a 50 °C durante 24 h y, posteriormente, la torta de filtro seca se calentó a una velocidad de calentamiento de 2 K/min hasta una temperatura de 530 °C y se calcinó a 530 °C durante 10 h en atmósfera de aire. Se obtuvo un polvo incoloro (133 g). El polvo tenía un contenido de boro de 1.6% en peso, calculado como boro elemental, un contenido de titanio de 1.4% en peso, calculado como titanio elemental, y un contenido de silicio de 44% en peso, calculado como titanio elemental. El contenido total de carbono orgánico (TOC) fue inferior al 0.1% en peso.

35 El espectro de RMN en estado sólido de ¹¹B del material zeolítico se muestra en la figura 3, el espectro de RMN de estado sólido de ²⁹Si en la figura 7. Además, el espectro XRD exhibe las siguientes características:

Ángulo	Valor d	Intensidad	Intensidad
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
7.013	12.59532	274	20.3
7.238	12.20307	468	34.7
8.058	10.96352	326	24.2
10.137	8.71933	362	26.9
13.007	6.80071	134	10
14.278	6.19805	313	23.2
14.476	6.11373	408	30.3
14.924	5.93142	209	15.5

ES 2 727 604 T3

16.143	5.48597	249	18.5
18.048	4.91111	119	8.8
19.22	4.61418	192	14.3
20.448	4.33988	313	23.3
21.418	4.14544	239	17.8
21.857	4.06307	403	29.9
22.142	4.01139	424	31.5
22.687	3.91637	413	30.7
22.974	3.8681	747	55.5
23.97	3.70954	539	40
25.277	3.5206	446	33.1
26.321	3.38327	1346	100
27.289	3.26537	498	37
28.094	3.17361	511	37.9
28.947	3.08203	357	26.5
30.059	2.97051	210	15.6
32.004	2.79431	217	16.1
32.669	2.73889	229	17
33.757	2.65307	319	23.7
34.829	2.57383	233	17.3
36.837	2.43798	209	15.5
37.535	2.39427	197	14.6
38.316	2.34724	240	17.8
41.141	2.19233	204	15.2
41.982	2.15035	205	15.2
43.358	2.08522	213	15.8
45.169	2.00577	255	19
46.654	1.94533	266	19.8
46.968	1.93304	284	21.1
48.908	1.86079	255	19
49.494	1.84015	259	19.2
49.992	1.82295	232	17.2
51.38	1.77694	246	18.3
52.019	1.75659	255	18.9

53.699	1.70552	240	17.8
54.686	1.67707	230	17.1
57.016	1.61393	233	17.3
57.764	1.5948	225	16.7
58.87	1.56745	240	17.8
60.68	1.52495	248	18.4
62.067	1.49415	261	19.4
63.043	1.47336	262	19.5
65.449	1.42489	286	21.2
66.425	1.40631	348	25.9

Ejemplo comparativo 3: Preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, basado en el documento WO 2012/046881 A1

- 5 La preparación se llevó a cabo de manera análoga a la receta del documento WO 2012/046881 A1. Sin embargo, para permitir una comparación entre el material obtenido respectivamente con el material de acuerdo con la presente invención, el proceso de acuerdo con Wu et al. Se modificó en que la etapa de tratamiento con ácido no se llevó a cabo. Esta es la única posibilidad de que, con respecto a los materiales finalmente obtenidos, las características puedan compararse sobre una base razonable ya que solo si la etapa de tratamiento con ácido y, por lo tanto, la etapa de eliminación del boro no se lleva a cabo, el material calcinado resultante se prepara análogamente al documento WO 2012/046881 A1 todavía contiene boro.

15 En un recipiente, se disolvieron 323.64 g de piperidina en 864.32 g de agua desionizada (DI). Posteriormente, se añadió tetrabutiltortitanato (40.32 g) con agitación, y posteriormente, se añadió ácido bórico (203.4 g) con agitación adicional. Finalmente, se añadió dióxido de silicio ahumado (Cab-O-Sil M5®, 40.32 g) a la mezcla. La mezcla así obtenida se agitó durante 1.5 h a temperatura ambiente.

20 La mezcla resultante se transfirió a un autoclave y se calentó a 160 °C en 8 h. La mezcla así calentada se mantuvo a 160 °C durante 120 h. La suspensión resultante tenía un pH de 11.1. El material zeolítico se separó por filtración (filtro de succión), se lavó con agua DI hasta que el pH del filtrado fue inferior a 10. La torta de filtro se secó en un horno de secado a 50 °C durante 24 h y, posteriormente, la torta de filtro seca se calentó a una velocidad de calentamiento de 2 K/min hasta una temperatura de 530 °C y se calcinó a 530 °C. Durante 10 h en atmósfera de aire. Se obtuvo un polvo incoloro (170 g). El polvo tenía un contenido de boro de 2.0% en peso, calculado como boro elemental, un contenido de titanio de 2.8% en peso, calculado como titanio elemental, y un contenido de silicio 42% en peso, calculado como titanio elemental. El contenido total de carbono orgánico (TOC) fue de 0.1% en peso.

25 El espectro de RMN en estado sólido de ¹¹B del material zeolítico se muestra en la figura 4, el espectro de RMN de estado sólido de ²⁹Si en la figura 8. Además, el espectro XRD exhibe las siguientes características:

Ángulo	Valor d	Intensidad	Intensidad
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
7.013	12.59532	274	20.3
7.238	12.20307	468	34.7
8.058	10.96352	326	24.2
10.137	8.71933	362	26.9
13.007	6.80071	134	10
14.278	6.19805	313	23.2

ES 2 727 604 T3

14.476	6.11373	408	30.3
14.924	5.93142	209	15.5
16.143	5.48597	249	18.5
18.048	4.91111	119	8.8
19.22	4.61418	192	14.3
20.448	4.33988	313	23.3
21.418	4.14544	239	17.8
21.857	4.06307	403	29.9
22.142	4.01139	424	31.5
22.687	3.91637	413	30.7
22.974	3.8681	747	55.5
23.97	3.70954	539	40
25.277	3.5206	446	33.1
26.321	3.38327	1346	100
27.289	3.26537	498	37
28.094	3.17361	511	37.9
28.947	3.08203	357	26.5
30.059	2.97051	210	15.6
32.004	2.79431	217	16.1
32.669	2.73889	229	17
33.757	2.65307	319	23.7
34.829	2.57383	233	17.3
36.837	2.43798	209	15.5
37.535	2.39427	197	14.6
38.316	2.34724	240	17.8
41.141	2.19233	204	15.2
41.982	2.15035	205	15.2
43.358	2.08522	213	15.8
45.169	2.00577	255	19
46.654	1.94533	266	19.8
46.968	1.93304	284	21.1
48.908	1.86079	255	19
49.494	1.84015	259	19.2
49.992	1.82295	232	17.2

51.38	1.77694	246	18.3
52.019	1.75659	255	18.9
53.699	1.70552	240	17.8
54.686	1.67707	230	17.1
57.016	1.61393	233	17.3
57.764	1.5948	225	16.7
58.87	1.56745	240	17.8
60.68	1.52495	248	18.4
62.067	1.49415	261	19.4
63.043	1.47336	262	19.5
65.449	1.42489	286	21.2
66.425	1.40631	348	25.9

Ejemplo 2: Comparación de los espectros de RMN ¹¹B y ²⁹Si de los materiales zeolíticos

5 Una comparación de los espectros de RMN en estado sólido ¹¹B de los materiales zeolíticos de acuerdo con el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 muestra que el material zeolítico de acuerdo con la invención tiene la relación más alta de la integral del intervalo de la tercera señal relativa a la integral del intervalo de la segunda señal, como se muestra en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

10

Comparación de las integrales de las señales					
Catalizador obtenido de	Señal integral 1	Señal integral 2	Señal integral 3	Señal integral 4	relación integral 3/integral 2
Ejemplo 1	0.1755	0.3685	0.4209	0.0352	1.14
Ejemplo 1 Comp.	0.0928	0.4783	0.2772	0.0517	0.79
Ejemplo 2 Comp.	0.1079	0.3685	0.4209	0.0352	0.96
Ejemplo 3 Comp.	0.1852	0.4825	0.2951	0.0371	0.61

15 Una comparación de los espectros de RMN en estado sólido de ²⁹Si de los materiales zeolíticos de acuerdo con el Ejemplo 1 y los Ejemplos 1, 2 y 3 comparativos muestra que el material zeolítico de acuerdo con la invención tiene la relación más alta de la integral del intervalo de la primera señal relativa con la integral del intervalo de la tercera señal, como se muestra en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Comparación de las integrales de las señales				
Catalizador obtenido de	Señal integral 1	Señal integral 2	Señal integral 3	Relación integral 1/integral 3
Ejemplo 1	0.187	0.6005	0.2125	0.88

Ejemplo 1 Comp.	0.1157	0.5806	0.3037	0.38
Ejemplo 2 Comp.	0.1241	0.6133	0.2626	0.47
Ejemplo 3 Comp.	0.1316	0.6181	0.2503	0.53

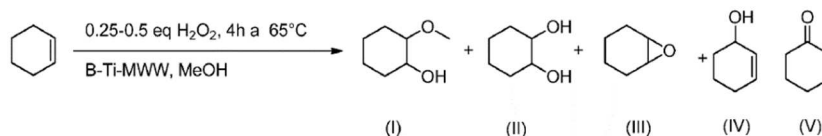
Ejemplo 3: Prueba de los materiales zeolíticos como material catalítico

5 Los materiales zeolíticos obtenidos en el Ejemplo 1, el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 2 se emplearon como catalizadores en una reacción de oxidación, específicamente en la reacción del ciclohexeno con peróxido de hidrógeno para dar 2-metoxiciclohexanol.

10 En un recipiente de reacción, se mezclaron 1 g del material zeolítico respectivo con 3.92 g de ciclohexeno en 20 ml de metanol. A la mezcla resultante, se agregaron 1 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 50% en peso. La mezcla se calentó durante 4 h a 65 °C revolviendo.

15 Después de la eliminación del catalizador por medio de filtración, y después de pesar el filtrado obtenido de este modo, se tomó una muestra del filtrado. A partir de esta muestra, se midió el contenido de peróxido de hidrógeno por medio de cerimetría, para determinar la tasa de conversión de peróxido de hidrógeno.

20 Al filtrado restante, se agregó sulfito de sodio para descomponer el peróxido de hidrógeno restante, y se tomó una muestra de este filtrado para el análisis de cromatografía de gases para determinar las cantidades molares de los compuestos de fórmulas (I) a (V) formados de acuerdo con el esquema de reacción a continuación. A partir de las cantidades molares, la selectividad se calculó como la cantidad molar del 2-metoxiciclohexanol (compuesto de fórmula (I)) en relación con la cantidad molar total de todos los compuestos de fórmulas (I) a (V). La abreviatura "B-Ti-MWW" significa el material zeolítico empleado respectivamente.



25 Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Resultados Experimentales del Ejemplo 1 y Ejemplos 1, 2, y 3 Comparativos		
Catalizador obtenido de	Índice de conversión H ₂ O ₂ /%	Selectividad/%
Ejemplo 1	67	84
Ejemplo 1 Comp.	27	79
Ejemplo 2 Comp.	31	71
Ejemplo 3 Comp.	45	73

30 Estos resultados muestran claramente que el material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 proporciona una selectividad significativamente mejorada y, al mismo tiempo, una tasa de conversión más alta en comparación con el material zeolítico preparado de acuerdo con los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3.

35 Resúmen de los ejemplos

40 Como se muestra aquí anteriormente, aunque el proceso de la técnica anterior tuvo que modificarse de acuerdo con un cierto aspecto del concepto de la presente invención y no se realizó ninguna etapa de tratamiento con ácido de acuerdo con los Ejemplos Comparativos 1 y 2 para permitir la preparación de un material zeolítico calcinado que comprende titanio y boro, y no solo titanio, los materiales de acuerdo con la técnica anterior difieren significativamente del material de la invención; en particular, se hace referencia a la comparación de los materiales zeolíticos con respecto a sus espectros de RMN en estado sólido de ¹¹B y ²⁹Si en el Ejemplo 2 anterior y, además, al ensayo de los materiales zeolíticos como materiales catalíticos de acuerdo con Ejemplo 3 arriba.

Breve descripción de las figuras.

- 5 La figura 1 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{11}B del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{11}B (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^6$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en 40, 20, 0, -20. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, en 0, 1, 2, 3, 4.
- 10 La figura 2 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{11}B del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{11}B (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^6$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en 40, 20, 0, -20. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, a 0.0, 0.5, 1.0, 1.5.
- 15 La figura 3 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{11}B del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2, determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{11}B (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^6$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en 40, 20, 0, -20. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, a 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0.
- 20 La figura 4 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{11}B del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3, determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{11}B (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^6$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en 40, 20, 0, -20. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, en 0, 1, 2, 3.
- 25 La figura 5 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{29}Si del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{29}Si (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^3$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en -90, -100, -110, -120, -130. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, en 0, 20, 40, 60, 80, 100.
- 30 La figura 6 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{29}Si del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 2. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{29}Si (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^3$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en -90, -100, -110, -120, -130. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, en 0, 10, 20, 30, 40.
- 35 La figura 7 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{29}Si del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{29}Si (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^3$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en -90, -100, -110, -120, -130. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y están, de abajo hacia arriba, en 0, 20, 40.
- 40 La figura 8 muestra el espectro de RMN en estado sólido ^{29}Si del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2. En el eje x, se muestra el cambio químico de ^{29}Si (en ppm), en el eje y, la intensidad ($\times 10^3$). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en -90, -100, -110, -120, -130. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, a 0, 50, 100, 150.
- 45 La figura 9 muestra el espectro FT-IR del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4. En el eje x, se muestra el número de onda (en cm^{-1}), en el eje y, la extinción. Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en 4000, 3500, 3000, 2500, 2000, 1500. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y son, de abajo hacia arriba, a -0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18. Los números de onda en cm^{-1} dados en los picos individuales son, de izquierda a derecha, 3748, 3719, 3689, 3623, 3601, 3536, 1872.
- 50 La figura 10 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación de cobre K alfa) del material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 5. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Conteos)). Las etiquetas de marca de verificación en el eje x son, de izquierda a derecha, en 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70. Las etiquetas de marca de verificación en el eje y están, de abajo hacia arriba, en 0 y 3557.

Literatura citada

- 65 - P. Wu et al., "A novel titanosilicate with MWW structure. I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations", J. Phys. Chem. B., 2001, vol. 105, no. 15, pp 2897 a 2905

- US 20110190517 A1

- WO 2012/046881 A1

5

- WO 2010/067855 A1.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, el proceso comprende
- 5 (i) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro, una fuente de titanio y un agente de plantilla de MWW, a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa de a lo sumo 50 °C;
- 10 (ii) calentar la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) desde la temperatura de a lo sumo 50 °C hasta una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C dentro de un período de tiempo de a lo sumo 24 h;
- 15 (iii) someter la mezcla de síntesis obtenida del calentamiento de acuerdo con (ii) a condiciones de síntesis hidrotérmica bajo presión autógena en un sistema cerrado a una temperatura en el intervalo de 160 a 190 °C, obteniendo, en su licor madre, un precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio;
- (iv) separar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio de su licor madre;
- 20 (v) calcinar el precursor separado del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido de la separación de acuerdo con (iv), obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio,
- 25 en el que ni antes ni durante (iv), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) se prepara añadiendo la fuente de sílice a una mezcla acuosa que comprende la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW.
- 30 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que la mezcla acuosa que comprende la fuente de boro, la fuente de titanio y el agente de plantilla MWW se prepara agregando una mezcla que comprende una porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio a una mezcla acuosa que comprende una porción del agente de plantilla MWW y la fuente de boro, en donde preferiblemente, la mezcla que comprende una porción del agente de plantilla MWW y la fuente de titanio no contiene agua.
- 35 4. El proceso de la reivindicación 2 o 3, en el que después de agregar la fuente de sílice, la mezcla de síntesis acuosa se agita a la temperatura de a lo sumo 50 °C durante un período de tiempo en el intervalo de 45 a 180 minutos, preferiblemente de 60 a 120 min, más preferiblemente de 80 a 100 min.
- 40 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde de acuerdo con (i),
- 45 la fuente de sílice se selecciona del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal, alcóxidos de silicio y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal y una mezcla de los mismos, en donde más preferiblemente, la fuente de sílice es sílice pirógena;
- la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en ácido bórico, boratos y una mezcla de los mismos, en donde más preferiblemente, la fuente de boro es ácido bórico;
- 50 la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en alcóxidos de titanio, haluros de titanio, sales de titanio, dióxido de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en alcóxidos de titanio, haluros de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, en donde más preferiblemente, la fuente de titanio es un alcóxido de titanio, más preferiblemente tetrabutóxido de titanio;
- 55 el agente de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilénimina, ion N, N, N, N', N', N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis (N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en piperidina, hexametilénimina y una mezcla de los mismos, en el que más preferiblemente, el agente de inflación MWW es piperidina.
- 60 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i) contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.18: 1 a 5.2: 1, preferiblemente de 0.5: 1 a 3: 1;
- 65

- la fuente de titanio, calculada como titanio elemental, en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.005: 1 a 0.15: 1, preferiblemente de 0.01: 1 a 0.1: 1;
- 5 el agente de plantilla MWW en relación con la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0,4: 1 a 4,2: 1, preferiblemente de 0.6: 1 a 2: 1; El agua en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1: 1 a 30: 1, preferiblemente de 2: 1 a 25: 1.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la separación de acuerdo con (iv) comprende
- 10 (iv.1) lavar el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente con agua hasta que el pH del agua que se haya utilizado para el lavado tenga un pH inferior a 10, determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH;
- 15 (iv.2) secar el precursor lavado del material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW y que comprende boro y titanio, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 140 °C, más preferiblemente de 30 a 130 °C, preferiblemente en una atmósfera que comprende oxígeno.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que antes de (v), el precursor del material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, obtenido de (iii), no se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH, y en el que después de (v), el material zeolítico calcinado que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio no se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 6, de acuerdo con lo determinado por un electrodo de vidrio sensible al pH.
- 20 9. Un proceso para preparar un molde que comprende
- 25 (vi) conformar el material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio obtenido del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, obteniendo así un molde;
- 30 (vii) opcionalmente secar y/o calcinar el molde obtenido a partir de (vi).
10. Un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW y que comprende boro y titanio, obtenible u obtenido por un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos el 99% en peso, preferiblemente al menos el 99.9% en peso de la estructura de marco zeolítico consiste en boro, titanio, silicio, oxígeno e hidrógeno, y en el que la relación molar de boro, relativa al silicio, está en el intervalo de 0.05: 1 a 0.15: 1, y la relación molar de titanio, relativa al silicio, está en el intervalo de 0.017: 1 a 0.025: 1; en donde el material zeolítico está en su estado calcinado.
- 35 11. El material zeolítico de la reivindicación 10, que tiene un contenido de agente de plantilla MWW de a lo sumo 0,5% en peso, preferiblemente a lo sumo 0,2% en peso, más preferiblemente a lo sumo 0,1% en peso, basado en el peso total del material zeolítico. siendo determinado dicho contenido de agente de plantilla MWW como el contenido de carbono orgánico total (TOC) del material zeolítico calcinado.
- 40 12. Un molde, que comprende el material zeolítico de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 y opcionalmente al menos un aglutinante.
- 45 13. Uso de un material zeolítico de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 o el molde de acuerdo con la reivindicación 12 como catalizador, preferiblemente como catalizador para una reacción de oxidación, más preferiblemente para una reacción de oxidación en la que se emplea peróxido de hidrógeno como agente de oxidación, más preferiblemente para una oxidación de un alqueno en el que se emplea peróxido de hidrógeno como agente de oxidación, más preferiblemente para una oxidación de un alqueno cíclico en el que se emplea peróxido de hidrógeno como agente de oxidación.
- 50 14. Uso de un material zeolítico de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 o el molde de acuerdo con la reivindicación 12 como un catalizador al menos bifuncional, más preferiblemente como un catalizador de epoxidación y apertura de anillo o como un catalizador de epoxidación y eterificación o como un apertura de anillo y un catalizador de eterificación, más preferiblemente como un catalizador trifuncional, más preferiblemente como un catalizador de epoxidación y de apertura de anillo y eterificación.
- 55

Figura 1

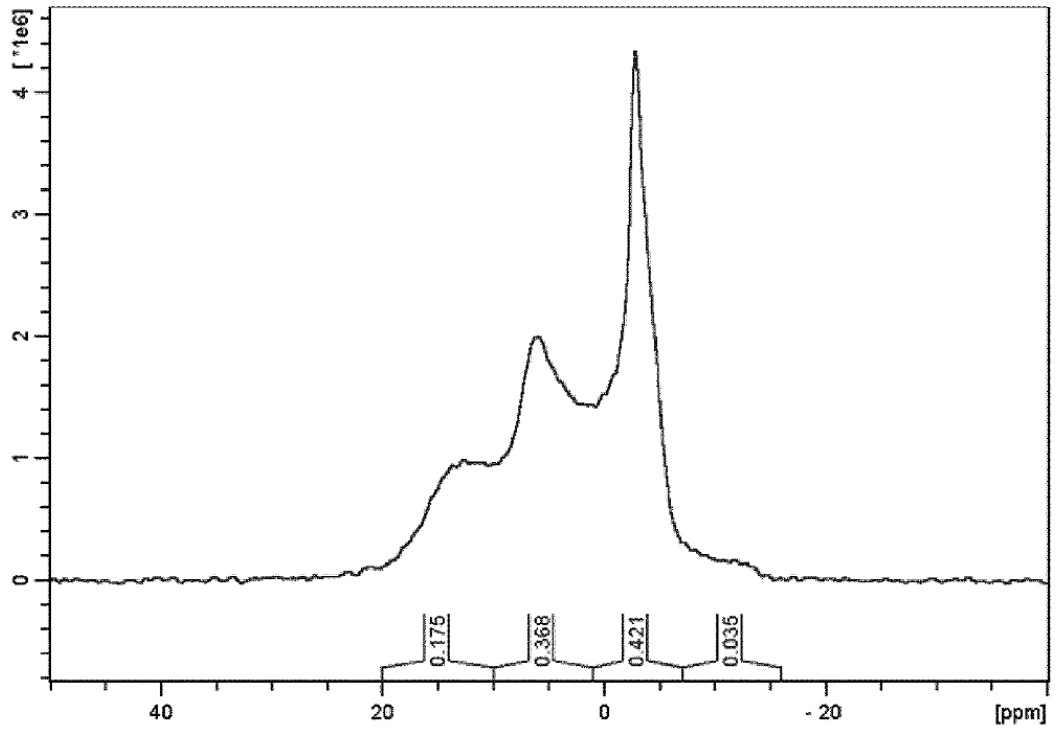


Figura 2

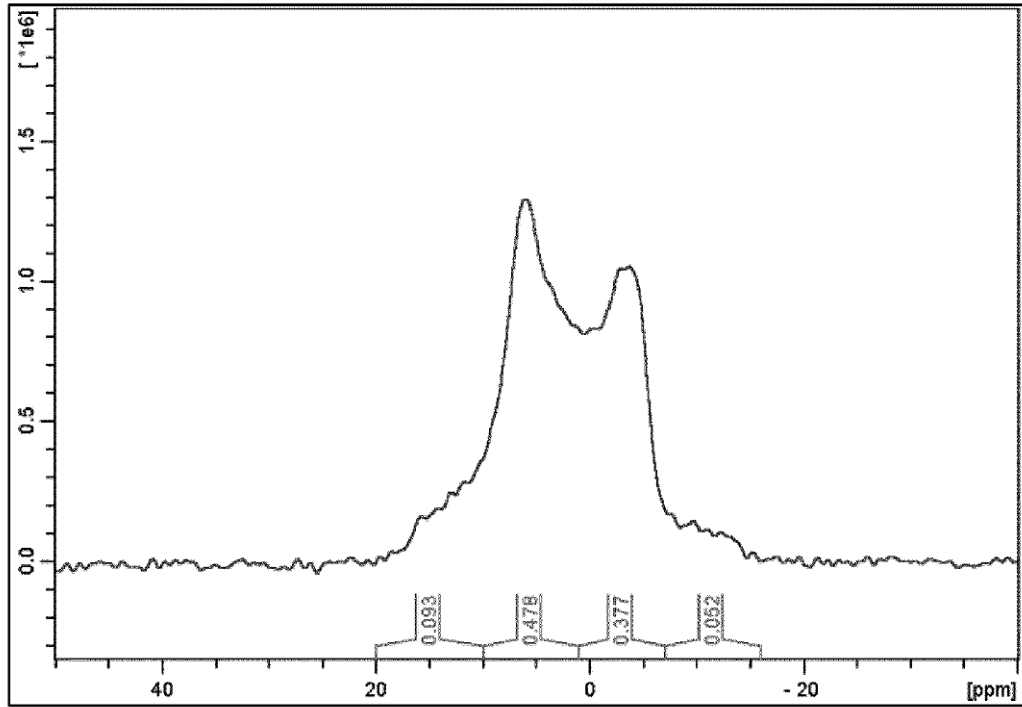


Figura 3

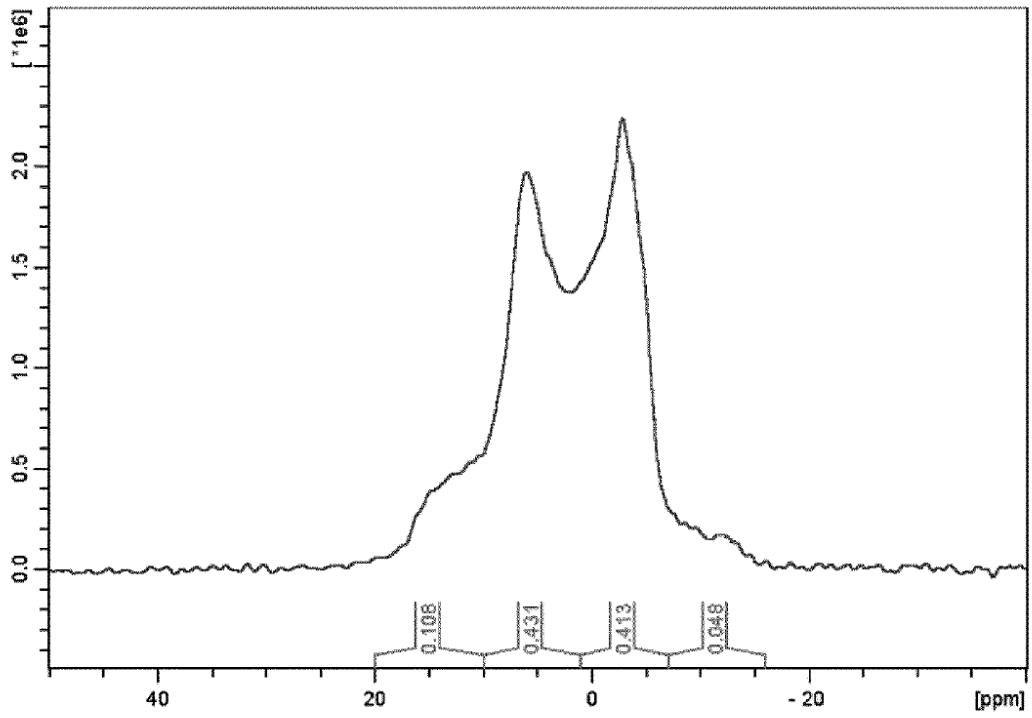


Figura 4

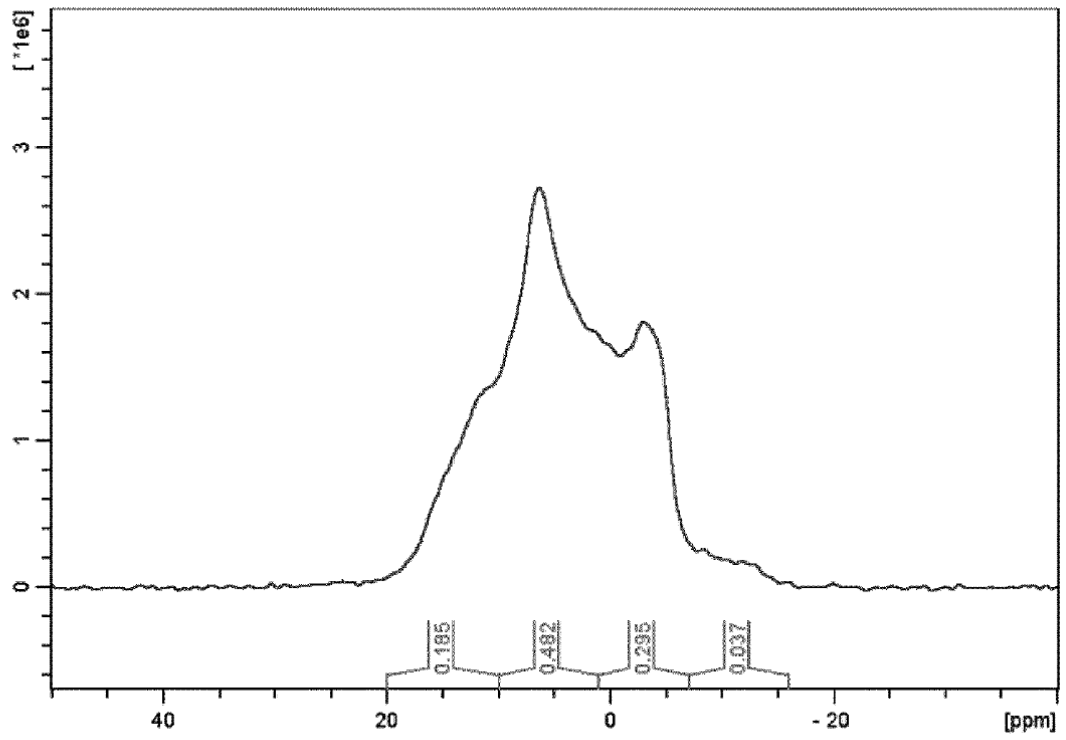


Figura 5

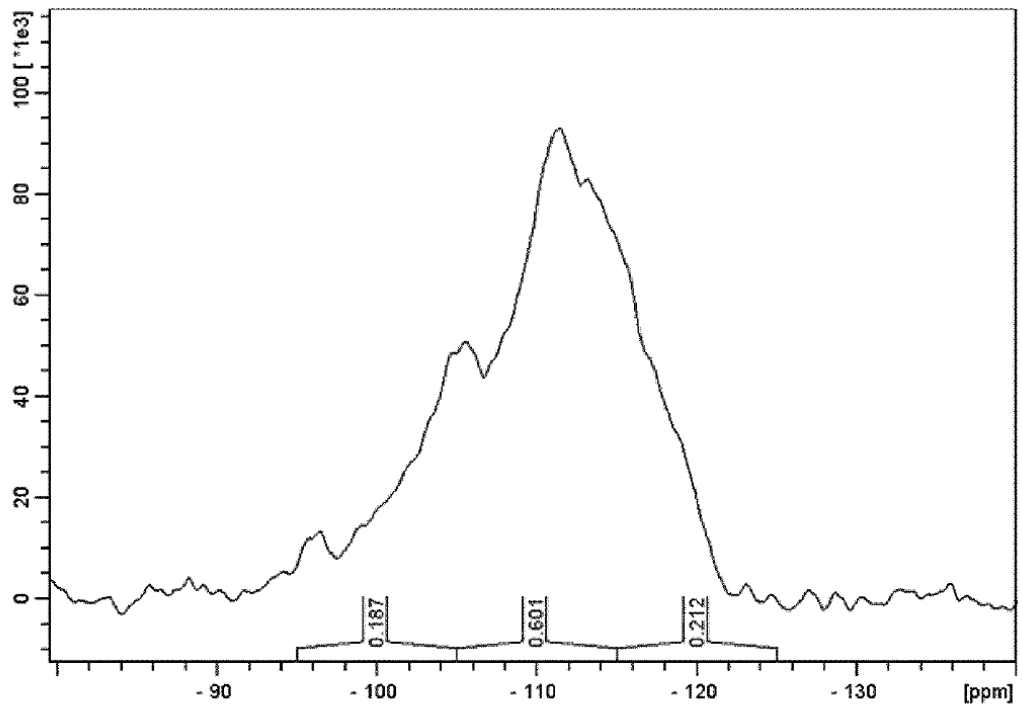


Figura 6

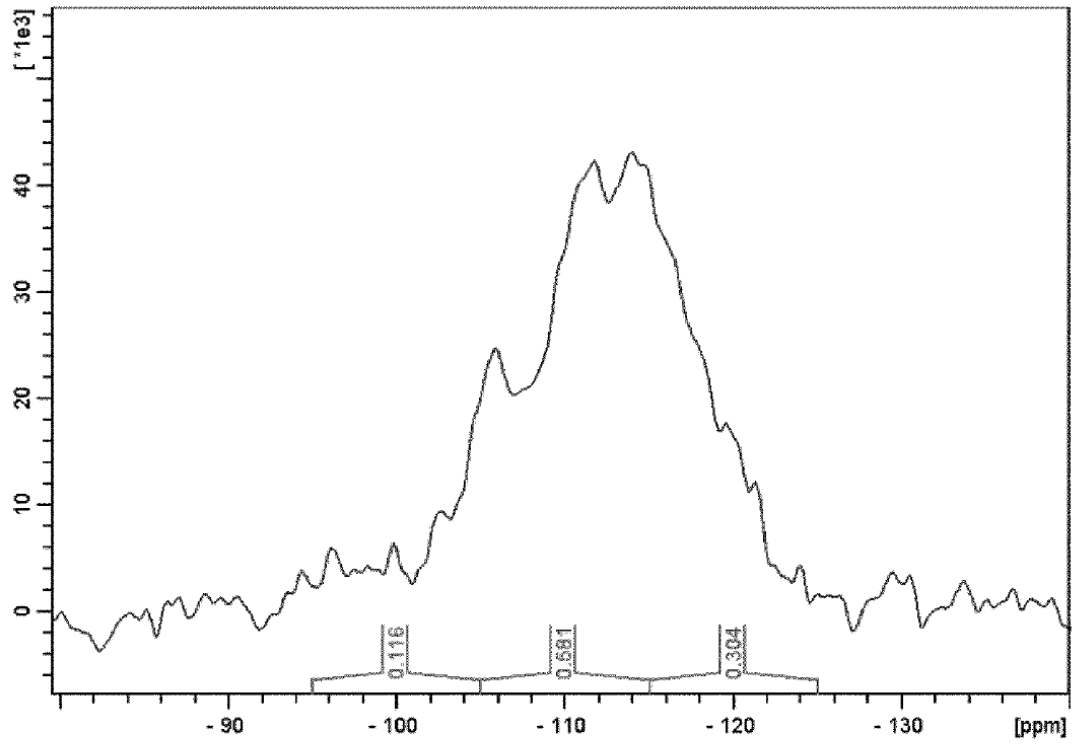


Figura 7

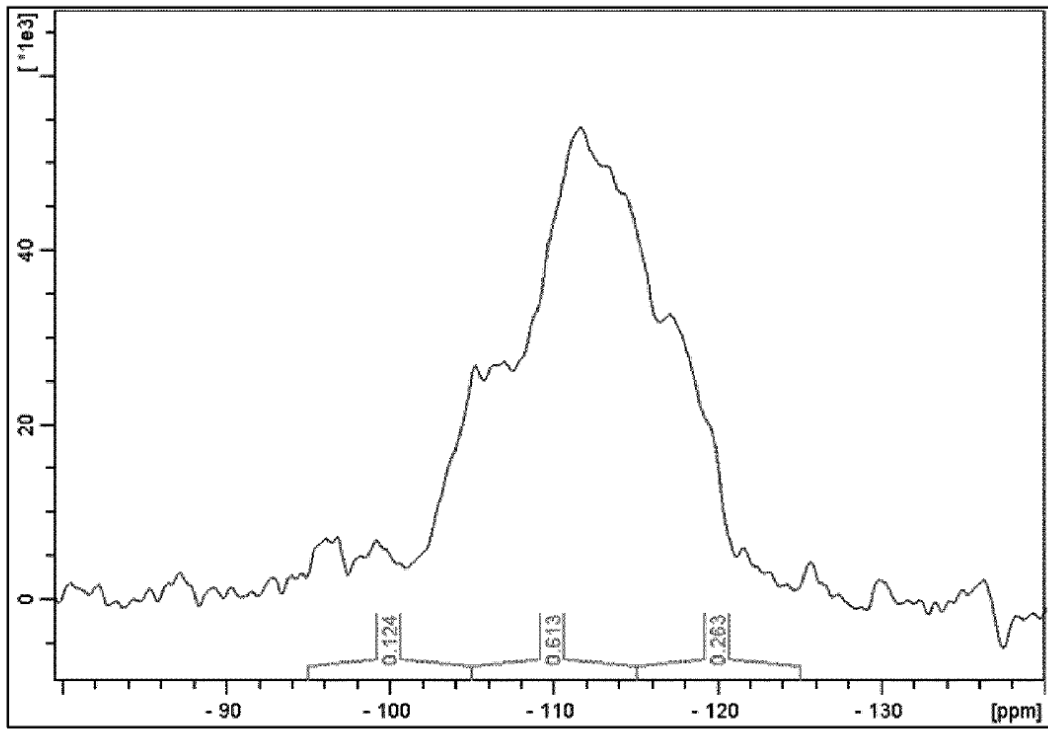


Figura 8

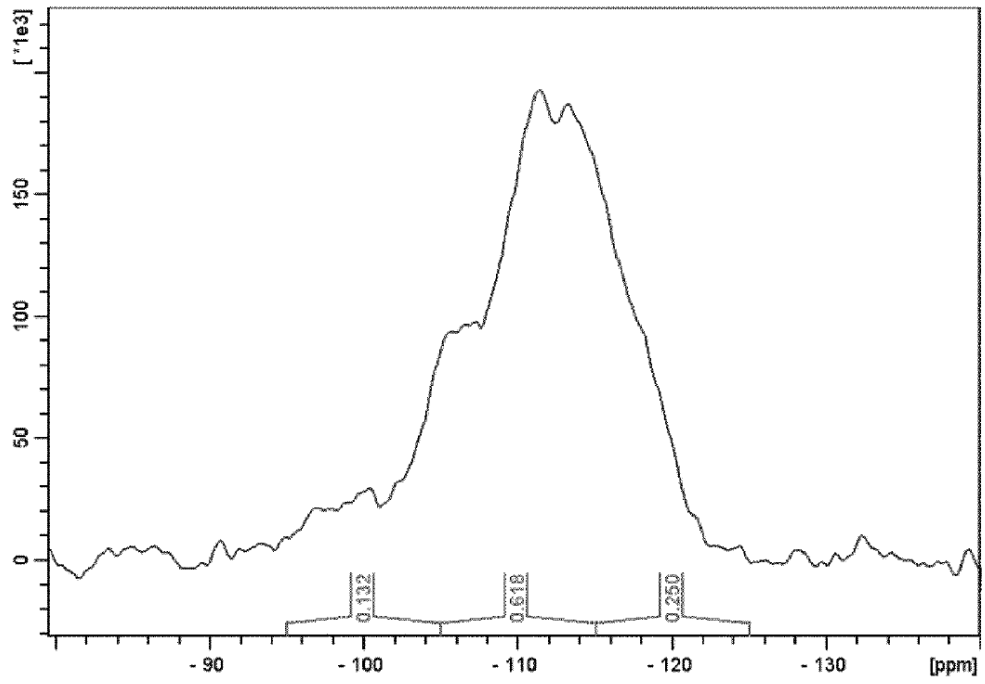


Figura 9

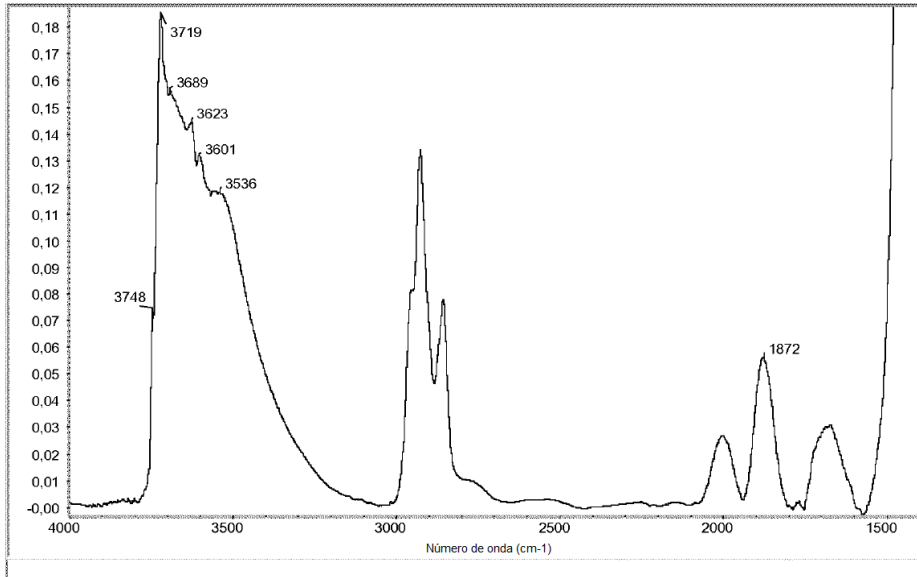


Figura 10

