

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2013/171350 A1

(43) Fecha de publicación internacional
21 de noviembre de 2013 (21.11.2013) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 29/89 (2006.01) *C01B 37/02* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/000120

(22) Fecha de presentación internacional:
9 de mayo de 2013 (09.05.2013)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201230752 18 de mayo de 2012 (18.05.2012) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICA (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; Centro de Transferencia de Tecnología-UPCT, Camino de Vera, 46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **CORMA CANÓS, Avelino**; Centro de Transferencia de Tecnología-UPCT, Camino de Vera, 46022 Valencia (ES). **MOLINER MARÍN, Manuel**; Centro de Transferencia de Tecnología-UPCT, Camino de Vera, 46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**; C/ Los Madroños 23, Velilla de San Antonio, 28891 Madrid (ES).

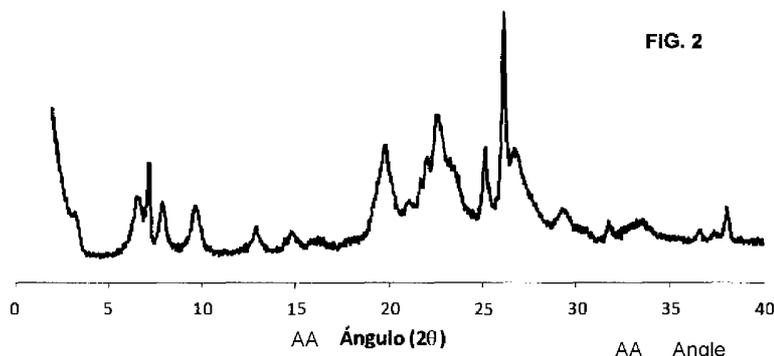
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING THE TITANOSILICATE FORM OF MWW ZEOLITE USING A PURE SILICA MWW MATERIAL AS A PRECURSOR, AND THE USE THEREOF

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LA FORMA TITANOSILICATO DE LA ZEOLITA MWW UTILIZANDO MWW PURA SÍLICE COMO PRECURSOR Y SU USO



(57) Abstract: The invention relates to a method for the synthesis of the metalosilicate form of MWW zeolite, comprising at least the following steps: i) preparation of the pure silica MWW precursor by heating a mixture comprising at least one organic compound that acts as an organic structure-directing agent (OSDA), and at least one source of silicone and water, among other compounds that may be required (such as fluoride anions), followed by the recovery of the resulting crystalline solid and the calcination thereof in order to eliminate the organic compound remains; ii) preparation of the MWW metalosilicate by heating the pure silica precursor produced in the first step together with at least one source of the metal (M), water, and at least one organic molecule (organic structure-directing agent, OSDA) normally used in the typical preparation of MWW materials, M being selected from at least one element of groups 3 to 14 of period 4 or higher of the periodic table; and iii) recovery and calcination of the material produced in i).

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



WO 2013/171350 A1

La presente invención se refiere a un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW que comprende, al menos, los siguientes pasos: i) Preparación del precursor MWW pura sílice calentando una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (ADEO), al menos una fuente de silicio y agua, entre otros compuestos que puedan ser necesarios (como por ejemplo aniones fluoruro); seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación para eliminar los restos de compuesto orgánico. ii) Preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor pura sílice obtenido en el primer paso junto con al menos una fuente del metal (M), agua, y al menos una molécula orgánica (agente director de estructura orgánico, ADEO) utilizada normalmente en la preparación típica de materiales MWW. Donde M está seleccionado entre, al menos, un elemento de los grupos 3 a 14 del periodo 4 o más de la tabla periódica, iii) Recuperación y calcinación del material obtenido en i).

PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LA FORMA TITANOSILICATO DE LA ZEOLITA MWW UTILIZANDO MWW PURA SÍLICE COMO PRECURSOR Y SU USO

DESCRIPCIÓN

5

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW utilizando la zeolita MWW en su forma pura sílice
10 como precursor en combinación con, al menos, una fuente de metal y un disolvente y, al menos, una molécula orgánica típica necesaria en la preparación de materiales MWW.

Antecedentes de la Invención

15

De manera general, las zeolitas o tamices moleculares se describen como materiales formados por tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, P, Ge, B, Ti, Sn...$), interconectados entre sí por átomos de oxígeno, creando poros y cavidades de tamaño y forma uniforme en el rango molecular. Estos materiales zeolíticos tienen aplicaciones importantes como
20 catalizadores, adsorbentes o intercambiadores de iones entre otras.

Las zeolitas pueden ser clasificadas según el tamaño de sus canales y poros. En este sentido, las zeolitas con canales limitados por 8-T átomos se denominan "zeolitas de poro pequeño" (aperturas alrededor de los 4 Å), las zeolitas con canales limitados por
25 10-T átomos son "zeolitas de poro mediano" (aperturas alrededor de 5.5 Å), las que sus canales se encuentran limitados por 12-T átomos son "zeolitas de poro grande" (aperturas alrededor de 7 Å) y finalmente, aquellas zeolitas cuyos canales están limitados por más de 12-T átomos se denominan "zeolitas de poro extragrande" (con aperturas superiores a 7 Å). Las zeolitas también se pueden clasificar atendiendo a la
30 conectividad de sus poros. Así, las zeolitas "unidimensionales" son aquellas con un solo canal, las "bidimensionales" son aquellas que comprenden dos canales con diferente dirección en el cristal microporoso y las tridimensionales son aquellas con tres canales con diferente dirección en el cristal.

Actualmente, más de 200 estructuras zeolíticas han sido aceptadas por la International Zeolite Association ("IZA"), y cada una de estas estructuras se identifica por un código compuesto por tres letras mayúsculas.

- 5 Una estructura muy interesante es la identificada como MWW. Este código se utiliza para la zeolita comúnmente conocida como MCM-22, que debido a la peculiar arquitectura de sus poros, se trata de una zeolita muy utilizada como catalizador en refinería y petroquímica. Está formada por un sistema de dos poros independientes (no interconectados) con aperturas de 10 miembros en el anillo de ambos poros (10-T)
10 (Leonowicz et al. Science, 1994, 264, 1910). Uno de estos sistemas se define como un canal bidimensional sinusoidal y el otro comprende supercavidades de 7.1x7.1x18.2 Å.

La forma aluminosilicato de este material, que presenta una acidez de Brønsted fuerte, ha sido ampliamente sintetizada utilizando diferentes moléculas orgánicas (aminas o
15 cationes de amonio cuaternario), y se ha utilizado en varias reacciones catalíticas ácidas, como alquilación de benceno (Cheng et al. Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, 121, 53).

Junto con la zeolita MCM-22, se han descrito otros silicoaluminatos relacionados con
20 estructura de red similar, como por ejemplo MCM-49 (Lawton et al., J. Phys. Chem., 1996, 100, 3788), SSZ-25 (Zones et al., Chem. Eur. J. 2001, 7, 1990), ITQ-30 (Corma et al., J. Catal., 2006, 241, 312), o SSZ-70 (Archer et al., Chem. Mater. 2010, 22, 2563).

Los silicoaluminatos descritos arriba se han utilizado como catalizadores ácidos
25 eficientes en diversos procesos químicos que requieren acidez de Brønsted. Sin embargo, otras formas metalosilicato, que comprenden heteroátomos diferentes al aluminio, pueden ser útiles como catalizadores particulares gracias a la diferencia de sus propiedades fisico-químicas. En este sentido, se han introducido con éxito diversos metales de transición, como Ti o Sn, en algunas estructuras zeolíticas (Corma et al.,
30 Nature, 2001, 412, 423), y estos materiales han sido utilizados como catalizadores muy selectivos en reacciones de oxidación.

Como aproximación general, el método de síntesis más sencillo para obtener la forma metalosilicato de una zeolita consiste en introducir una fuente de metal en las mismas condiciones de la síntesis del polimorfo pura sílice. Aunque la ausencia de cationes alcalinos no es imprescindible, su presencia en el gel de síntesis podría impedir la
5 inserción de átomos de metal aislados, como por ejemplo titanio, en la red.

En muchas ocasiones, la síntesis directa de los metalosilicatos no se consigue de manera fácil, por lo que existen otras alternativas a la misma, como por ejemplo, procesos post-sintéticos para introducir/eliminar de manera selectiva heteroátomos.

10

En el caso particular del material MWW, se ha descrito el polimorfo pura sílice denominado ITQ-1 (Díaz et al. 2000, US Patent 6,077,498). Este material puede ser sintetizado como pura sílice utilizando como Agente Director de Estructura Orgánico (ADEO) N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda), o una mezcla de TMAda y
15 hexametilénimina (HMI), ambos en ausencia de cationes alcalinos. De esta manera, las condiciones descritas para la preparación de la ITQ-1 serían las adecuadas para la síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW, como por ejemplo su forma titanosilicato. Aunque se ha investigado mucho sobre este tema, la síntesis directa del polimorfo titanosilicato de la MWW en ausencia de cationes alcalinos no se ha descrito
20 hasta la fecha.

Debido a que la síntesis directa de titanosilicatos tipo MWW formados por geles que contienen Si y Ti en ausencia de cationes alcalinos es difícil, el grupo de Tatsumi ha descrito la utilización de ácido bórico como co-agente director de estructura inorgánico
25 para la síntesis directa del borotitanosilicato de la MWW (Tatsumi et al., J. Phys. Chem. B., 2001, 105, 2897). Las razones por las que el boro se introduce en el gel de síntesis son dos: la primera es porque el boro en posiciones de red muestra un acidez de Brønsted débil, y la segunda, porque el borosilicato de la MWW se puede sintetizar sin añadir cationes alcalinos en el medio de síntesis (Millini et al., Micropor. Mater., 1995, 4,
30 221). Una vez obtenido el borotitanosilicato de la MWW, la mayoría de los átomos de boro se eliminan de la red de la MWW con un tratamiento ácido post-síntesis.

Tatsumi et al. también han descrito un proceso de síntesis de la forma titanosilicato de la zeolita MWW utilizando una metodología racionalizada basada en cuatro pasos (Tatsumi et al., 2003, WO 03/074422 A1). En primer lugar, la síntesis del material MWW que comprende un elemento del grupo 13, preferentemente boro; en segundo lugar, la
5 calcinación de dicho material para eliminar el contenido en orgánicos así como diversos tratamientos ácidos (2 ó 3) para eliminar los átomos de boro; en tercer lugar la síntesis del metalosilicato, por ejemplo el titanosilicato calentando el precursor tratado con ácido obtenido en el paso anterior junto con una mezcla que contiene un Agente Director de Estructura Orgánico (ADEO), una fuente de metal y agua; y cuarto, un proceso de
10 calcinación para obtener el metalosilicato MWW y posterior tratamiento ácido para eliminar las especies de Ti octahédrico.

Estas metodologías son muy interesantes ya que permiten la preparación del metalosilicato MWW, y especialmente del titanosilicato MWW. Aún así, en ambos
15 procesos, se requiere de la utilización de un heteroátomo diferente de Si y Ti (en el caso del titanosilicato), ya sea en el medio de síntesis y/o en la red del material MWW, lo que supone un importante inconveniente para estos procesos. En ambos casos son necesarios varios tratamientos ácidos (2 ó 3) para eliminar el boro de los materiales MWW. Además, la eliminación completa de boro de la red o de los poros no es posible,
20 y adicionalmente otros componentes del sólido pueden ser también eliminados al mismo tiempo con estos tratamientos. La presencia de heteroátomos no deseados en el sólido final, puede dirigir hacia reacciones secundarias obteniendo una mayor cantidad de productos no deseados.

25 **Descripción de la Invención**

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW utilizando la forma pura sílice del material MWW como precursor. Este proceso implica el uso de zeolita MWW pura sílice en combinación con,
30 al menos, una fuente de metal junto con un disolvente y, al menos, una molécula orgánica de las que se usa típicamente en la síntesis de materiales tipo MWW.

Esta nueva metodología permite la síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW partiendo de un precursor pura sílice, evitando el uso de un co-agente director de estructura inorgánico, como por ejemplo boro, ya sea en la preparación directa del metalo-borosilicato MWW o en el borosilicato MWW utilizado como precursor descrito por Tatsumi et al. (Tatsumi et al., J. Phys. Chem. B., 2001, 105, 2897; Tatsumi et al., 2003, WO 03/074422 A1). La presente invención mejora las metodologías de síntesis descritas hasta la fecha ya que no requiere de tratamientos ácidos para eliminar el co-agente director de estructura inorgánico, como el boro. Además, el procedimiento de la presente invención permite la preparación de metalosilicatos MWW sin necesidad de añadir cationes alcalinos en el medio de síntesis.

La presente invención también se refiere al uso del metalosilicato MWW sintetizado según el procedimiento descrito anteriormente como catalizador en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos utilizando peróxido de hidrógeno y/o hidroperóxidos orgánicos y peróxidos como oxidantes.

La presente invención se refiere a un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- i) Preparación del precursor MWW pura sílice calentando una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (ADEO), al menos una fuente de silicio y agua, entre otros compuestos que puedan ser necesarios (como por ejemplo aniones fluoruro); seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación para eliminar los restos de compuesto orgánico.
- ii) Preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor pura sílice obtenido en el primer paso junto con al menos una fuente del metal (M), agua, y al menos una molécula orgánica (agente director de estructura orgánico, ADEO) utilizada normalmente en la preparación típica de materiales MWW.
Donde M está seleccionado entre, al menos, un elemento de los grupos 3 a 14 del periodo 4 o más de la tabla periódica.
- iii) Recuperación y calcinación del material obtenido en ii)

Según una realización particular, la mezcla de síntesis final del paso i) puede comprender la siguiente composición molar:

5 Si : a OSDA : b H₂O

donde a está comprendido entre 0.01 y 1, preferentemente entre 0.05 y 0.7 y más preferentemente entre 0.1 y 0.5.

10 donde b está comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 50, y más preferentemente entre 5 y 30.

Según otra realización particular, la mezcla de síntesis final del paso ii) puede comprender la siguiente composición molar:

15 Si : a OSDA : b H₂O : c M

donde a está comprendido entre 0.01 y 2, preferentemente entre 0.1 y 2 y más preferentemente entre 0.3 y 1.

20 donde b está comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 50, y más preferentemente entre 5 y 30.

25 donde c está comprendido entre 0.001 y 1, preferentemente entre 0.01 y 0.5 y más preferentemente entre 0.01 y 0.1.

Según una realización particular, en la preparación del paso i) cualquier fuente de silicio puede ser utilizada. Preferentemente dicha fuente de silicio está seleccionada entre, al menos, óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada,
30 tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico y combinaciones de las mismas entre otras.

Según otra realización particular, en los pasos i) y ii) el compuesto orgánico utilizado como agente director de estructura orgánico (ADEO) puede ser un compuesto que

contiene nitrógeno. De manera más preferente, el ADEO está seleccionado entre, al menos, una amina y/o un amonio cuaternario, y de manera más preferente está seleccionado entre piridina, hexametenimina, heptameteniminia, piperazina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, N,N,N-trimetil-2-adamantamonio y combinaciones de los mismos, entre otros.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el metal del paso ii) puede estar seleccionado entre, al menos, un elemento de los grupos 3 al 14 del período 4 o más de la tabla periódica, preferentemente entre titanio, estaño, zirconio, plomo, vanadio, tántalo, hierro y combinaciones de los mismos, y más preferentemente titanio.

Según el proceso de cristalización descrito en i) y ii), los tratamientos hidrotermales se llevan a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas. La temperatura puede estar comprendida entre 100 y 200°C, preferentemente entre 130 y 175°C y más preferentemente entre 150 y 175°C. El tiempo de cristalización puede estar comprendido entre 6 horas y 50 días, preferentemente entre 1 y 14 días, y más preferentemente entre 2 y 10 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

Según una realización particular, es posible añadir cristales de MWW como semillas a la mezcla de síntesis en cantidades hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos para favorecer la síntesis descrita en i) y ii). Estas semillas pueden ser introducidas tanto antes como durante el proceso de cristalización.

Después de la cristalización descrita en i) y ii), el sólido resultante se separa de las aguas madre y se recupera. Los sólidos pueden ser lavados y separados de las aguas madre por diferentes técnicas seleccionadas entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación o cualquier otra técnica de separación sólido-líquido, así como combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, se pueden llevar a cabo tratamientos ácidos adicionales después de la recuperación del sólido en el paso iii) y antes de la

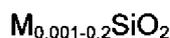
calcinación, para eliminar de manera selectiva las especies metálicas situadas en posiciones extrared.

Según una realización particular de la presente invención, la obtención del material cristalino calcinado de las etapas i) y iii) comprende una etapa de eliminación del contenido orgánico recluido en su interior. Este proceso de eliminación del orgánico puede ser realizado mediante una extracción y/o tratamiento térmico a una temperatura superior a 25°C, preferentemente entre 100 y 1000°C, durante un período de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

10

El material producido según la presente invención puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

El material obtenido según el procedimiento de la presente invención, en su forma metalosilicato, tiene la estructura de red de la zeolita MWW y la siguiente composición molar:



La presente invención también se refiere al uso del material obtenido según el procedimiento descrito anteriormente en procesos de transformación de alimentaciones de compuestos orgánicos. Estos procesos se llevan a cabo poniendo en contacto la alimentación con el material activo obtenido según la presente invención.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos utilizando, al menos, un compuesto seleccionado entre peróxidos de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos, peróxidos y combinaciones de los mismos como oxidantes.

Breve descripción de las Figuras

Figura 1: Patrón de difracción de la zeolita MWW pura sílice sintetizada en el Ejemplo 2 de la presente invención.

Figura 2: Patrón de difracción de la forma titanosilicato de la zeolita MWW sintetizada en el Ejemplo 4 de la presente invención.

Figura 3: Espectro UV-Vis de la forma titanosilicato de la zeolita MWW sin calcinar
5 sintetizada en el Ejemplo 4 de la presente invención.

Figura 4: Espectro UV-Vis de la muestra MWW titanosilicato tratada con ácido según el Ejemplo 5 de la presente invención.

10 **Ejemplos**

Ejemplo 1: Síntesis del catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio

Se mezclan 29.6 g de 1-Adamantamina (Sigma-Aldrich) y 64 g de carbonato potásico
15 (Sigma-Aldrich) con 320 ml de cloroformo. Posteriormente, se añaden 75 g de yoduro de metilo (Sigma-Aldrich) lentamente mientras la reacción se mantiene agitada en un baño de hielo. La reacción se mantiene durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo especificado, el producto obtenido se filtra y se lava con eter dietílico, y el sólido resultante es extraído con cloroformo. El producto final es yoduro de N,N,N-
20 trimetil-1-adamantamonio. Finalmente, se obtiene la forma hidróxido de dicha sal mediante un proceso de intercambio aniónico utilizando una resina de intercambio.

Ejemplo 2: Síntesis de la forma pura sílice de la zeolita MWW

25 Se mezclan 113.34 g de una disolución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (7.5% peso) con 26.9 g de agua y 5.12 g de hexametiliminina (Sigma-Aldrich). Posteriormente, se añaden 0.97 g de cloruro sódico y 10 g de sílice (Aerosil 200, Degussa) a la mezcla, manteniendo el gel resultante en agitación durante 30 minutos. Finalmente, el gel se transfiere a un autoclave con funda de Teflón, y se
30 calienta a una temperatura de 150°C durante 9 días en dinámico (60 rpm). El sólido obtenido tras la cristalización hidrotermal es filtrado y lavado con abundante agua, y finalmente secado a 100°C.

El sólido es caracterizado mediante Difracción de Rayos-X en Polvo (DRXP), obteniéndose el patrón de difracción característico del material MWW (ver Figura 1).

La muestra se calcina a 550°C en presencia de aire para eliminar el contenido orgánico
5 recluso en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 3: Otro ejemplo de la síntesis de la zeolita MWW pura sílice

Se mezclan 24.4 g de una disolución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-
10 adamantamonio (10.8% peso) con 17.8 g de agua y 1.54 g de hexametilamina
(Sigma-Aldrich). Posteriormente, se añaden 3 g de sílice (Aerosil 200, Degussa) a la
mezcla, manteniendo el gel resultante en agitación durante 30 minutos. Finalmente, el
gel se transfiere a un autoclave con funda de Teflón, y se calienta a una temperatura de
150°C durante 9 días en dinámico (60 rpm). El sólido obtenido tras la cristalización
15 hidrotermal es filtrado y lavado con abundante agua, y finalmente secado a 100°C.

El sólido es caracterizado mediante Difracción de Rayos-X en Polvo (DRXP),
obteniéndose el patrón de difracción característico del material MWW.

20 La muestra se calcina a 550°C en presencia de aire para eliminar el contenido orgánico
recluso en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

Ejemplo 4: Síntesis de la forma titanosilicato de la zeolita MWW

25 Se mezclan 289 mg de piperidina (99%, Sigma-Aldrich) con 294 mg de agua y 34 mg
de butóxido de titanio (97%, Sigma-Aldrich). La mezcla se mantiene en agitación
durante 30 minutos hasta la completa hidrólisis del butóxido de titanio. Entonces, se
añade en la mezcla 200 mg del precursor pura sílice calcinado sintetizado en el Ejemplo
2, manteniendo el gel resultante en agitación durante 30 minutos. La composición final
30 del gel es SiO₂ : 0.033 Ti : 1.0 Piperidina : 5 H₂O. Finalmente, el gel se transfiere a un
autoclave con funda de Teflon, y se calienta a 175°C durante 7 días en condiciones
estáticas. El sólido resultante tras la cristalización hidrotermal es filtrado y lavado con
abundante agua, y finalmente secado a 100°C.

El sólido es caracterizado mediante Difracción de Rayos-X en Polvo (DRXP), obteniéndose el patrón de difracción característico del material MWW (ver Figura 2).

- 5 El titanosilicato MWW sin calcinar es estudiado mediante espectroscopia UV-Visible para conocer si los átomos de Ti se han incorporado en la red cristalina del material. Como se observa en la Figura 3, parte de las especies de Ti están en coordinación tetraédrica (banda a 220 nm), y parte de las especies de Ti se encuentran en coordinación octaédrica (banda a 260 nm).

10

Ejemplo 5: Tratamiento ácido al material MWW titanosilicato sintetizado en el Ejemplo 4.

- Las especies de Ti en coordinación octaédrica del material MWW titanosilicato pueden eliminarse selectivamente mediante tratamiento ácido utilizando ácido nítrico (2M) durante 16 horas a 100°C (1 g de material en 20 ml of disolución de ácido nítrico). Siguiendo esta metodología, se elimina completamente el Ti en coordinación octaédrica (ver espectro UV-Vis en la Figura 4).

- 20 La muestra MWW titanosilicato tratada con ácido se calcina en presencia de aire a 550°C.

Los análisis químicos de la muestra calcinada indican una relación molar Si/Ti de 58.

- 25 **Ejemplo 6: Ensayo catalítico de la muestra MWW titanosilicato sintetizada siguiendo la presente metodología.**

- La actividad y selectividad del material Ti-MWW se estudia en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno utilizando tert-butil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante. Las condiciones de reacción son: ciclohexeno (11.2 mmol), TBHP (2,8 mmol), catalizador (6 mg), y temperatura (60°C).

Tabla 1: Actividad y selectividad de la muestra Ti-MWW en la oxidación selectiva de ciclohexeno con TBHP

Tiempo (h)	Conversión		Selectividad	
	Ciclohexeno (% max)	TBHP (%)	Epóxido (%)	TBHP eficiencia (%)
0.5	5.21	8.43	57.33	61.85
1	24.24	29.62	85.33	81.83
2	48.86	53.14	93.42	91.95
3.5	58.35	62.53	94.01	93.31
5	60.61	71.56	93.20	85.02

REIVINDICACIONES

1.- Proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

5

i) Preparación del precursor MWW pura sílice calentando una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (ADEO), al menos una fuente de silicio y agua, seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación para eliminar los restos de compuesto orgánico.

10

ii) Preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor pura sílice obtenido en el primer paso junto con al menos una fuente del metal (M), agua, y al menos una molécula orgánica (ADEO).

iii) Recuperación y calcinación del material obtenido en ii).

15

2.- Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de síntesis final del paso i) tiene la siguiente composición molar:

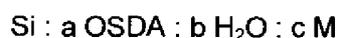


donde a está comprendido entre 0.01 y 1; y

20

donde b está comprendido entre 1 y 100.

3.- Proceso según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla de síntesis final del paso ii) tiene la siguiente composición molar:

25

donde a está comprendido entre 0.01 y 2;

donde b está comprendido entre 1 y 100, y

donde c está comprendido entre 0.001 y 1.

4.- Proceso según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la fuente de silicio utilizada en el paso i) está seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico y combinaciones de las mismas.

30

- 5.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto orgánico utilizado como agente director de estructura orgánico (ADEO) es un compuesto que contiene nitrógeno.
- 5 6.- Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho ADEO está seleccionado entre una amina, un amonio cuaternario y combinaciones de los mismos.
- 7.- Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho ADEO está seleccionado entre piridina, hexametenimina, heptameteniminia, piperazina, 10 ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, N,N,N-trimetil-2-adamantamonio y combinaciones de los mismos.
- 8.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el metal del paso ii) está seleccionado entre un elemento de los grupos 3 al 14 del período 4 o más de la 15 tabla periódica.
- 9.- Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal está seleccionado entre titanio, estaño, zirconio, plomo, vanadio, tántalo, hierro y combinaciones de los mismos.
- 20 10.- Proceso según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal es titanio.
- 11.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se llevan a cabo en autoclaves, en condiciones 25 estáticas.
- 12.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se llevan a cabo en autoclaves, en condiciones dinámicas.
- 30 13.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 200°C.

- 14.- Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 130 y 175°C.
- 15.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en i) y ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
- 16.- Proceso según la reivindicación 15, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en i) y ii) está comprendido entre 1 y 14 días.
- 17.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque cristales de MWW se añaden como semillas a la mezcla de síntesis.
- 18.- Proceso según la reivindicación 17, caracterizado porque cristales de MWW se añaden como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
- 19.- Proceso según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque los cristales de MWW se añaden antes del proceso de cristalización.
- 20.- Proceso según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque los cristales de MWW se añaden durante el proceso de cristalización.
- 21.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el sólido resultante se separa de las aguas madre.
- 22.- Proceso según la reivindicación 21, caracterizado porque la técnica de separación está seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.
- 23.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque se lleva a cabo un tratamiento ácido después de la recuperación del sólido en el paso iii) y antes de la calcinación.

- 24.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se lleva a cabo mediante un proceso de extracción.
- 5 25.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la eliminación del contenido orgánico recluido en el interior del material se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.
- 10 26.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.
- 27.- Material metalosilicato obtenido según el proceso descritos en las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque tiene la estructura de red de la zeolita MWW.
- 15 28.- Material metalosilicato según la reivindicación 27, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:
- $$M_{0.001-0.2}SiO_2$$
- 20 29.- Uso de un material metalosilicato descrito en las reivindicaciones 27 y 28 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 26 en procesos de transformación de alimentaciones de compuestos orgánicos.
- 25 30.- Uso de un material metalosilicato descrito en las reivindicaciones 27 y 28 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 26 para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos utilizando, al menos, un compuesto seleccionado entre peróxidos de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos, peróxidos y combinaciones de los mismos como oxidantes.

1/2

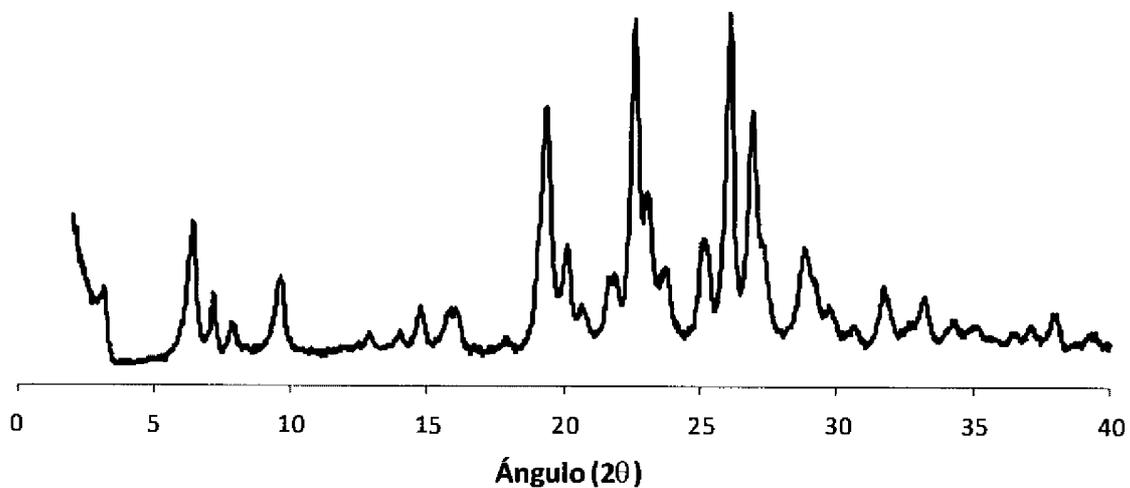


FIG. 1

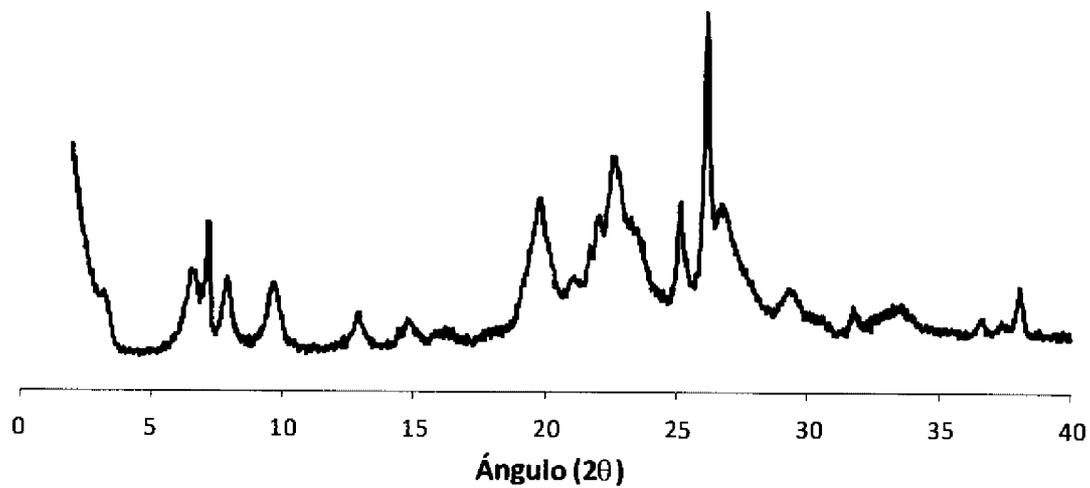


FIG. 2

2/2

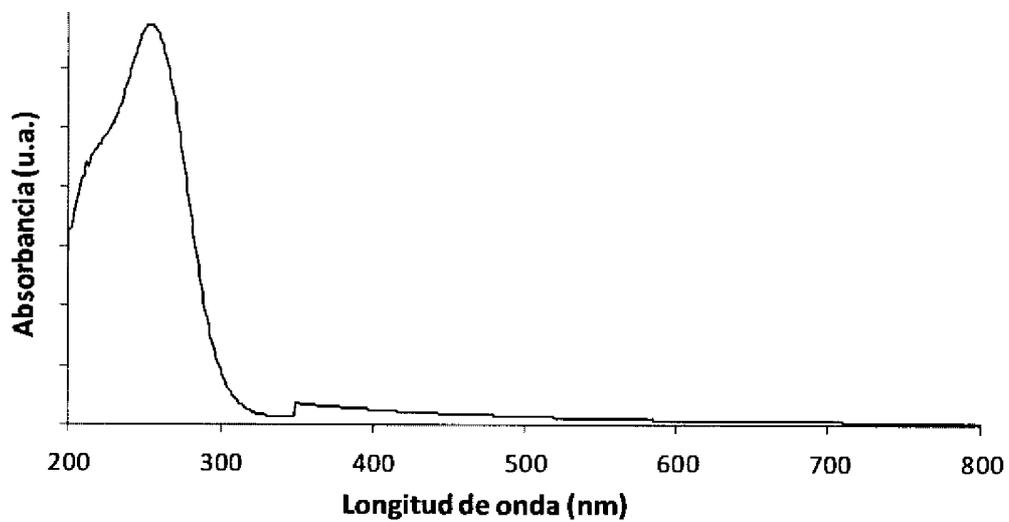


FIG. 3

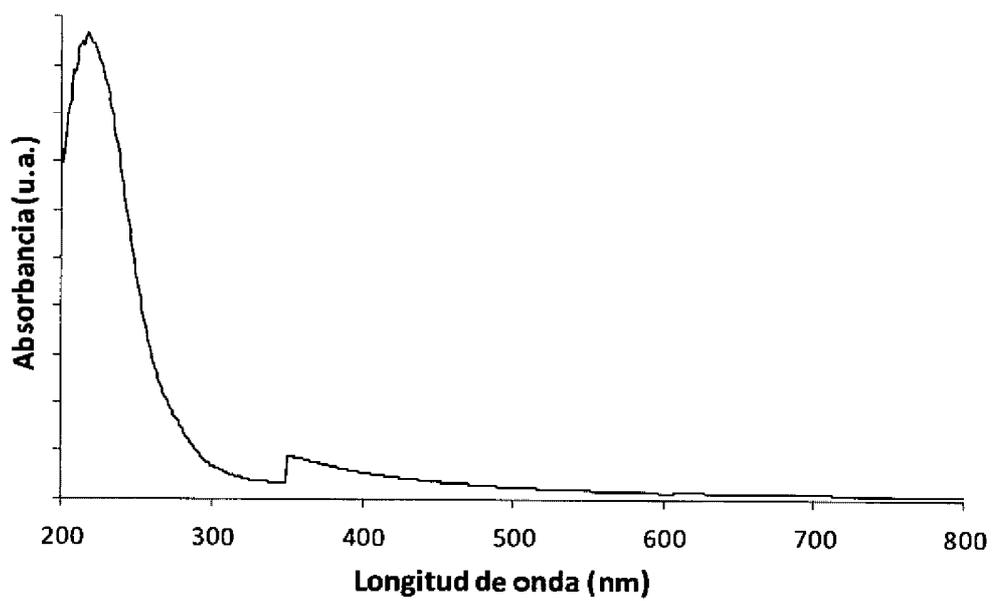


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/000120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/89 (2006.01)

C01B37/02 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J, C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Manuel Moliner, Avelino Corma "Synthesis of Expanded Titanosilicate MWW-Related Materials from Pure Silica Precursor" Chemistry of Materials 30-10-2012 [online] Vol.24(22) pages 4371-4375; the whole document.	1-30
X	US 2005158238 A1 (TATSUMI TAKASHI ET AL.) 21/07/2005, examples 1, 4 and 5.	1-30
X	Wu, P., & Tatsumi, T. Preparation of B-free Ti-MWW through reversible structural conversion. Chemical Communications, 2002, (10), 1026-1027, the whole document.	1-30

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
17/07/2013

Date of mailing of the international search report
(01/08/2013)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000120

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Liu, N., Liu, Y., Xie, W., Wang, L., He, M., & Wu, P. (2007). Hydrothermal synthesis of boron-free Ti-MWW with dual structure-directing agents. <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> , 2007, Vol.170, pages 464-469; paragraph 2.	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000120

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2005158238 A1	21.07.2005	JP2008290942 A JP5047091B B2 KR20060092284 A US7326401 B2 KR20040105746 A KR100699797B B1 SG141245 A1 WO03074422 A1 EP1485321 A1 EP1485321 B1 CN1919735 A CN100584757C C CN1639065 A CN100522808C C CA2477491 A1 CA2477491 C AU2003208616 A1 AT465974T T JP2003327425 A JP4241068B B2	04.12.2008 10.10.2012 22.08.2006 05.02.2008 16.12.2004 27.03.2007 28.04.2008 12.09.2003 15.12.2004 28.04.2010 28.02.2007 27.01.2010 13.07.2005 05.08.2009 12.09.2003 28.04.2009 16.09.2003 15.05.2010 19.11.2003 18.03.2009

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/000120

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J29/89 (2006.01)

C01B37/02 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	Manuel Moliner, Avelino Corma "Synthesis of Expanded Titanosilicate MWW-Related Materials from Pure Silica Precursor" Chemistry of Materials 30-10-2012 [online] Vol.24(22) páginas 4371-4375; todo el documento.	1-30
X	US 2005158238 A1 (TATSUMI TAKASHI ET AL.) 21/07/2005, ejemplos 1, 4 y 5.	1-30
X	Wu, P., & Tatsumi, T. Preparation of B-free Ti-MWW through reversible structural conversion. Chemical Communications, 2002, (10), 1026-1027, todo el documento.	1-30

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
17/07/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
01-AGOSTO-2013 (01/08/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2013/000120

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	Liu, N., Liu, Y., Xie, W., Wang, L., He, M., & Wu, P. (2007). Hydrothermal synthesis of boron-free Ti-MWW with dual structure-directing agents. <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> , 2007, Vol.170, páginas 464-469; apartado 2.	1-30

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/000120

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2005158238 A1	21.07.2005	JP2008290942 A JP5047091B B2 KR20060092284 A US7326401 B2 KR20040105746 A KR100699797B B1 SG141245 A1 WO03074422 A1 EP1485321 A1 EP1485321 B1 CN1919735 A CN100584757C C CN1639065 A CN100522808C C CA2477491 A1 CA2477491 C AU2003208616 A1 AT465974T T JP2003327425 A JP4241068B B2	04.12.2008 10.10.2012 22.08.2006 05.02.2008 16.12.2004 27.03.2007 28.04.2008 12.09.2003 15.12.2004 28.04.2010 28.02.2007 27.01.2010 13.07.2005 05.08.2009 12.09.2003 28.04.2009 16.09.2003 15.05.2010 19.11.2003 18.03.2009
