

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 916 089**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02 (2006.01)
C01B 39/08 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)
C07C 67/00 (2006.01)
C07C 51/00 (2006.01)
C07D 313/04 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01)
C01B 39/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2016 PCT/EP2016/080076**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17097835**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2016 E 16806161 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2022 EP 3386917**

54 Título: **Material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA**

30 Prioridad:

08.12.2015 EP 15198362

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 916 089 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

Material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA. Según este procedimiento, se obtiene un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA que contiene boro en su marco. Este material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA puede someterse a una etapa de desboronación adecuada. La presente invención también se refiere al material zeolítico obtenido respectivamente que tiene el marco de tipo BEA, y a su uso.

Las zeolitas que tienen el marco de tipo BEA (zeolita beta) y que comprenden también estaño han mostrado resultados prometedores si se utilizan como materiales catalíticamente activos en ciertas aplicaciones, tales como las reacciones de oxidación de tipo Baeyer-Villiger, las reacciones de isomerización y similares.

Según la bibliografía conocida, las zeolitas que contienen estaño y que tienen una estructura de marco BEA se preparan normalmente por medio de la incorporación de estaño en el marco zeolítico por medio del tratamiento hidrotérmico de un material zeolítico que tiene sitios de marco tetraédricos vacantes en presencia de una fuente de iones de estaño adecuada. Sin embargo, en lo que respecta a esta incorporación hidrotérmica del estaño, hay que tener en cuenta desventajas tales como los largos períodos de tiempo de síntesis, la necesidad de emplear auxiliares de cristalización tales como el HF o agentes de templado de coste elevado.

Con respecto a la síntesis hidrotérmica directa de zeolitas que contienen estaño y que tienen una estructura de marco BEA, se conocen sistemas basados en fluoruro. Por ejemplo, el documento US 9.108.190 describe una síntesis directa de tales zeolitas mediante diversos sistemas basados en el flúor y, además, una ruta sin flúor a través de un complicado método de conversión en gel seco mediante el uso de medios muy alcalinos que, en particular en el procedimiento a escala industrial, debería evitarse. J. Mater. Chem. A 2 (2014), pp. 20252-20262 ofrece una visión general de los métodos de síntesis hidrotérmicos y basados en fluoruros para preparar zeolitas que contienen estaño que tienen estructura de marco BEA. El documento CN104 709 920 A también divulga la preparación de un material de BEA que contiene estaño y boro por síntesis directa, pero trabaja en condiciones de precrystalización de 50 °C.

Por lo tanto, era un objeto de la invención proporcionar un procedimiento novedoso y ventajoso para preparar una zeolita que contenga estaño y que tenga una estructura de marco BEA que evite los inconvenientes de los procedimientos conocidos.

Sorprendentemente, se descubrió que este objeto puede lograrse sintetizando hidrotérmicamente una zeolita que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA a partir de una mezcla de síntesis que contiene tanto una fuente de estaño como una fuente de boro, a partir de la cual, tras la síntesis hidrotérmica, se obtiene una zeolita que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA que puede someterse a una desboronación adecuada.

En particular, se descubrió que este objeto puede lograrse precrystalizando un precursor basado en una mezcla de síntesis que comprende una fuente de boro, y sometiendo este precursor a una síntesis hidrotérmica en presencia de una fuente de estaño, obteniendo, después de la síntesis hidrotérmica, una zeolita que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA que puede someterse a una desboronación adecuada.

En el presente documento se divulga un procedimiento para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA, que comprende:

(i) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda fuentes de estaño, boro y silicio, y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA;

(ii) someter la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en el punto (i) a condiciones de cristalización hidrotérmica, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA comprendido en su licor madre.

Con respecto a las fuentes adecuadas de estaño, boro y silicio, y a un agente director de la estructura de marco de tipo BEA, se hace referencia al análisis respectivo más adelante. En particular, es posible que el procedimiento comprenda:

(i) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda una fuente de estaño, una fuente de boro y una fuente de silicio, y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA;

(ii) someter la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en el punto (i) a condiciones de cristalización hidrotérmica, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA comprendido en su licor madre.

La etapa (i) del procedimiento comprende una etapa de precrystalización en la que se prepara un precursor basado en una mezcla de síntesis que comprende una fuente de boro, una fuente de silicio y un agente director de la estructura BEA, y que no comprende una fuente de estaño.

En una etapa posterior, a partir de este precursor y de una fuente de estaño adecuada, se sintetiza hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA. En términos del procedimiento descrito anteriormente, dicho precursor representaría una fuente adecuada de boro y silicio y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento como se definió anteriormente, en el que la etapa (i.1) comprende:

(i.1) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda una fuente de boro, una fuente de silicio y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA;

(i.2) someter la mezcla de síntesis proporcionada en (i.1) a condiciones de precrystalización hidrotérmica;

10 (i.3) añadir una fuente de estaño a la mezcla obtenida de (i.2);

(ii) someter la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (i.3) a condiciones de cristalización hidrotérmica, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA comprendido en su licor madre;

15 en el que las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenden una temperatura de precrystalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C.

En cuanto a la composición de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i.1), no existen restricciones específicas. En general, es posible que además del agua, la fuente de boro, la fuente de silicio y el agente director de la estructura de marco de tipo BEA, la mezcla de síntesis acuosa comprenda uno o más componentes adicionales. Preferentemente, al menos el 99 % en peso, preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i.1) está formada por el agua, la fuente de boro, la fuente de silicio y el agente director de la estructura de marco de tipo BEA.

20

En el contexto de la presente invención, si se utiliza el término "agua", este término preferentemente describe el agua que tiene una conductividad de como máximo 50 microSiemens/cm.

25 La fuente de boro, la fuente de silicio y el agente director de la estructura de marco de tipo BEA pueden mezclarse en (i.1) en cualquier orden adecuado. Se puede preferir, por ejemplo, mezclar el director de la estructura de marco de tipo BEA y la fuente de boro, y luego añadir la fuente de silicio. Preferentemente, la preparación de la mezcla comprende la agitación, preferentemente el mezclado y agitación.

30 Preferentemente, la precrystalización hidrotérmica según (i.2) se realiza en un autoclave. La mezcla prevista en (i.1) puede prepararse en este autoclave, o puede prepararse en un recipiente adecuado y, tras su preparación, introducirse en el autoclave.

Las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenden una temperatura de precrystalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 110 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 120 a 180 °C. Los intervalos preferidos son de 120 a 140 °C o de 130 a 150 °C o de 140 a 160 °C o de 150 a 170 °C o de 160 a 180 °C.

35 Preferentemente, las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenden una precrystalización bajo presión autógena, preferentemente una presión de precrystalización hidrotérmica absoluta en el intervalo de 1 a 30 bar.

40 El tiempo de precrystalización hidrotérmica según (i.2) puede depender de la escala del procedimiento. Típicamente, las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenden un tiempo de precrystalización hidrotérmica en el intervalo de 6 a 72 h, preferentemente en el intervalo de 9 a 60 h, más preferentemente en el intervalo de 12 a 48 h.

Preferentemente, la precrystalización según (i.1.2) se lleva a cabo mediante agitación, preferentemente girando el autoclave o haciendo girar el autoclave y/o agitando la mezcla de síntesis en el autoclave, más preferentemente agitando la mezcla en el autoclave.

45 En general, es concebible que la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenda un material de siembra adecuado. Preferentemente, las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) no comprenden la siembra.

50 Con respecto a la fuente de boro, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la fuente de boro puede proporcionarse como B₂O₃ como tal y/o como un compuesto que comprende B₂O₃ como un resto químico y/o como un compuesto que, parcial o totalmente, se transforma químicamente en B₂O₃ durante el procedimiento de la invención. Preferentemente, el ácido bórico libre y/o los boratos y/o los ésteres bóricos, tales como, por ejemplo, borato de trietilo, borato de trimetilo, 2,4,6-trimetoxiboroxina, o 2,4,6-trietoxiboroxina, se utilizan como fuente de boro. Más

preferentemente, la fuente de boro es una o más de las siguientes: ácido bórico, boratos, haluros de boro y óxido de boro (B_2O_3). Más preferentemente, la fuente de boro comprende, y más preferentemente es, ácido bórico.

5 En cuanto a la fuente de silicio, no existen restricciones específicas. Generalmente, la fuente de silicio se proporciona como SiO_2 como tal y/o como un compuesto que comprende SiO_2 como un resto químico y/o como un compuesto que, parcial o totalmente, se transforma químicamente en SiO_2 durante el procedimiento en el que, generalmente, pueden usarse todos los tipos de sílice y silicatos, preferentemente sílice de combustión, hidrosoles de sílice, sílice sólida amorfa reactiva, gel de sílice, ácido silícico, vidrio de agua, hidrato de metasilicato de sodio, sesquisilicato o disilicato, sílice coloidal, sílice pirogénica, ésteres de ácido silícico o tetraalcoxilanos, o mezclas de al menos dos de estos compuestos. Preferentemente, la fuente de silicio es una o más de sílices de combustión y sílices coloidales.
10 Más preferentemente, la fuente de silicio comprende, y más preferentemente es, sílice coloidal. Más preferentemente, la fuente de silicio comprende, y más preferentemente es, sílice coloidal estabilizada con amoniaco.

Según la presente invención, el agente director de la estructura de marco de tipo BEA puede ser cualquier compuesto adecuado. Los compuestos de molde adecuados incluyen hidróxido de tetraetilamonio. Preferentemente, el agente director de la estructura de marco de tipo BEA comprende, y más preferentemente es, hidróxido de tetraetilamonio.

15 En la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i), preferentemente en (i.1), la proporción en peso de boro con relación al silicio está preferentemente en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, más preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,7:1, más preferentemente en el intervalo de 0,9:1 to 1,4:1. Los intervalos preferidos son de 0,9:1 a 1,1:1 o de 1,0:1 a 1,2:1 o de 1,1:1 a 1,3:1 o de 1,2:1 a 1,4:1.

20 Además, en la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i), preferentemente en (i.1), la proporción en peso del agente director de la estructura de marco de tipo BEA con relación al silicio está preferentemente en el intervalo de 0,10:1 a 0,30:1, más preferentemente en el intervalo de 0,15:1 a 0,27:1, más preferentemente en el intervalo de 0,20:1 to 0,24:1. Los intervalos preferidos son de 0,20:1 a 0,22:1 o de 0,21:1 a 0,23:1 o de 0,22:1 a 0,24:1.

25 Preferentemente, después de la etapa de precristalización según (i.2) y antes de (i.3), el precristalizado respectivamente obtenido se enfría, preferentemente en el autoclave, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 80 °C, más preferentemente en el intervalo de 25 a 50 °C.

30 Después de la precristalización según (i.2), se añade la fuente de estaño al precristalizado obtenido de (i.2). Para ello, el precristalizado puede ser retirado del recipiente en el que se ha realizado la precristalización y ser mezclado con la fuente de estaño, por lo que la mezcla resultante se traslada al recipiente en el que se ha realizado la precristalización o se traslada a otro recipiente adecuado, preferentemente otro autoclave. Preferentemente, el precristalizado no se retira del recipiente en el que se ha llevado a cabo la precristalización, y la fuente de estaño se añade al precristalizado en dicho recipiente. Es concebible que, utilizando un montaje adecuado, la fuente de estaño se añada al precristalizado en dicho recipiente que todavía está bajo la presión autógena bajo la cual se había llevado a cabo la precristalización, preferentemente bajo la presión autógena en dicho recipiente después de enfriar como se ha descrito anteriormente.
35 Preferentemente, la fuente de estaño se añade con agitación, más preferentemente con mezclado y agitación; en este caso, es posible que, antes de añadir la fuente de estaño, el precristalizado no se enfríe, sino que se mantenga esencialmente a la misma temperatura a la que se realizó la precristalización.

40 Con respecto a la fuente de estaño, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la fuente de estaño es uno o más de alcóxidos de estaño(II), alcóxidos de estaño(IV), sales de estaño(II) de ácidos orgánicos, sales de estaño(IV) de ácidos orgánicos, sales de estaño(II) de ácidos inorgánicos, sales de estaño(IV) de ácidos inorgánicos. Más preferentemente, la fuente de estaño es una o más de $SnCl_4$, $Sn(IV)$ -acetato, $Sn(IV)$ -terc-butóxido, $SnBr_4$, SnF_4 , dicloruro de $Sn(IV)$ -bisacetilacetato, dibromuro de $Sn(IV)$ -bisacetilacetato, $Sn(II)$ -acetato, $Sn(II)$ -acetilacetato, $Sn(II)$ -citrato, $SnCl_2$, SnF_2 , SnI_2 , $SnSO_4$. Más preferentemente, la fuente de estaño es uno o más de acetato de $Sn(II)$ o terc-butóxido de $Sn(IV)$.

45 Preferentemente, en la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i), preferentemente en la mezcla obtenida a partir de la relación (i.3), la proporción en peso de estaño con relación al silicio está en el intervalo de 0,005:1 a 0,1:1, preferentemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,06:1, más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,05:1. Los intervalos preferidos son de 0,02:1 a 0,04:1 o de 0,03:1 a 0,05:1.

50 Preferentemente, la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica en (ii) comprende como máximo el 0,1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,05 % en peso de aluminio, calculado como Al elemental y basado en el peso total de la mezcla de síntesis acuosa. Así, se prefiere que la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i.1) y sometida a las condiciones de precristalización de (i.2) y la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (i.3) comprendan como máximo un 0,1 % en peso, preferentemente como máximo un 0,05 % en peso de aluminio, calculado como Al elemental y basado en el peso total de la respectiva mezcla de síntesis acuosa. Si acaso, el aluminio comprendido en dichas mezclas está presente como impureza en la fuente de silicio y/o la fuente de boro y/o el agente director de la estructura de marco de tipo BEA y/o la fuente de estaño y/o el agua. En particular, no se emplea deliberadamente ninguna fuente de aluminio en las respectivas mezclas acuosas de síntesis.
55

Preferentemente, al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica en (ii) consiste en la mezcla obtenida de (i.3) y la fuente de estaño. Preferentemente, la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica del punto (ii) tiene un contenido de fluoruro de como máximo el 0,1 % en peso, preferentemente de como máximo el 0,05 % en peso, calculado como F elemental y basado en el peso total de la mezcla de síntesis acuosa. Preferentemente, la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica en (ii) tiene un contenido total de metal alcalino y metal alcalinotérreo como máximo del 0,1 % en peso, preferentemente como máximo del 0,05 % en peso calculado como metal alcalino y metal alcalinotérreo elemental y basado en el peso total de la mezcla de síntesis acuosa. Preferentemente, la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica en (ii) tiene un contenido de peróxido de hidrógeno como máximo del 0,01 % en peso, preferentemente como máximo del 0,001 % en peso, más preferentemente del 0 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de síntesis acuosa.

Preferentemente, las condiciones de cristalización hidrotérmica según (ii) comprenden una temperatura de cristalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 110 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 120 a 180 °C. Los intervalos preferidos son de 120 a 140 °C o de 130 a 150 °C o de 140 a 160 °C o de 150 a 170 °C o de 160 a 180 °C.

Preferentemente, las condiciones de cristalización hidrotérmica según (ii) comprenden una cristalización bajo presión autógena, preferentemente una presión de cristalización hidrotérmica absoluta en el intervalo de 1 a 30 bar.

El tiempo de cristalización hidrotérmica según (ii) puede depender de la escala del procedimiento. Típicamente, las condiciones de cristalización hidrotérmica según (ii) comprenden un tiempo de cristalización hidrotérmica en el intervalo de 6 a 240 h, preferentemente en el intervalo de 9 a 180 h, más preferentemente en el intervalo de 12 a 120 h.

Preferentemente, la cristalización según (ii) se lleva a cabo mediante agitación, preferentemente girando el autoclave o haciendo girar el autoclave y/o agitando la mezcla de síntesis en el autoclave, más preferentemente agitando la mezcla en el autoclave.

En general, es concebible que la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica según (ii) comprenda un material de siembra adecuado.

Preferentemente, las condiciones de cristalización hidrotérmica según (ii) no comprenden la siembra.

Preferentemente, después de la etapa de cristalización según (ii), el licor madre respectivamente obtenido que comprende un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA se enfría, preferentemente en el autoclave, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 80 °C, más preferentemente en el intervalo de 25 a 50 °C. Además, preferentemente, el autoclave se somete a una liberación de presión adecuada.

Después de la etapa (ii), el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA se separa preferentemente de su licor madre. No existen restricciones específicas en cuanto al método de separación adecuado, y se puede concebir cualquier técnica de separación sólido-líquido. Los métodos de separación preferidos incluyen, pero no se limitan a la filtración, tal como la filtración por succión o por presión, la centrifugación, el secado rápido, tal como el secado por pulverización o la granulación por pulverización. Para el aislamiento según (iii), en particular la filtración, el pH del licor madre obtenido a partir de (ii) que contiene el material zeolítico cristalizado se ajusta a un valor en el intervalo de 6 a 8,5, preferentemente de 6,5 a 8, más preferentemente de 7 a 8, preferentemente por medio de la adición de un ácido al licor madre, preferentemente con agitación, en el que la adición del ácido se lleva a cabo preferentemente a una temperatura del licor madre en el intervalo de 20 a 70 °C, más preferentemente de 30 a 65 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C. El ácido es preferentemente un ácido inorgánico, preferentemente en forma de una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico, en el que el ácido inorgánico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y en el que el ácido inorgánico es más preferentemente ácido nítrico.

Preferentemente, la separación según (iii) comprende el lavado del material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA con un agente de lavado. Se puede utilizar cualquier agente de lavado imaginable. Los agentes de lavado que se pueden utilizar son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Los ejemplos de mezclas son las mezclas de dos o más alcoholes, tales como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, tales como agua y metanol o agua y etanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y propanol. Se prefiere el agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferentemente agua y etanol, y prefiriéndose en particular el agua como agente de lavado.

El material zeolítico cristalizado preferentemente se separa en el (iii) de la suspensión obtenida de (ii) por medio de filtración para obtener una torta de filtración que preferentemente se somete a un lavado, preferentemente con agua. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el procedimiento de lavado hasta que el agua de lavado tenga una

conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 850 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

Por lo tanto, se prefiere que la separación según (iii) comprenda:

5 (iii.1) preparar una suspensión acuosa que comprenda el licor madre y el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA y que tiene un pH en el intervalo de 6 a 8,5, preferentemente en el intervalo de 7 a 8;

(iii.2) separar al menos una parte de la fase líquida de la suspensión acuosa;

(iii.3) lavar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA obtenido en (iii.2) con un agente de lavado, preferentemente agua.

10 Después de la separación, y preferentemente después del lavado, el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA se somete preferentemente a condiciones de secado según una etapa (iv). Opcionalmente, antes del secado según (iv), el material zeolítico obtenido puede someterse a un presecado, por ejemplo, sometiendo el material zeolítico a una corriente de gas adecuada, tal como aire, aire pobre o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h.

15 Como se ha mencionado, el material zeolítico opcionalmente presecado se seca preferentemente. Los métodos de secado adecuados incluyen, pero no se limitan al secado convencional en un horno, ya sea como procedimiento de secado por lotes o continuo, el secado rápido, tal como el secado por pulverización o la granulación por pulverización, el secado ultrarrápido o el secado por microondas. Preferentemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 200 °C, más preferentemente entre 80 y 190 °C, y más preferentemente entre 100 y 180 °C en una atmósfera adecuada, tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Los intervalos de temperatura preferidos son de 100 a 140 °C o de 120 a 160 °C o de 140 a 180 °C. Preferentemente, las condiciones de secado según (iv) comprenden una atmósfera de secado que comprende oxígeno, preferentemente aire o aire pobre, más preferentemente aire, o comprenden una atmósfera de secado que comprende nitrógeno, en la que, más preferentemente, la atmósfera es nitrógeno técnico.

25 Si el secado se realiza mediante secado rápido, se prepara preferentemente una suspensión acuosa a partir del material zeolítico opcionalmente presecado. Si se lleva a cabo el secado rápido, es concebible someter el licor madre obtenido de (ii) que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración y/o el ajuste del pH como se ha descrito anteriormente, directamente al secado rápido. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a un secado rápido, opcionalmente después de una resuspensión adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente presecado, en el que se prepara preferentemente una suspensión acuosa que tiene un intervalo de contenido de sólidos preferido del 2 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso, más preferentemente del 10 al 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión. El material zeolítico preferentemente lavado y preferentemente secado se somete preferentemente en una etapa posterior (v) a condiciones de calcinación. Preferentemente, durante la calcinación, el agente director de la estructura de marco de tipo BEA se elimina al menos parcialmente, más preferentemente esencialmente, de la estructura de marco. La calcinación generalmente implica el calentamiento del material zeolítico a una temperatura de al menos 350 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 650 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Los intervalos de temperatura preferidos son de 450 a 500 °C o de 500 a 550 °C o de 550 a 600 °C o de 600 a 650 °C. Preferentemente, las condiciones de calcinación según (v) comprenden una atmósfera de calcinación que comprende oxígeno, preferentemente aire o aire pobre, más preferentemente aire.

45 El material zeolítico obtenido respectivamente que tiene el marco de tipo BEA comprende, preferentemente consiste esencialmente en estaño, boro, silicio, oxígeno e hidrógeno. Por lo tanto, en particular, la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, comprendiendo el procedimiento:

(i) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda fuentes de estaño, boro y silicio, y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA; dicha etapa (i) comprende preferentemente:

50 (i.1) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda una fuente de boro, una fuente de silicio y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA, en la que la mezcla de síntesis acuosa no comprenda una fuente de estaño;

(i.2) someter la mezcla de síntesis proporcionada en (i) a condiciones de precristalización hidrotérmica que comprenden una temperatura de precristalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C;

(i.3) añadir la fuente de estaño a la mezcla obtenida de (i.2);

(ii) someter la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (i.3) a condiciones de cristalización hidrotérmica, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA comprendido en su licor madre;

5 (iii) separar el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA de su licor madre; dicha etapa (iii) comprende preferentemente:

(iii.1) preparar una suspensión acuosa que comprenda el licor madre y el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA y que tiene un pH en el intervalo de 6 a 8,5, preferentemente en el intervalo de 7 a 8;

(iii.2) separar al menos una parte de la fase líquida de la suspensión acuosa;

10 (iii.3) lavar el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA obtenido en (iii.2) con un agente de lavado, preferentemente agua;

(iv) someter el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA obtenido a partir de (iii.3) a condiciones de secado;

15 (v) someter el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA a condiciones de calcinación.

En consecuencia, en el presente documento se divulga también un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA que se puede obtener o se obtiene mediante un procedimiento como el descrito anteriormente.

20 Además, la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, con un contenido de estaño del 0,5 al 10 % en peso, calculado como estaño elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, y con un contenido de boro del 0,5 al 9 % en peso, calculado como boro elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA, en el que dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA está preferentemente en su estado calcinado. Más preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA tiene un contenido de estaño en el intervalo del 0,75 al 9 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1 al 8 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1,5 al 7,5 % en peso. Más preferentemente, el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA tiene un contenido de boro en el intervalo del 0,75 al 8 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 7 % en peso. Preferentemente, al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del marco zeolítico del material zeolítico que contiene estaño y boro que tiene un marco de tipo BEA está formado por B, Si, O y H.

Preferentemente, dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA tiene una superficie específica BET de al menos 400 m²/g, más preferentemente en el intervalo de 400 a 600 m²/g, más preferentemente en el intervalo de 450 a 550 m²/g, determinado según la norma DIN 66131.

35 Dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA tiene una cristalinidad de al menos el 55 %, más preferentemente en el intervalo del 55 al 85 %, más preferentemente en el intervalo del 60 al 85 %, más preferentemente en el intervalo del 65 al 85 %, según se determina mediante DRX, preferentemente como se define en el Ejemplo de Referencia 5 del presente documento.

40 Preferentemente, dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA tiene un volumen de microporos en el intervalo de 0,10 a 0,25 cm³/g, determinado según la norma DIN 66135.

Preferentemente, dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA tiene un tamaño medio de cristal como máximo de 100 nm, preferentemente en el intervalo de 5 a 100 nm, según se determina mediante SEM, preferentemente como se define en el Ejemplo de Referencia 1 del presente documento.

45 Preferentemente, dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA tiene una banda de absorción con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm y, opcionalmente, otra banda de absorción con un máximo en el intervalo de 230 a 300 nm, según se determina mediante UV-VIS, preferentemente como se define en el Ejemplo de Referencia 2 del presente documento.

50 Preferentemente, dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA presenta un espectro FT-IR, preferentemente determinado como se define en el Ejemplo de Referencia 3 del presente documento, en el que la relación del máximo de absorción de una primera banda con un máximo en el intervalo de 3700 a 3750 cm⁻¹ en relación con el máximo de absorción de una segunda banda con un máximo en el intervalo de 3550 a 3699 cm⁻¹ está en el intervalo de 0,5 a 2,0, preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,5.

5 Preferentemente, dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA presenta una absorción de agua de al menos el 10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 35 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 15 al 35 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 20 al 35 % en peso, según se determina mediante isotermas de adsorción-desorción de agua, preferentemente como se define en el Ejemplo de referencia 4 del presente documento.

Dicho material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA se caracteriza por un espectro de DRX que comprende picos con ángulos de difracción 2θ de $(8,0 \pm 0,1)^\circ$, $(22,0 \pm 0,1)^\circ$, $(23,0 \pm 0,1)^\circ$, $(25,9 \pm 0,1)^\circ$, $(27,3 \pm 0,1)^\circ$.

10 En general, el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA puede utilizarse para cualquier propósito adecuado. Preferentemente, se utiliza como material catalíticamente activo, preferentemente como material catalíticamente activo bifuncional, más preferentemente como material catalíticamente activo bifuncional en una reacción para la que se combina una función ácida catalíticamente activa con una función redox catalíticamente activa del material catalíticamente activo. Los ejemplos de tales reacciones incluyen, pero no se limitan a reacciones de epoxidación y apertura de anillos o reacciones de epoxidación y eterificación o reacciones de apertura de anillos y eterificación.

15 El procedimiento de la presente invención no solo es adecuado para preparar el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA descrito anteriormente. Además, el procedimiento de la invención proporciona un procedimiento ventajoso para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA que está esencialmente libre de boro. Según la presente invención, esto se consigue fácilmente mediante una desboronación del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA, preferentemente el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA lavado, más preferentemente el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA lavado y secado, más preferentemente el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA lavado, secado y calcinado.

20 Por lo tanto, el presente documento también se refiere a un procedimiento como el descrito anteriormente, que comprende además (vi) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA a una desboronación, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño desboronado.

No existen restricciones específicas sobre cómo se lleva a cabo dicha desboronación, siempre que se obtenga dicho material zeolítico que contiene estaño desboronado.

30 Según una primera realización, se prefiere que dicha desboronación comprenda el tratamiento del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA con un ácido, preferentemente seguido de una etapa de lavado. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que comprende además:

(vi.1) tratar con un ácido el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA;

35 (vi.2) lavar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA tratado con ácido con un agente de lavado, preferentemente agua.

Según una segunda realización, se prefiere que dicha desboronación comprenda el tratamiento del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA con agua que no contiene un ácido, seguido opcionalmente de una etapa de lavado. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que comprende además:

40 (vi.1) tratar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA con agua que no contiene un ácido;

(vi.2) lavar opcionalmente el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA tratado con agua con un agente de lavado, preferentemente agua.

45 Con respecto a dicho ácido, no existen restricciones específicas. Entre los ácidos adecuados se encuentran los inorgánicos y los orgánicos, preferentemente con un pKa de 5 como máximo. Se prefieren los ácidos inorgánicos, siendo los más preferidos el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico. Más preferentemente, el ácido según (vi.1) comprende, y más preferentemente consiste en ácido nítrico.

50 Preferentemente, el tratamiento según (vi.1) se lleva a cabo en una mezcla acuosa que comprende el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA. Por lo tanto, en el caso de que se use el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA seco, preferentemente seco y calcinado, como material de partida para la desboronación, se prefiere que preparar una suspensión acuosa del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA y someterla a (vi.1).

Preferentemente, dicha mezcla acuosa que comprende el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA se trata según (vi.1) a una temperatura de la mezcla en el intervalo de 60 a 100 °C, preferentemente en

el intervalo de 80 a 100 °C, más preferentemente en el intervalo de 90 a 100 °C. Preferentemente, el tratamiento según (vi.1) se lleva a cabo a reflujo.

Después de la etapa (vi.1), el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA se separa preferentemente de la porción líquida de la suspensión. No existen restricciones específicas en cuanto al método de separación adecuado, y se puede concebir cualquier técnica de separación sólido-líquido. Los métodos de separación preferidos incluyen, pero no se limitan a la filtración, tal como la filtración por succión o por presión, la centrifugación, el secado rápido, tal como el secado por pulverización o la granulación por pulverización.

Preferentemente, después de dicha separación, el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA se lava con un agente de lavado, en particular si el tratamiento según (vi.1) comprende un tratamiento con un ácido. Se puede utilizar cualquier agente de lavado imaginable. Los agentes de lavado que se pueden utilizar son, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol, o mezclas de dos o más de los mismos. Los ejemplos de mezclas son las mezclas de dos o más alcoholes, tales como metanol y etanol o metanol y propanol o etanol y propanol o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, tales como agua y metanol o agua y etanol o agua y metanol y etanol o agua y metanol y propanol o agua y etanol y propanol o agua y metanol y propanol. Se prefiere el agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferentemente agua y etanol, y prefiriéndose en particular el agua como agente de lavado. Se prefiere continuar el procedimiento de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 850 microSiemens/cm, más preferentemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

Después de la separación preferida y después del lavado, el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA se somete preferentemente a condiciones de secado según una etapa (vii). Opcionalmente, el material zeolítico obtenido según (vii) puede someterse a un presecado, por ejemplo, sometiendo el material zeolítico a una corriente de gas adecuada, tal como aire, aire pobre o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h.

Como se ha mencionado, el material zeolítico opcionalmente presecado se seca preferentemente. Los métodos de secado adecuados incluyen, pero no se limitan al secado convencional en un horno, ya sea como procedimiento de secado por lotes o continuo, el secado rápido, tal como el secado por pulverización o la granulación por pulverización, el secado ultrarrápido o el secado por microondas. Preferentemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 200 °C, más preferentemente entre 80 y 190 °C, y más preferentemente entre 100 y 180 °C en una atmósfera adecuada, tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Los intervalos de temperatura preferidos son de 100 a 140 °C o de 120 a 160 °C o de 140 a 180 °C. Preferentemente, las condiciones de secado según (vii) comprenden una atmósfera de secado que comprende nitrógeno, preferentemente nitrógeno, aire o aire pobre, o comprenden una atmósfera de secado que comprende nitrógeno, en la que más preferentemente, la atmósfera es nitrógeno técnico.

Si el secado se realiza mediante secado rápido, se prepara preferentemente una suspensión acuosa a partir del material zeolítico opcionalmente presecado. Si se lleva a cabo el secado rápido, es concebible someter el licor madre obtenido de (ii) que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración y/o el ajuste del pH como se ha descrito anteriormente, directamente al secado rápido. Además, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a un secado rápido, opcionalmente después de una resuspensión adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente presecado, en el que se prepara preferentemente una suspensión acuosa que tiene un intervalo de contenido de sólidos preferido del 2 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso, más preferentemente del 10 al 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión. El material zeolítico preferentemente lavado y preferentemente secado se somete preferentemente en una etapa posterior (viii) a condiciones de calcinación. La calcinación generalmente implica el calentamiento del material zeolítico a una temperatura de al menos 350 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C, más preferentemente de 450 a 650 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire pobre. Los intervalos de temperatura preferidos son de 450 a 500 °C o de 500 a 550 °C o de 550 a 600 °C o de 600 a 650 °C. Preferentemente, las condiciones de calcinación según (viii) comprenden una atmósfera de calcinación que comprende oxígeno, preferentemente aire o aire pobre, más preferentemente aire.

El material zeolítico obtenido respectivamente que tiene el marco de tipo BEA comprende y preferentemente consiste esencialmente en estaño, boro, silicio, oxígeno e hidrógeno. Por lo tanto, en particular, la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA, comprendiendo el procedimiento:

(i) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda fuentes de estaño, boro y silicio, y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA; dicha etapa (i) comprende preferentemente:

(i.1) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda una fuente de boro, una fuente de silicio y un agente director de la estructura de marco de tipo BEA, en la que la mezcla de síntesis acuosa no comprenda una fuente de estaño;

(i.2) someter la mezcla de síntesis proporcionada en (i) a condiciones de precrystalización hidrotérmica que comprenden una temperatura de precrystalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C;

(i.3) añadir la fuente de estaño a la mezcla obtenida de (i.2);

5 (ii) someter la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (i.3) a condiciones de cristalización hidrotérmica, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA comprendido en su licor madre;

(iii) separar el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA de su licor madre; dicha etapa (iii) comprende preferentemente:

10 (iii.1) preparar una suspensión acuosa que comprenda el licor madre y el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA y que tiene un pH en el intervalo de 6 a 8,5, preferentemente en el intervalo de 7 a 8;

(iii.2) separar al menos una parte de la fase líquida de la suspensión acuosa;

15 (iii.3) lavar el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA obtenido en (iii.2) con un agente de lavado, preferentemente agua;

(iv) someter el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA obtenido a partir de (iii.3) a condiciones de secado;

(v) someter el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA a condiciones de calcinación;

20 (vi) someter el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA obtenido a partir de (iv) o (v), preferentemente a partir de (v), a una desboronación, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño desboronado; dicha etapa (vi) comprende preferentemente:

(vi.1) tratar con un ácido el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA;

25 (vi.2) lavar con un agente de lavado, preferentemente agua, el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA tratado con ácido; o que comprende

(vi.1) tratar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA con agua que no contiene un ácido;

(vi.2) lavar opcionalmente el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA tratado con agua con un agente de lavado, preferentemente agua;

30 (vii) someter a condiciones de secado el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA obtenido en (vi);

(viii) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA obtenido a partir de (vi) o (vii), preferentemente a partir de (vii), a condiciones de calcinación.

35 Por consiguiente, en el presente documento se divulga también un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA que se puede obtener o se obtiene mediante un procedimiento como el descrito anteriormente. Además, la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA, con un contenido de estaño en el intervalo del 0,5 al 10 % en peso, calculado como estaño elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA, y con un contenido de boro en el intervalo del 0 al 0,15 % en peso, calculado como boro elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, en el que al menos el 99 % en peso, preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del marco zeolítico está formada por Sn, opcionalmente B, Si, O y H, tiene una cristalinidad de al menos el 55 %, según se determina mediante DRX, preferentemente como se define en el Ejemplo de Referencia 5 del presente documento, tiene una absorción de agua en el intervalo del 15 al 35 % en peso, según se determina mediante isotermas de adsorción-desorción de agua, preferentemente como se define en el Ejemplo de Referencia 4 del presente documento, que tiene una banda de absorción con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm y, opcionalmente, otra banda de absorción con un máximo en el intervalo de 230 a 300 nm, determinada mediante UV-VIS, preferentemente como se define en el Ejemplo de Referencia 2 del presente documento, y que tiene una superficie específica BET en el intervalo de 450 a 600 m²/g, determinada según la norma DIN 66131.

50 Dependiendo del uso previsto del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene el marco de tipo BEA o el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA según la presente invención, puede ser

deseable someter los respectivos materiales zeolíticos a una conformación, obteniendo así un moldeado. Para dicha conformación, es concebible utilizar un aglutinante o un precursor de un aglutinante, obteniendo los moldeados que comprenden el material zeolítico que tiene un marco de tipo BEA y el aglutinante. Los moldeados concebibles incluyen, pero no se limitan a extruidos, gránulos, comprimidos y similares.

- 5 En general, el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA puede utilizarse para cualquier propósito adecuado. Preferentemente, se usa como un material catalíticamente activo, preferentemente como un material catalíticamente activo en reacciones de oxidación, incluidas las reacciones de oxidación de tipo Baeyer-Villiger y las reacciones de oxidación de tipo Oppenauer, en reacciones de reducción, incluidas las reacciones de reducción de tipo Meerwein-Ponndorf-Verley, las reacciones de condensación de aldol, las reacciones de retro-aldol, incluida la reacción de la glucosa al ácido láctico, en reacciones de isomerización, incluida la isomerización de glucosa a fructosa, en particular para las reacciones de oxidación de tipo Baeyer-Villiger.

Para los usos mencionados, también se pueden emplear los respectivos moldeados analizados anteriormente.

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

15 Ejemplos

Ejemplo de Referencia 1: Mediciones SEM

- Las mediciones de SEM se realizaron de la siguiente manera: Se investigaron muestras de polvo con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Jeol JSM 7500 TFE, que funciona con voltajes de aceleración de 5 kV. Las muestras de polvo se prepararon en un portamuestras de SEM convencional y se recubrieron por pulverización con una capa de platino de 9 nm. El recubrimiento por pulverización fue el Baltec SCD 500.

Ejemplo de Referencia 2: Mediciones UV-VIS

- Las mediciones UV-VIS se llevaron a cabo con un PerkinElmer Lambda 950 equipado con una esfera integradora Labsphere de 150 mm para la medición de la reflexión difusa (trampa de brillo cerrada). La cubeta de polvo utilizada para las muestras sólidas se llenó con las muestras sólidas de forma que la superficie medida estuviera completamente cubierta por la muestra. Como referencia se utilizó el estándar Spectralon, tiempo de integración 0,2 s, velocidad de barrido 267 nm/min, intervalo espectral 200 a 800 nm, medición a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos se transformaron en espectros Kubelka-Munk.

Ejemplo de Referencia 3: Mediciones FT-IR

- Las mediciones FT-IR (Transformada de Fourier-Infrarrojo) se llevaron a cabo en un espectrómetro Nicolet 6700. El material en polvo se prensó hasta formar un pélet autoportante sin utilizar ningún aditivo. El pélet se introdujo en una célula de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra fue pretratada en alto vacío (10^{-5} mbar) durante 3 h a 300 °C. Los espectros se recolectaron tras enfriar la célula a 50 °C. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 800 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros obtenidos se representan en un gráfico 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 de la relación entre estos picos se llevó a cabo una corrección de la línea de base. Se analizaron los cambios en la región de 3000 a 3900 cm^{-1} y, para comparar diversas muestras, se tomó como referencia la banda de $1880 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Ejemplo de Referencia 4: Determinación de la captación de agua

- Las isotermas de adsorción/desorción de agua se llevaron a cabo en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isotermas por etapas. El experimento consistía en un recorrido o una serie de recorridos llevados a cabo sobre un material de muestra que se ha colocado en el platillo de la microbalanza dentro del instrumento. Antes de iniciar la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentándola a 100 °C (rampa de calentamiento de 5 °C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de nitrógeno. Tras el programa de secado, la temperatura de la célula 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 máxima de la masa 0,01% en peso). La absorción de agua por parte de la muestra se midió como el aumento de peso respecto a la muestra seca. En primer lugar, se midió la curva de adsorción por medio del aumento de la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera del interior de la célula) a la que se exponía la muestra y por medio de la medición de la absorción de agua por parte de la muestra como equilibrio. La HR se incrementó con una etapa del 10% en peso desde el 5% hasta el 85% y en cada etapa el sistema controló la HR y monitoreó el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de que la muestra fue expuesta desde el 85% en peso hasta el 5% en peso con una etapa del 10% y se monitoreó y registró el cambio en el peso de la muestra (adsorción de agua).

Ejemplo de Referencia 5: Determinación de la cristalinidad

La cristalinidad se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Manual de Usuario DIFFRAC.EVA Versión 3, página 105, de Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (publicado en febrero de 2003). Los datos respectivos se recolectaron en un difractómetro estándar Bruker D8 Advance Series II mediante el uso de un detector LYNXEYE, de 2 ° a 50 ° 2theta, mediante el uso de hendiduras fijas, un tamaño de etapa de 0,02 ° 2theta y una velocidad de exploración de 2,4 s/etapa. Los parámetros utilizados para estimar el contenido de fondo/amorfo fueron Curvatura = 0 y Umbral = 0,8.

Ejemplo 1: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA por síntesis directa

En un vaso de precipitado, se mezclaron 90 g de agua desionizada con 152,71 g de hidróxido de tetraetilamonio (al 35 % en peso, en agua) con agitación a aproximadamente 200 r.p.m. (revoluciones por minuto). Tras 10 minutos de agitación, se añadieron 26,25 g de ácido bórico (al 99,9 %), y la mezcla resultante se agitó hasta obtener una solución transparente (aproximadamente 30 minutos). A continuación, se añadieron 238,85 g de Ludox® AS-40 (sílice coloidal, al 40 % en peso en agua), y la mezcla resultante se agitó durante la noche. El pH de la mezcla era de 10,7, medido con un electrodo de vidrio sensible al pH. A continuación, la mezcla se transfirió a un autoclave y se sometió a una cristalización hidrotérmica a 160 °C durante 48 h con agitación a 140 r.p.m. Tras el enfriamiento, se añadieron 25 g de terc-butóxido de Sn(IV) (como solución en agua), y la mezcla se sometió a una cristalización hidrotérmica a 160 °C durante 96 h con agitación a 140 r.p.m.

La suspensión resultante que comprende el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA en su licor madre se retiró del autoclave y se mezcló con la cantidad doble de agua, lo que dio como resultado una mezcla que tenía un pH de 8,9. Utilizando ácido nítrico (al 10 % en peso en agua), el pH de la mezcla se ajustó a un valor de 7-8. Después de la filtración, el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 150 microSiemens.

El material zeolítico lavado que contenía estaño y boro y que tenía una estructura BEA a continuación se secó a 120 °C durante 12 horas y se calcinó a 490 °C durante 5 horas en aire (rampa de calentamiento 2 K/min). Se obtuvieron 34,4 g de material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA.

El material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA tenía la siguiente composición: 2,7 % en peso de Sn, 1,3 % en peso de B, 41 % en peso Si, <0,1 % en peso C (TOC). La superficie BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 487 m²/g. La cristalinidad, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 5, fue del 68%. La adsorción de agua, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4, fue del 23,0 % en peso. El espectro UV-VIS, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2, se muestra en la Fig. 1. El espectro UV-SEM, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1, se muestra en la Fig. 2. El espectro FT-IR, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 3, se muestra en la Fig. 3. La relación FT-IR, definida como la relación del máximo de absorción de una primera banda con un máximo en el intervalo de 3700 a 3750 cm⁻¹ respecto al máximo de absorción de una segunda banda con un máximo en el intervalo de 3550 a 3699 cm⁻¹, es de 1,66. El espectro de DRX se muestra en la Fig. 10.

Ejemplo 2: Preparación de un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA por síntesis directa

En un vaso de precipitado, se mezclaron 129,5 g de agua desionizada con 220,0 g de hidróxido de tetraetilamonio (al 35 % en peso, en agua) con agitación a aproximadamente 200 r.p.m. (revoluciones por minuto). Tras 10 minutos de agitación, se añadieron 37,8 g de ácido bórico (al 99,9 %), y la mezcla resultante se agitó hasta obtener una solución transparente (aproximadamente 30 minutos). A continuación, se añadieron 343,95 g de Ludox® AS-40 (sílice coloidal, al 40 % en peso en agua), y la mezcla resultante se agitó durante la noche. El pH de la mezcla era de 10,7, medido con un electrodo de vidrio sensible al pH. A continuación, la mezcla se transfirió a un autoclave y se sometió a una cristalización hidrotérmica a 160 °C durante 48 h con agitación a 140 r.p.m. Tras el enfriamiento, se añadieron 20,72 g de acetato de Sn(II) (como solución en agua), y la mezcla se sometió a una cristalización hidrotérmica a 160 °C durante 96 h con agitación a 140 r.p.m.

La suspensión resultante que comprende el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA en su licor madre se retiró del autoclave y se mezcló con la cantidad doble de agua, lo que dio como resultado una mezcla que tenía un pH de 8,5. Utilizando ácido nítrico (al 10 % en peso en agua), el pH de la mezcla se ajustó a un valor de 7-8. Después de la filtración, el material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 150 microSiemens.

El material zeolítico que contenía estaño y boro y que tenía una estructura BEA lavado a continuación se secó a 120 °C durante 12 horas y se calcinó a 490 °C durante 5 horas en aire (rampa de calentamiento 2 K/min). Se obtuvieron 146 g de material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA calcinado.

El material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA tenía la siguiente composición: 7,1 % en peso de Sn, 1,3 % en peso de B, 41 % en peso de Si, <0,1 % en peso de C (TOC). La superficie

BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 457 m²/g. La cristalinidad, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 5, fue del 69%. La adsorción de agua, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4, fue del 23,8% en peso. El espectro UV-VIS, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2, se muestra en la Fig. 4. El espectro UV-SEM, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1, se muestra en la Fig. 5. El espectro FT-IR, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 3, se muestra en la Fig. 6. La relación FT-IR, definida como la relación del máximo de absorción de una primera banda con un máximo en el intervalo de 3700 a 3750 cm⁻¹ respecto al máximo de absorción de una segunda banda con un máximo en el intervalo de 3550 a 3699 cm⁻¹, es de 0,98.

Ejemplo 3: Preparación de un material zeolítico de estaño que tiene una estructura de marco BEA por desboronación de un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene una estructura de marco BEA

Se trasladaron 676,92 g de agua desionizada a un recipiente agitado de 4 l. Bajo agitación, se añadieron 40 g del material obtenido a partir del anterior Ejemplo 2, y la mezcla resultante se calentó hasta 100 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura a reflujo durante 1 h. A continuación, la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente. La mezcla se sometió a filtración y la torta del filtro se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 100 microSiemens.

La torta de filtración obtenida de este modo se sometió a un secado a 120 °C durante 10 h bajo aire (rampa de calentamiento: 3 K/min), seguido por una calcinación a 550 °C durante 10 h en aire (rampa de calentamiento: 2 K/min) (NI/h se define como el caudal de un gas medido a 101,325 kPa y 0 °C según la norma DIN 1343). Se obtuvieron 37,7 g de material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA desboronado.

El material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA desboronado tenía la siguiente composición: 6,5 % en peso de Sn, 0,13 % en peso de B, 41 % en peso de Si, <0,1 % en peso de C (TOC). La superficie BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 458 m²/g. La cristalinidad, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 5, fue del 56%. La adsorción de agua, determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4, fue del 18 % en peso. El espectro UV-VIS, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2, se muestra en la Fig. 7. El espectro UV-SEM, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1, se muestra en la Fig. 8. El espectro FT-IR, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 3, se muestra en la Fig. 9. La relación FT-IR, definida como la relación del máximo de absorción de una primera banda con un máximo en el intervalo de 3700 a 3750 cm⁻¹ respecto al máximo de absorción de una segunda banda con un máximo en el intervalo de 3550 a 3699 cm⁻¹, es de 1,2. El espectro de DRX se muestra en la Fig. 11.

Ejemplo 4: Oxidación Baeyer-Villiger de ciclohexanona a caprolactona utilizando un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura BEA

Se cargó un matraz de vidrio de 100 mL con ciclohexanona (1,5 g), el material zeolítico (0,1 g) y 1,4-dioxano como disolvente (45 g) y se calentó hasta 95 °C. A continuación se añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (al 70 % en p/p, 0,49 g) y se agitó la mezcla de reacción. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, la solución resultante se filtró y el filtrado se analizó por GC mediante el uso de dioxano como estándar interno. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1:

Resultados del Ejemplo 4				
Material zeolítico según el Ejemplo n.º	Tiempo de Reacción / min	Contenido de Sn en el material zeolítico / % en peso	Conversión de la ciclohexanona / %	Selectividad ¹⁾ basada en la ciclohexanona / %
1	240	2,7	14	14
3	240	6,5	10	57
¹⁾ cantidad molar de caprolactona obtenida de la reacción dividida por la cantidad molar de ciclohexanona convertida en la reacción				

Ejemplo Comparativo 1: Preparación de un material que contiene estaño y boro por síntesis directa sin precrystalización en condiciones hidrotérmicas

5 En un vaso de precipitado, se mezclaron 90 g de agua desionizada con 152,71 g de hidróxido de tetraetilamonio (al 35 % en peso, en agua) con agitación a aproximadamente 200 r.p.m. (revoluciones por minuto). Tras 10 minutos de agitación, se añadieron 26,25 g de ácido bórico (al 99,9 %), y la mezcla resultante se agitó hasta obtener una solución transparente (aproximadamente 30 minutos). A continuación, se añadieron 238,85 g de Ludox® AS-40 (sílice coloidal, al 40 % en peso en agua), y la mezcla resultante se agitó durante la noche. El pH de la mezcla era de 10,7, medido con un electrodo de vidrio sensible al pH. A continuación, la mezcla se agitó a 50 °C durante 48 h a 140 r.p.m. Tras el enfriamiento, se añadieron 25 g de terc-butóxido de Sn(IV) (como solución en agua), y la mezcla se sometió a una cristalización hidrotérmica a 160 °C durante 96 h con agitación a 140 r.p.m.

10 La suspensión resultante que comprende el material que contiene estaño y boro en su licor madre se retiró del autoclave y se mezcló con la cantidad doble de agua, lo que dio como resultado una mezcla con un pH de 8,9. Utilizando ácido nítrico (al 10 % en peso en agua), el pH de la mezcla se ajustó a un valor de 7-8. Después de la filtración, el material zeolítico que contiene estaño y boro se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 150 microSiemens.

15 El material que contenía estaño y boro lavado se secó a continuación a 120 °C durante 12 h y se calcinó a 490 °C durante 5 h bajo aire (rampa de calentamiento 2 K/min). Se obtuvieron 63 g de material que contiene estaño y boro calcinado.

20 El material que contiene estaño y boro tenía la siguiente composición: 5,4 % en peso de Sn, 0,61 en peso de B, 41 % en peso de Si, <0,1 % en peso de C (TOC). La superficie BET determinada de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 234 m²/g. El material que contiene estaño y boro, determinado según el ejemplo de referencia 5, era amorfo. El espectro de DRX se muestra en la Fig. 12.

25 El Ejemplo Comparativo se realizó para reflejar el estado de la técnica, en particular la enseñanza del documento CN 104709920 A. Dicho documento se refiere a un procedimiento para la preparación de tamices moleculares que contienen estaño. Más específicamente, dicho documento divulga un procedimiento que incluye las etapas de (1) proporcionar una mezcla acuosa que comprende una fuente de boro, una fuente de silicio y un agente director de la estructura, (2) calentar la mezcla hasta 50 °C, (3) añadir una fuente de estaño a la mezcla, y (4) someter la mezcla a condiciones de cristalización hidrotérmica (véase el ejemplo 1 en los párrafos [0035] a [0039] del documento CN 104709920 A). A diferencia de la enseñanza del documento CN 104709920 A, en particular el Ejemplo 1 de la presente invención incluye una etapa de precrystalización en condiciones hidrotérmicas que conduce a un producto diferente. Este hallazgo fue confirmado por el análisis de rayos X, como se muestra en las respectivas figuras.

30 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1

35 muestra el espectro UV-VIS del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 2. El eje x muestra la longitud de onda en nm, con marcas de graduación, de izquierda a derecha, en 200; 300; 400; 500; 600. El eje y muestra el valor K-M, con marcas de graduación, de abajo a arriba, en 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0.

La Figura 2

muestra una fotografía de SEM del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 1. En la esquina inferior izquierda se muestra la escala (75000:1). En la esquina inferior derecha, la regla en blanco y negro muestra la dimensión de 500 nm.

40 La Figura 3

muestra el espectro FT-IR del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 3. El eje x muestra los números de onda en cm⁻¹, con marcas, de izquierda a derecha, en 4000; 3500; 3000; 2500; 2000; 1500. El eje y muestra la extinción, con marcas, de abajo a arriba, en 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

45 La Figura 4

muestra el espectro UV-VIS del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 2. El eje x muestra la longitud de onda en nm, con marcas de graduación, de izquierda a derecha, en 200; 300; 400; 500; 600. El eje y muestra el valor K-M, con marcas de graduación, de abajo a arriba, en 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0.

50 La Figura 5

muestra una fotografía de SEM del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 1. En la esquina inferior izquierda se muestra la escala (75000:1). En la esquina inferior derecha, la regla en blanco y negro muestra la dimensión de 500 nm.

La Figura 6

5 muestra el espectro FT-IR del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 3. El eje x muestra los números de onda en cm^{-1} , con marcas, de izquierda a derecha, en 4000; 3500; 3000; 2500; 2000; 1500. El eje y muestra la extinción, con marcas, de abajo a arriba, en -0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70.

La Figura 7

10 muestra el espectro UV-VIS del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 2. El eje x muestra la longitud de onda en nm, con marcas de graduación, de izquierda a derecha, en 200; 300; 400; 500; 600. El eje y muestra el valor K-M, con marcas de graduación, de abajo a arriba, en 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0.

La Figura 8

15 muestra una fotografía de SEM del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 1. En la esquina inferior izquierda se muestra la escala (75000:1). En la esquina inferior derecha, la regla en blanco y negro muestra la dimensión de 500 nm.

La Figura 9

20 muestra el espectro FT-IR del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 3. El eje x muestra los números de onda en cm^{-1} , con marcas, de izquierda a derecha, en 4000; 3500; 3000; 2500; 2000; 1500. El eje y muestra la extinción, con marcas, de abajo a arriba, en 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80.

La Figura 10

25 muestra el espectro DRX del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1. El eje x muestra el ángulo theta en $^{\circ}$, con marcas, de izquierda a derecha, en 2; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70. El eje y muestra los recuentos lin, con marcas, de abajo a arriba, en 0; 27370.

La Figura 11

muestra el espectro DRX del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo 3. El eje x muestra el ángulo theta en $^{\circ}$, con marcas, de izquierda a derecha, en 2; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70. El eje y muestra los recuentos lin, con marcas, de abajo a arriba, en 0; 18249.

La Figura 12

30 muestra el espectro DRX del material zeolítico preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1. El eje x muestra el ángulo theta en $^{\circ}$, con marcas, de izquierda a derecha, en 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60. El eje y muestra la intensidad como valor de impulso, con marcas, de abajo a arriba, en 0; 6000.

Bibliografía citada

- Documento US 9.108.190
- 35 • J. Mater. Chem. A 2 (2014), pp. 20252-20262
- Documento CN 104709920 A

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para preparar un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de tipo BEA, que comprende
- 5 (i.1) proporcionar una mezcla de síntesis acuosa que comprenda una fuente de boro, una fuente de silicio y un agente director de la estructura BEA;
- (i.2) someter la mezcla de síntesis proporcionada en (i.1) a condiciones de precrystalización hidrotérmica;
- (i.3) añadir una fuente de estaño a la mezcla obtenida de (i.2);
- 10 (ii) someter la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (i.3) a condiciones de cristalización hidrotérmica, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA comprendido en su licor madre; en el que las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenden una temperatura de precrystalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos el 99 % en peso, preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i.1) consiste en agua, la fuente de boro, la fuente de silicio y el agente director de la estructura de marco de tipo BEA, y en el que al menos el 99 % en peso, preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la mezcla de síntesis acuosa sometida a las condiciones de cristalización hidrotérmica en (ii) consiste en la mezcla obtenida de (i.3) y la fuente de estaño.
- 15 3.- El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que las condiciones de precrystalización hidrotérmica según (i.2) comprenden una temperatura de precrystalización hidrotérmica en el intervalo de 110 a 190 °C, preferentemente en el intervalo de 120 a 180 °C.
- 20 4.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de estaño es uno o más de alcóxidos de estaño(II), alcóxidos de estaño(IV), sales de estaño(II) de ácidos orgánicos, sales de estaño(IV) de ácidos orgánicos, sales de estaño(II) de ácidos inorgánicos, sales de estaño(IV) de ácidos inorgánicos, preferentemente una o más de SnCl₄, Sn(IV)-acetato, Sn(IV)-terc-butóxido, SnBr₄, SnF₄, dicloruro de Sn(IV)-bisacetilacetato; dibromuro de Sn(IV)-bisacetilacetato, Sn(II)-acetato, Sn(II)-acetilacetato, Sn(II)-citrato, SnCl₂, SnF₂, SnI₂, SnSO₄, en el que la fuente de estaño comprende preferentemente, y más preferentemente es, Sn(II)-acetato o Sn(IV)-terc-butóxido; en el que la fuente de boro es una o más de ácido bórico, boratos, haluros de boro y óxido de boro (B₂O₃), en el que la fuente de boro comprende preferentemente, y más preferentemente es, ácido bórico; en el que la fuente de silicio es una o más de sílice de combustión y sílice coloidal, en el que la fuente de silicio comprende preferentemente, y más preferentemente es, sílice coloidal, en el que la fuente de silicio comprende preferentemente, y más preferentemente es, sílice coloidal estabilizada con amoníaco; y en el que el agente director de la estructura de marco de tipo BEA comprende, y preferentemente es, hidróxido de tetraetilamonio.
- 25 5.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i.1), la relación en peso del boro con respecto al silicio está en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,7:1, más preferentemente en el intervalo de 0,9:1 a 14:1; la relación en peso del agente director de la estructura de marco de tipo BEA con respecto al silicio está en el intervalo de 0,10:1 a 0,30:1, preferentemente en el intervalo de 0,15:1 a 0,27:1, más preferentemente en el intervalo de 0,20:1 a 0,24:1; y en el que en la mezcla de síntesis acuosa proporcionada en (i.3), la relación en peso del estaño con respecto al silicio está en el intervalo de 0,005:1 a 0,1:1, preferentemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,06:1, más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,05:1.
- 30 6.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las condiciones de cristalización hidrotérmica según (ii) comprenden una temperatura de cristalización hidrotérmica en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 110 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 120 a 180 °C.
- 7.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además:
- 35 (iii) separar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA de su licor madre, comprendiendo preferentemente el lavado del material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA con un agente de lavado, preferentemente agua;
- 40 (iv) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA obtenido a partir de (iii) a condiciones de secado, que comprenden preferentemente una temperatura de secado en el intervalo de 60 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 80 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 100 a 180 °C;
- 50 (v) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA obtenido a partir de (iv) a condiciones de calcinación, que comprenden preferentemente una temperatura de calcinación en el

intervalo de 400 a 700 °C, preferentemente en el intervalo de 420 a 680 °C, más preferentemente en el intervalo de 450 a 650 °C.

8.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además:

5 (vi) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA a desboronación, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño desboronado, y dicho sometimiento a desboronación comprende preferentemente:

(vi.1) tratar con un ácido el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA;

(vi.2) lavar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA tratado con ácido con un agente de lavado, preferentemente agua; o comprende preferentemente:

10 (vi.1) tratar el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA con agua que no contiene un ácido;

(vi.2) lavar opcionalmente el material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA tratado con agua con un agente de lavado, preferentemente agua;

15 en el que el tratamiento según (vi.1) se lleva a cabo a una temperatura de la mezcla acuosa que comprende el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA, en el intervalo de 60 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 80 a 100 °C, más preferentemente en el intervalo de 90 a 100 °C.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende además:

20 (vii) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA desboronado a condiciones de secado, que comprenden preferentemente una temperatura de secado en el intervalo de 60 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 80 a 190 °C, más preferentemente en el intervalo de 100 a 180 °C;

25 (viii) someter el material zeolítico que contiene estaño y que tiene el marco de tipo BEA desboronado obtenido a partir de (vii) a condiciones de calcinación, que comprenden preferentemente una temperatura de calcinación en el intervalo de 400 a 700 °C, preferentemente en el intervalo de 420 a 680 °C, más preferentemente en el intervalo de 450 a 650 °C.

30 10.- Un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, con un contenido de estaño comprendido entre el 0,5 y el 10 % en peso, calculado como estaño elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, y con un contenido de boro comprendido entre el 0,5 y el 9 % en peso, calculado como boro elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, en el que preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso, y más preferentemente al menos el 99 % en peso del marco zeolítico consiste en Sn, B, Si, O y H, y tiene un espectro de DRX que comprende picos en ángulos de difracción 2 theta de $(8,0 \pm 0,1)^\circ$, $(22,0 \pm 0,1)^\circ$, $(23,0 \pm 0,1)^\circ$, $(25,9 \pm 0,1)^\circ$, $(27,3 \pm 0,1)^\circ$, y tiene una cristalinidad de al menos 55 % determinada según DRX.

35 11.- El material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA de la reivindicación 10, caracterizado además por una o más de las siguientes características:

- una superficie específica BET de al menos 400 m²/g, preferentemente en el intervalo de 400 a 600 m²/g, preferentemente en el intervalo de 450 a 550 m²/g, determinada según la norma DIN 66131;

40 - una cristalinidad en el intervalo del 55 al 85 %, preferentemente en el intervalo del 60 al 85 %, más preferentemente en el intervalo del 65 al 85 %, determinada según XRD;

- un volumen de microporos en el intervalo de 0,12 a 0,14 cm³/g, determinado según la norma DIN 66135;

- un tamaño medio de los cristales como máximo de 100 nm, preferentemente en el intervalo de 5 a 100 nm, determinado según SEM;

45 - una banda de absorción con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm y, opcionalmente, otra banda de absorción con un máximo en el intervalo de 230 a 300 nm, determinada según UV-VIS;

- un espectro FT-IR en el que la relación del máximo de absorción de una primera banda con un máximo en el intervalo de 3700 a 3750 cm⁻¹ con respecto al máximo de absorción de una segunda banda con un máximo en el intervalo de 3550 a 3699 cm⁻¹ está en el intervalo de 0,5 a 2,0, preferentemente en el intervalo de 0,7 a 1,5;

- una absorción de agua de al menos el 10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 35 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 15 al 35 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 20 al 35 % en peso, determinado mediante isotermas de adsorción-desorción de agua.

- 5 12.- El material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA de la reivindicación 10 u 11, obtenible u obtenido por medio de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10 13.- Un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA con un contenido de estaño del 0,5 al 10 % en peso, calculado como estaño elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA, y con un contenido de boro del 0 al 0,15 % en peso, calculado como boro elemental y basado en el peso total del material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA, en el que al menos el 99 % en peso, preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del marco zeolítico está formado por Sn, B, Si, O y H,
- con una cristalinidad de al menos el 55 %, determinada según DRX,
- con una absorción de agua del 15 al 35 % en peso, determinada mediante isotermas de adsorción-desorción de agua,
- 15 con una banda de absorción con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm y, opcionalmente, otra banda de absorción con un máximo en el intervalo de 230 a 300 nm, determinada según UV-VIS, y
- con una superficie específica BET en el intervalo de 450 a 600 m²/g, determinada según la norma DIN 66131.
- 14.- El material zeolítico que contiene estaño que tiene el marco de tipo BEA de la reivindicación 13, obtenible u obtenido por un procedimiento según la reivindicación 8 o 9.
- 20 15.- El uso de un material zeolítico que contiene estaño y boro y que tiene un marco de tipo BEA según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 como material catalíticamente activo, preferentemente como material catalíticamente activo bifuncional, más preferentemente como material catalíticamente activo bifuncional en una reacción para la que se combina una función ácida catalíticamente activa con una función redox catalíticamente activa del material catalíticamente activo.
- 25 16.- El uso de un material zeolítico que contiene estaño y que tiene un marco de tipo BEA según la reivindicación 13 o 14 como un material catalíticamente activo, preferentemente como un material catalíticamente activo en reacciones de oxidación, incluidas las reacciones de oxidación de tipo Baeyer-Villiger y las reacciones de oxidación de tipo Oppenauer, en reacciones de reducción, incluidas las reacciones de reducción de tipo Meerwein-Ponndorf-Verley, las reacciones de condensación de aldol, las reacciones de retro-aldol, incluida la reacción de la glucosa al ácido láctico,
- 30 en reacciones de isomerización, incluida la isomerización de glucosa a fructosa.

Figura 1

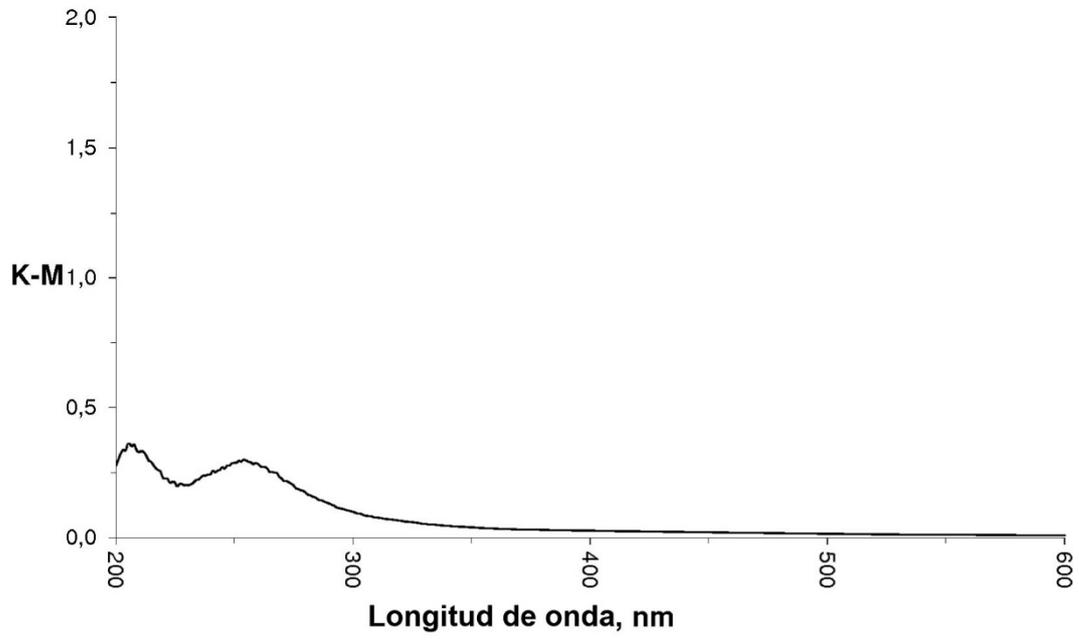
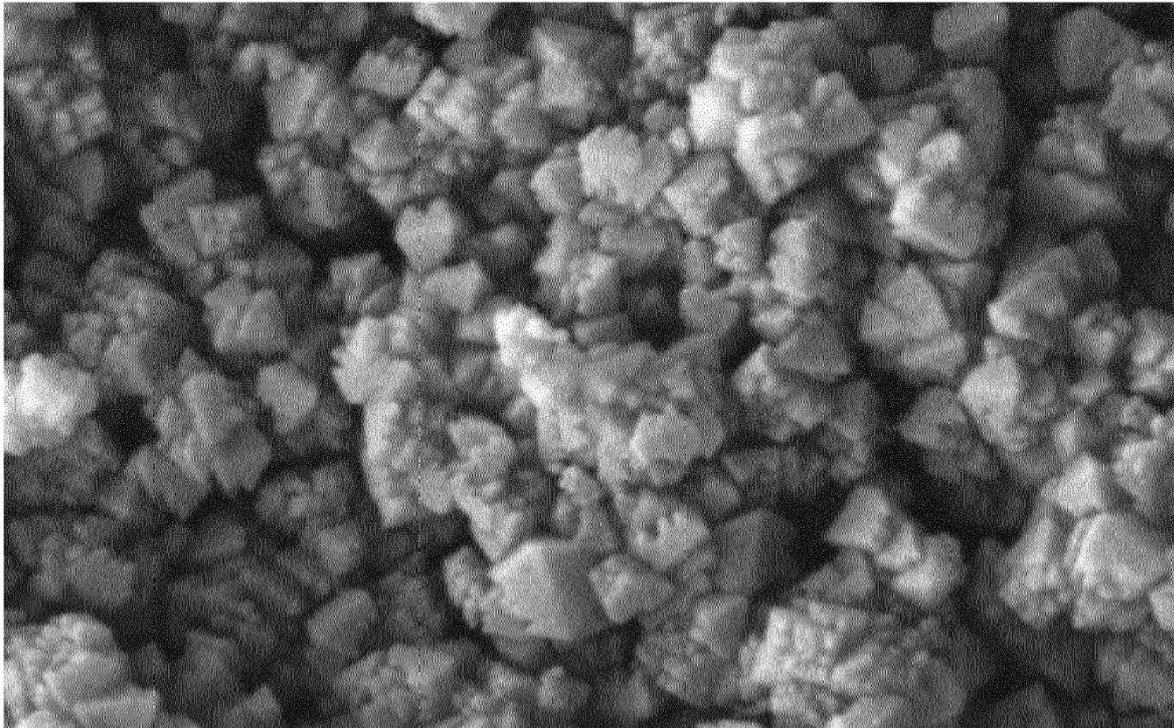


Figura 2



75000 : 1

500 nm

Figura 3

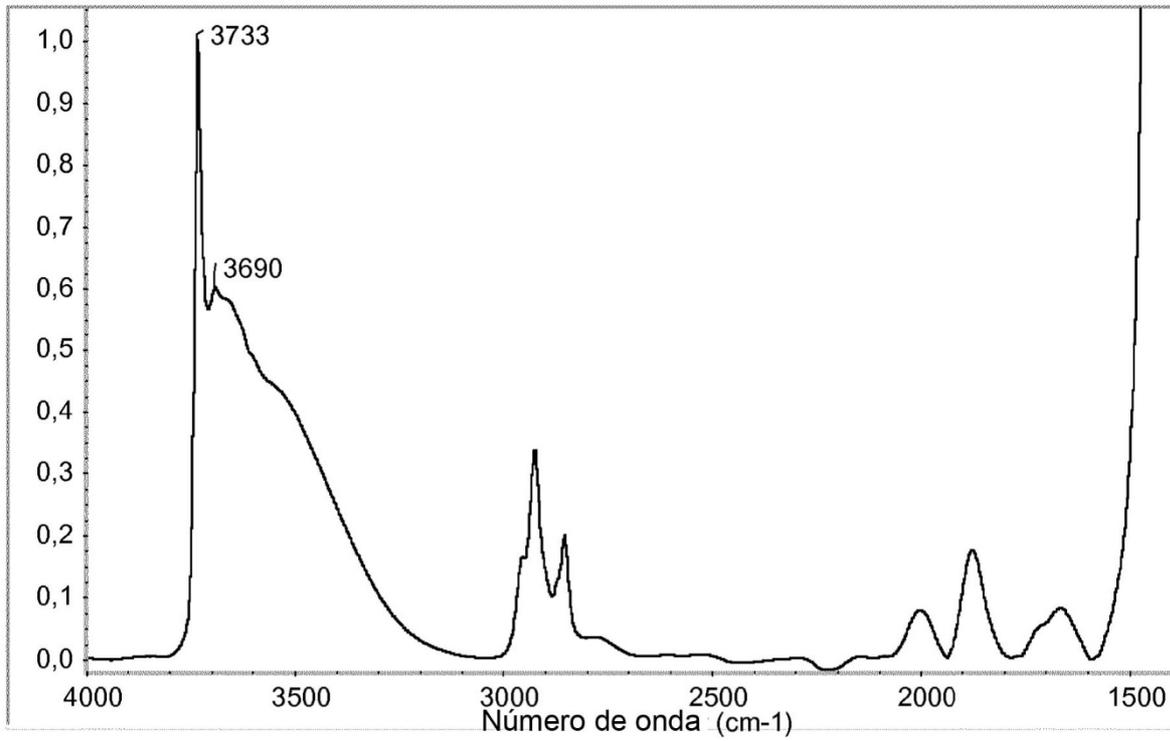


Figura 4

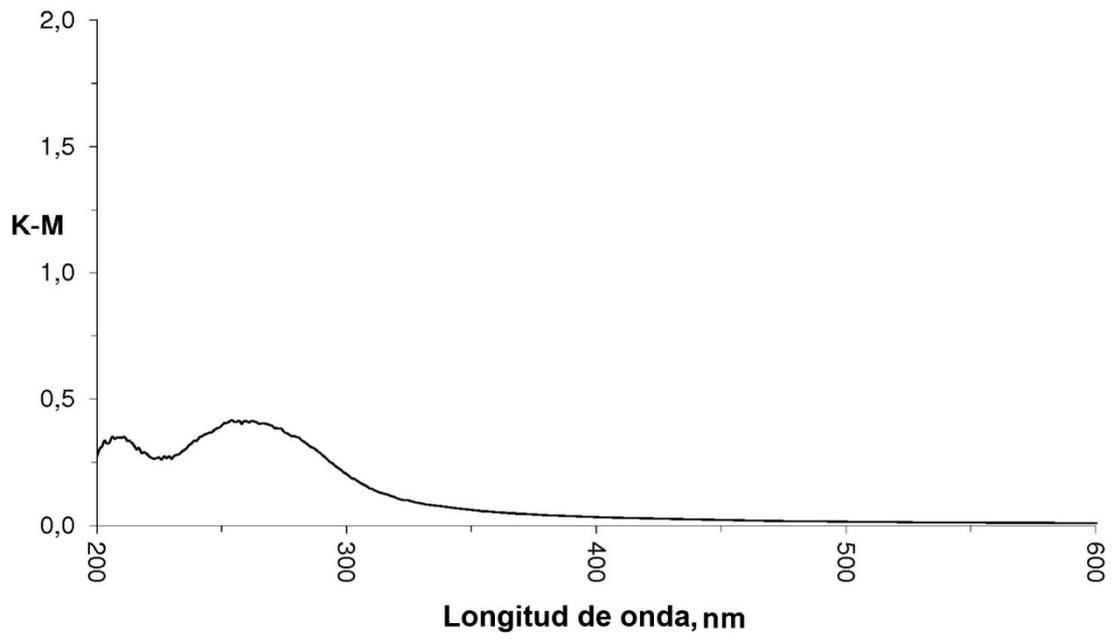
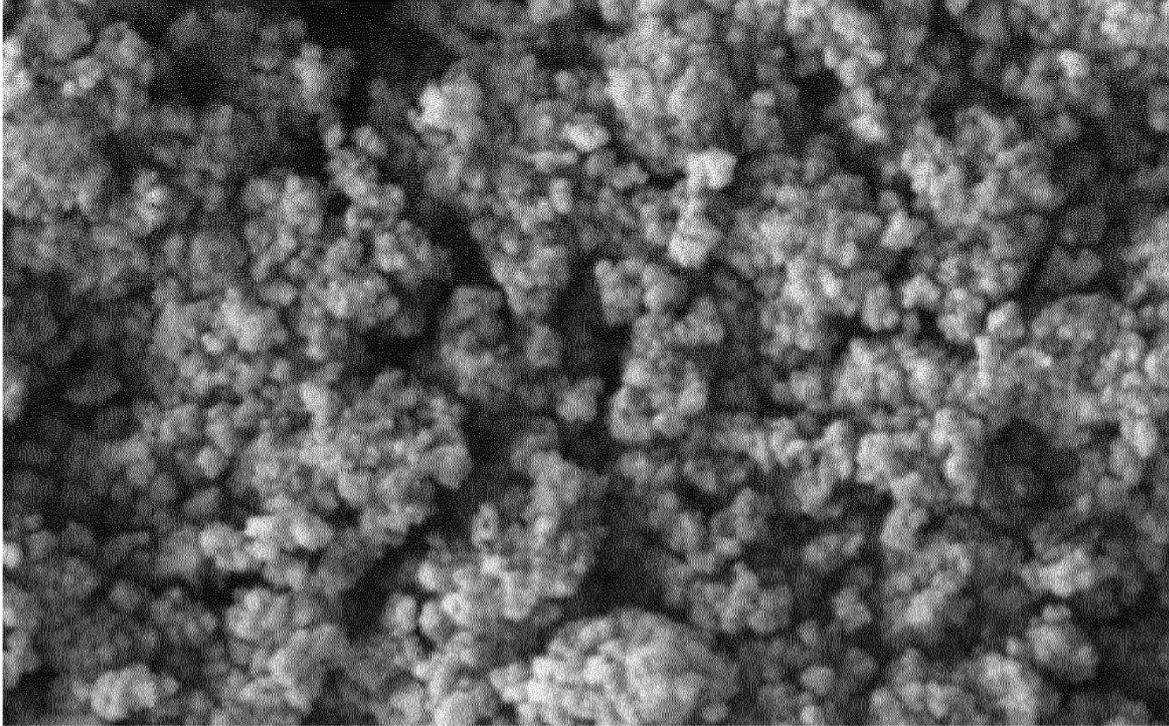


Figura 5



75000 : 1

500 nm

Figura 6

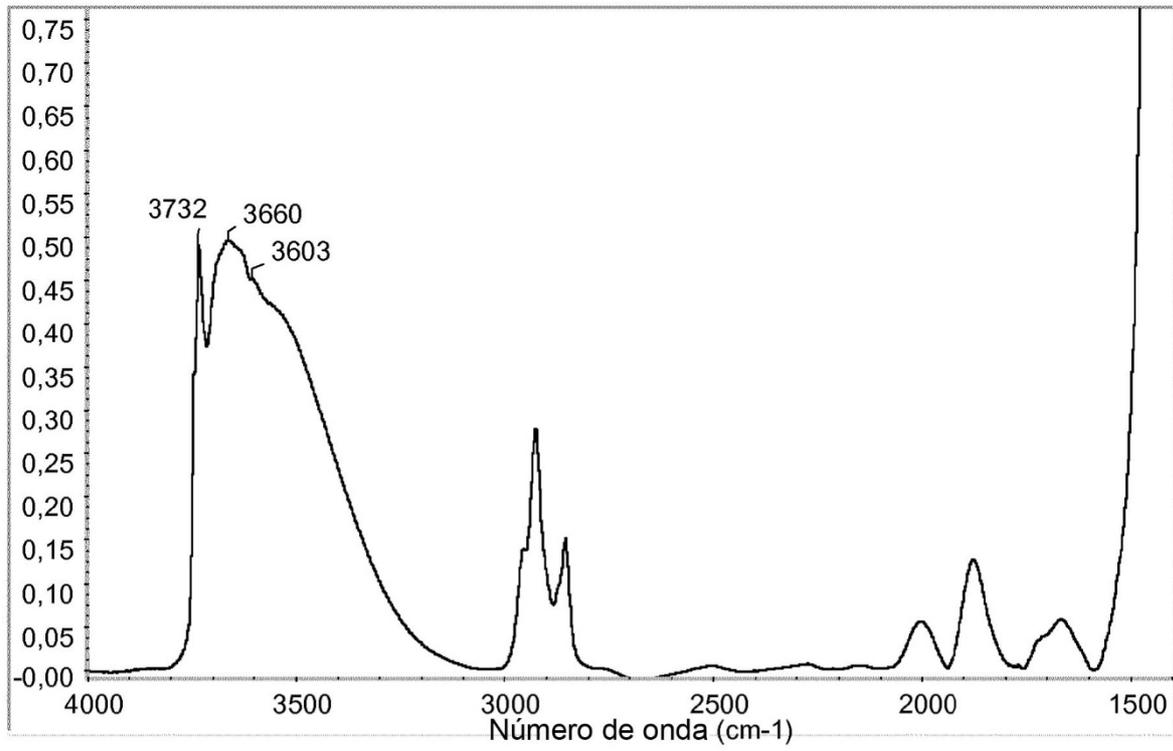


Figura 7

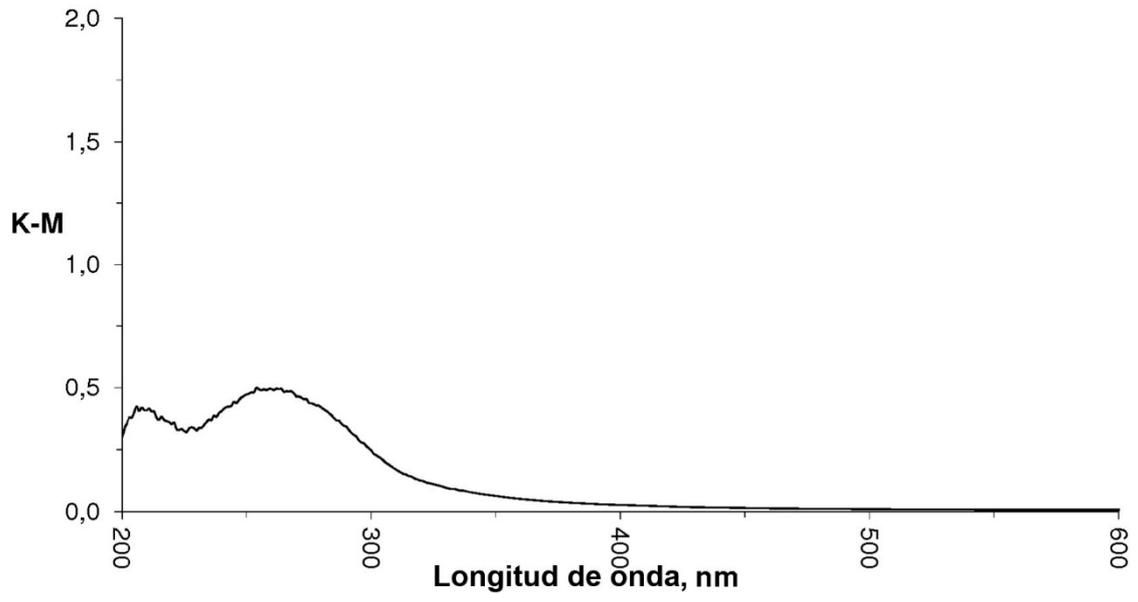
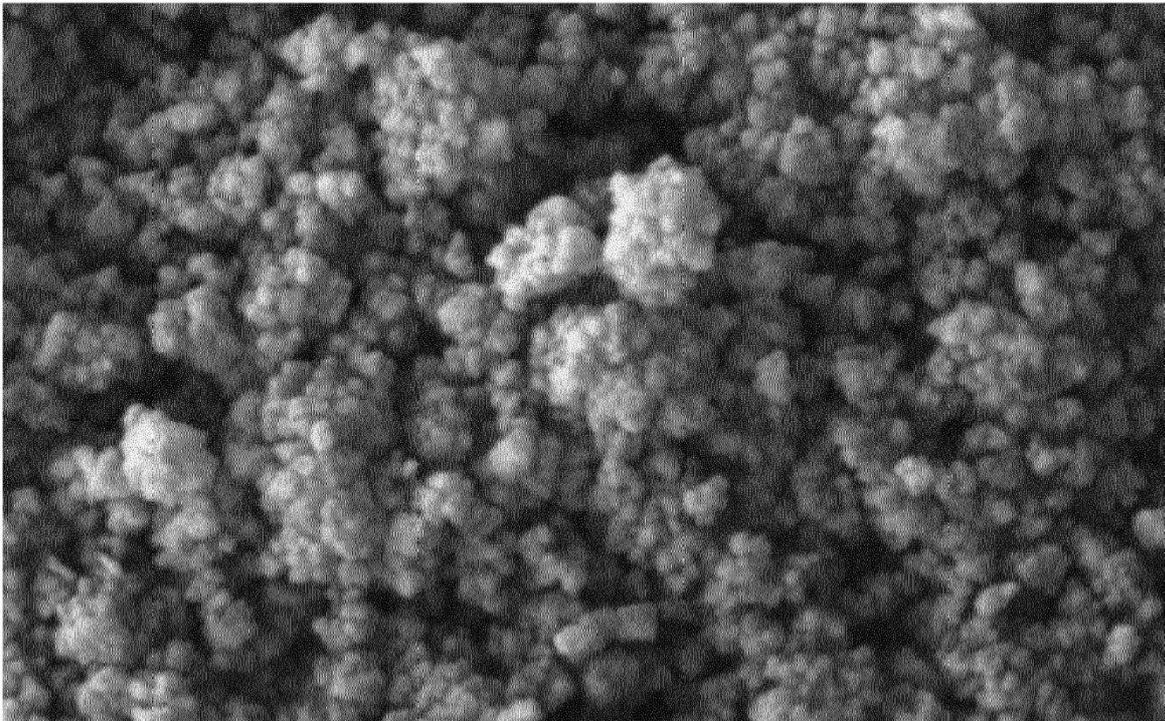


Figura 8



75000 : 1

500 nm

Figura 9

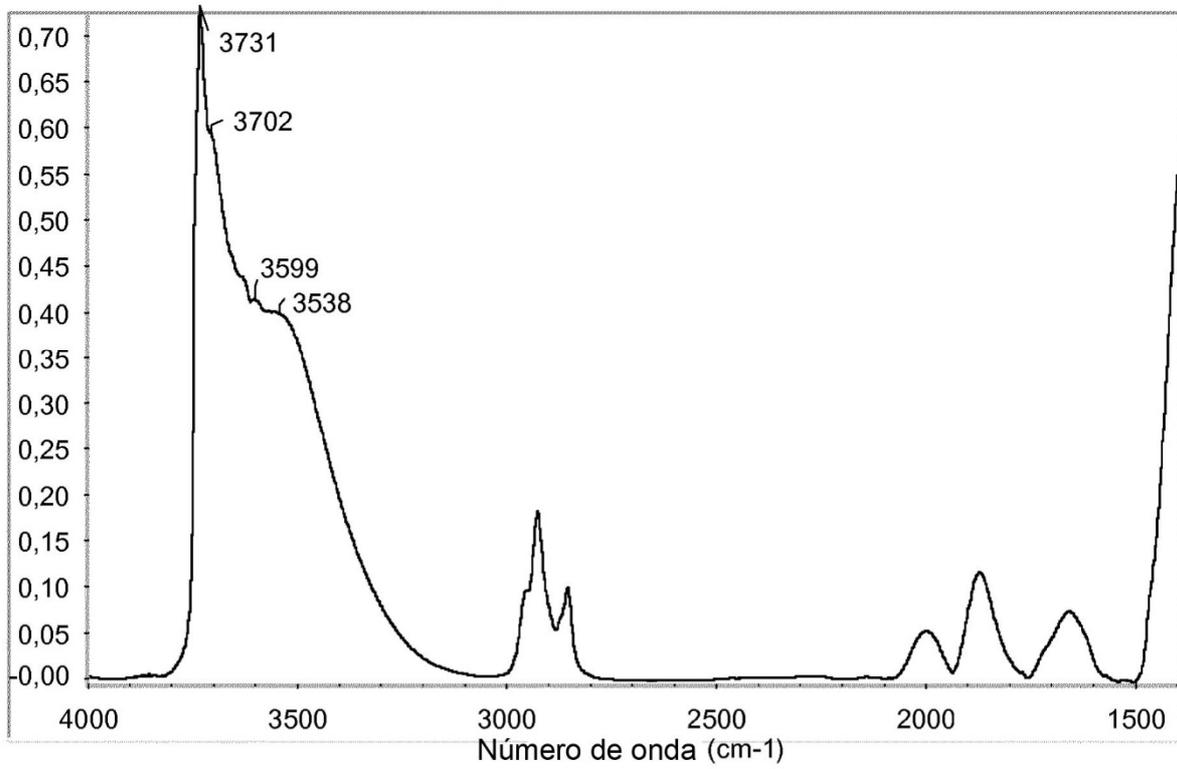


Figura 10

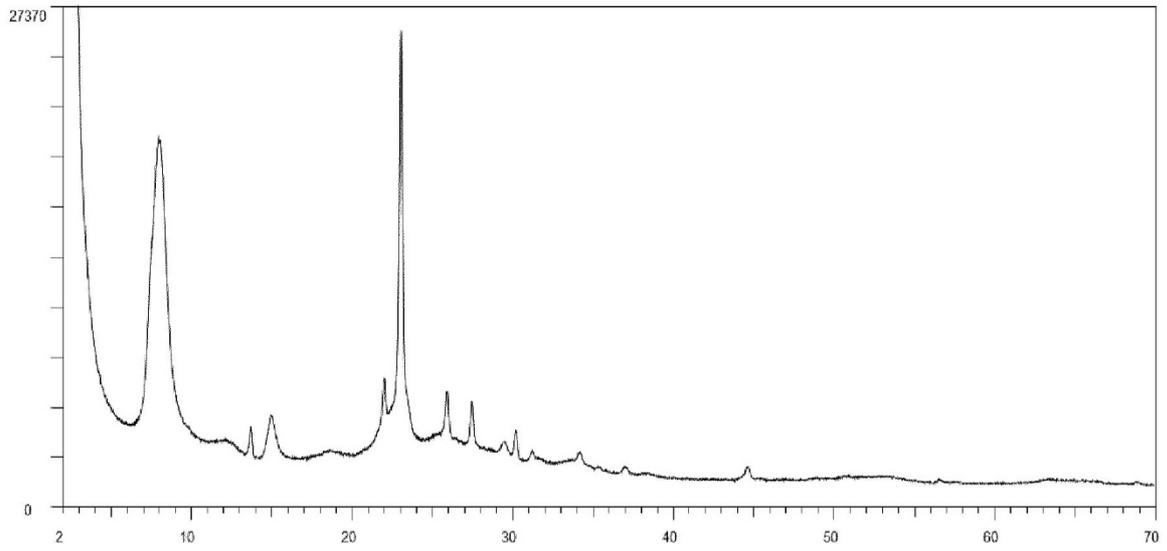


Figura 11

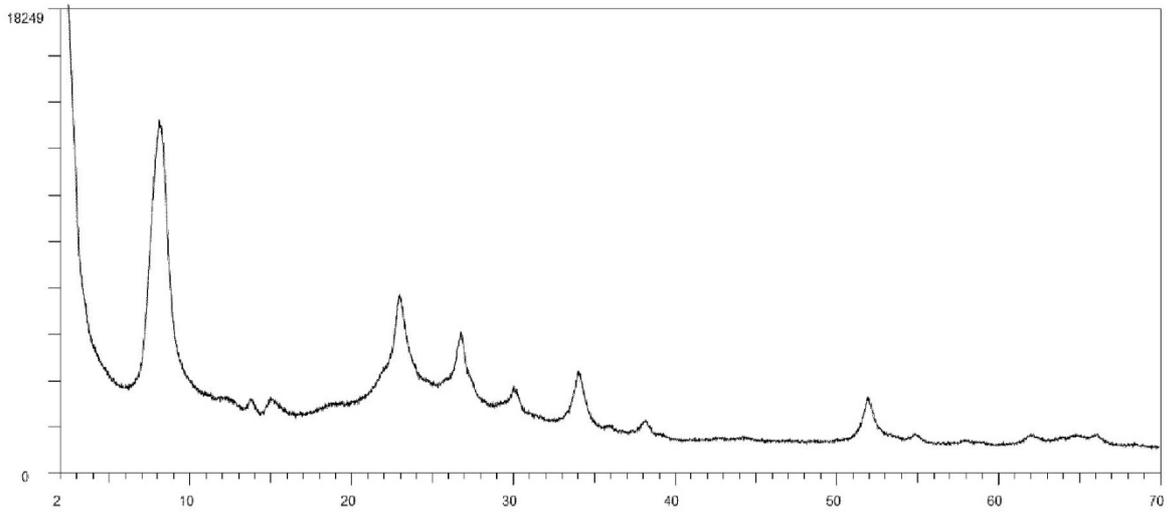


Figura 12

