

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 615**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2011** **E 11788621 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 2531297**

54 Título: **Proceso para fabricar zeolita de tipo MWW de titanio**

30 Prioridad:

**01.02.2010 US 658029**

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

**10.10.2014**

73 Titular/es:

**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.**  
**(100.0%)**

**Two Greenville Crossing 4001 Kennett Pike, Suite 220**  
**Greenville, DE 19807, US**

72 Inventor/es:

**MANDIMUTSIRA, BEAVEN S. y**  
**MILLER, JAY F.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 505 615 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

Proceso para fabricar zeolita de tipo MWW de titanio

5 Ámbito de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para producir una zeolita de tipo MWW de titanio.

10 Antecedentes de la invención

10 Se han desarrollado muchos métodos diferentes para la síntesis de epóxidos. En general, los epóxidos se obtienen por reacción de una olefina con un agente oxidante en presencia de un catalizador. La producción de óxido de propileno a partir de propileno y un agente oxidante hidroperóxido orgánico, por ejemplo el hidroperóxido de etilbenceno o hidroperóxido de tert-butilo, es una tecnología que se lleva a la práctica a nivel industrial, véase p.ej. 15 las patentes US-3,351,635 y 4,367,342. Otra tecnología que se lleva a cabo a nivel industrial es la epoxidación directa del etileno para formar el óxido de etileno por reacción con oxígeno en presencia de un catalizador de plata. Por desgracia, el catalizador de plata no ha demostrado su utilidad en la epoxidación industrial de olefinas superiores.

20 Aparte del oxígeno y los hidroperóxidos orgánicos, otro agente oxidante útil para la obtención de epóxidos es el peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en la patente US-4,833,260 se describe la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio. Muchas investigaciones actuales se han centrado en la epoxidación directa de olefinas con oxígeno e hidrógeno. Se han propuesto muchos catalizadores diferentes para la epoxidación directa. Normalmente el catalizador contiene un metal noble soportado en una zeolita de titanio. 25 Por ejemplo, en JP 4-352771 se describe la formación de óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno e hidrógeno empleando un catalizador que contiene un metal del Grupo VIII, por ejemplo paladio, sobre una silicalita de titanio.

30 Un nuevo catalizador de zeolita de titanio para uso en las reacciones de epoxidación de olefinas es la zeolita de tipo MWW de titanio. Las zeolitas de tipo MWW de titanio se producen normalmente por un proceso de cristalización hidrotérmica, por ejemplo, el descrito en la patente US-6,759,540 y Wu y col., J. Phys. Chem. 8, 105, p. 2897, 2001. Es lamentable que los procesos anteriores para producir MWW de titanio sean largos. Las referencias indican procesos de cristalización a temperatura elevada, que requieren un calentamiento prolongado a 130°C durante 1 día, a 150°C durante 1 día más y finalmente a 170°C durante 5 ó más días para completar la síntesis de la MWW de 35 titanio.

Resumiendo se requieren nuevos procesos de producción de zeolitas de tipo MWW de titanio. Serían valiosos en especial los procesos que formen con mayor eficacia catalizadores de gran actividad.

40 Resumen de la invención

La invención se refiere a un proceso para producir una zeolita de tipo MWW de titanio. El proceso consiste en calentar un gel formado por un compuesto de titanio, una fuente de silicio, una fuente de boro, un agente molde de la MWW elegido entre la piperidina y la hexametilénimina, y agua a una temperatura comprendida entre 35°C y 75°C 45 durante un período de 8 a 30 horas para formar un gel precristalizado; y calentar el gel precristalizado a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C durante un período de 5 o más días para formar la zeolita de tipo MWW de titanio. El agente molde de la MWW es la piperidina o la hexametilénimina. La zeolita, después de ponerse en contacto con el ácido, es activa para las epoxidaciones de olefinas con peróxido de hidrógeno.

50 Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención se aplica para producir una zeolita de tipo MWW de titanio. Las zeolitas de titanio constituyen el grupo de sustancias zeolíticas, en las que los átomos de titanio sustituyen a una porción de átomos de silicio del armazón de la red cristalina de un tamiz molecular. La zeolita de tipo MWW de titanio es una zeolita de 55 tamiz molecular poroso que tiene una topología MEL, similar a la de las zeolitas aluminosilicato de tipo MWW, que contienen átomos de titanio sustituidos en el armazón. Tales sustancias y su producción son bien conocidas en el estado de la técnica, véase por ejemplo la patente US-6,759,540 y Wu y col., J. Phys. Chem. 8, 105, p. 2897, 2001.

La zeolita de tipo MWW de titanio no contiene con preferencia otros elementos que no sean titanio, silicio y oxígeno en el armazón de la red cristalina (puede contener también una cantidad significativa de boro, que puede eliminarse por contacto con un ácido), aunque pueden estar presentes cantidades menores de hierro, aluminio, sodio, potasio, 60 cobre y similares.

La zeolita de tipo MWW de titanio tendrá en general una composición correspondiente a la siguiente fórmula empírica  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , en la que x adopta un valor entre 0,0001 y 0,5. Con mayor preferencia, el valor de x se sitúa entre 0,01 y 0,125. La proporción molar de Si:Ti en el armazón de la red cristalina de la zeolita se sitúa con 65

ventaja entre 9,5:1 y 99:1 (con preferencia especial entre 9,5:1 y 60:1). Puede ser también deseable el uso de zeolitas de tipo MWW relativamente ricas en titanio.

5 El proceso de la invención consiste en primer lugar en calentar un gel formado por un compuesto de titanio, una fuente de silicio, una fuente de boro, un agente molde de la MWW elegido entre la piperidina y la hexametilenoimina, y agua a una temperatura comprendida entre 35 y 75°C durante un período de 8 a 30 horas para formar un gel precrystalizado. Aunque el proceso de la invención no se limita a la elección de un compuesto de titanio concreto, los compuestos de titanio adecuados, útiles para la invención, incluyen, pero no se limitan a los alcóxidos de titanio, halogenuros de titanio y mezclas de los mismos. Los alcóxidos de titanio preferidos son el tetraisopropóxido de titanio, el tetraetóxido de titanio y el tetrabutóxido de titanio. Es preferido en especial el tetrabutóxido de titanio. Los halogenuros de titanio preferidos incluyen el tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio.

15 Las fuentes apropiadas de silicio incluyen, pero no se limitan a la sílice coloidal, la sílice calcinada, los alcóxidos de silicio, y mezclas de los mismos. Los alcóxidos de silicio preferidos son el ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetrametilo y similares. Es preferida en especial la sílice calcinada.

Las fuentes apropiadas de boro incluyen el ácido bórico, los haluros de boro, los hidruros de boro, los ésteres borato y los boratos metálicos, por ejemplo los boratos de metales alcalinos. Es especialmente preferido el ácido bórico.

20 El gel también contiene agua. Además del agua, pueden estar también presentes disolventes, por ejemplo alcoholes. Son preferidos los alcoholes, por ejemplo el alcohol isopropílico, etílico y metílico y es preferido en especial el alcohol isopropílico.

25 En general, el gel tiene proporciones molares de aditivos (definidos en términos de moles de agente molde de la MWW, moles de SiO<sub>2</sub> y moles de TiO<sub>2</sub>) que abarcan las siguientes proporciones molares: TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> = 0,5-5:100; y agente molde de la MWW:SiO<sub>2</sub> = 10-50:100.

30 La proporción molar de agua:SiO<sub>2</sub> se sitúa normalmente en 1000-5000:100 y, si se emplea, la proporción molar de disolvente:SiO<sub>2</sub> puede estar comprendida entre 0 y 500:100. El gel puede fabricarse de modo conveniente por mezclado de las fuentes de titanio, boro y silicio deseadas con el agente molde de la MWW y el agua en cualquier orden que se desee.

35 Con preferencia se realiza el mezclado de una mezcla que contiene el compuesto de titanio, la fuente de silicio, el agente molde de la MWW, y agua con una segunda mezcla que contiene la fuente de boro, las fuentes de silicio, el agente molde de la MWW, y agua para producir el gel. Con preferencia, la mezcla del gel tiene un pH de aprox. 9 a 13. La basicidad de la mezcla se controla con la cantidad de agente molde de la MWW que se añade, aunque pueden añadirse también a la mezcla del gel otros compuestos, por ejemplo hidróxido amónico o hidróxido de tetrametilamonio.

40 La síntesis de la zeolita de tipo MWW de titanio se lleva a cabo por cristalización hidrotérmica. Se calienta el gel a una temperatura comprendida entre 35°C y 75°C durante un período de 8 a 30 horas para formar un gel precrystalizado. Con preferencia se calienta la mezcla del gel a una temperatura de 40°C a 70°C durante un período de 10 horas a 24 horas, con mayor preferencia de 45°C a 70°C y con preferencia especial entre 45°C y 65°C. Con preferencia el tiempo de calentamiento no incluye el tiempo requerido para alcanzar la temperatura deseada, sino que es solamente el tiempo de calentamiento cuando el gel ya ha alcanzado la temperatura deseada. Con preferencia, el gel se calienta en un reactor o recipiente cerrado con presión autógena para producir el gel precrystalizado.

50 Después de la precrystalización a temperatura más baja se calienta gel precrystalizado a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C durante un período de 5 o más días para formar la zeolita de tipo MWW de titanio. Con preferencia se calienta el gel precrystalizado a una temperatura de 165°C a 185°C durante un período de 5 a 8 días, y con mayor preferencia durante un período de 5 a 7 días. Se calienta el gel precrystalizado con preferencia en un reactor cerrado con presión autógena.

55 Con preferencia, se calienta el gel precrystalizado a una temperatura comprendida entre 120°C y 155°C durante un período de 8 a 30 horas antes de calentarlo a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C. Con mayor preferencia se calienta el gel precrystalizado a una temperatura comprendida entre 130°C y 155°C durante un período de 8 a 24 horas antes de calentarlo a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C.

60 Después de la cristalización se recupera normalmente la zeolita de tipo MWW de titanio. Los métodos de recuperación apropiados para la zeolita incluyen la filtración y el lavado (con preferencia con agua desionizada hasta que el pH del líquido filtrado sea aproximadamente 10), la concentración en el rotovapor, la centrifugación y similares. La zeolita puede secarse a una temperatura superior a 20°C, con preferencia entre 50°C y 100°C.

65 Con el fin de producir un catalizador activo para la epoxidación se pone en contacto la zeolita de tipo MWW de titanio con un ácido para eliminar el titanio octaédrico, inactivo, externo al armazón, así como el boro estructural, que

actúa como sitios de ácido de Bronsted. El ácido es con preferencia el ácido nítrico o el ácido sulfúrico. El ácido es con preferencia una solución del ácido comprendida entre 0,5 M y 5 M y se emplea con preferencia en una carga de 10-30 ml de la solución del ácido por cada gramo de la zeolita de tipo MWW de titanio. Con preferencia, el contacto con el ácido se realiza a temperaturas elevadas, con mayor preferencia en ebullición a reflujo. Además de la eliminación del titanio octaédrico, inactivo, externo al armazón, el ácido de lavado elimina normalmente algunos de los agentes de molde de la MWW, existentes en los poros de la zeolita e inicia la conversión del material desde su forma de lámina bidimensional hasta la forma tridimensional amplia. Después del contacto con el ácido, la zeolita de tipo MWW de titanio se lava con preferencia con agua, con mayor preferencia se lava con agua hasta que el líquido filtrado tenga un pH de 4 o superior.

Con preferencia, la zeolita de tipo MWW de titanio se calcina para eliminar cualquier agente molde residual de la MWW a una temperatura entre 400°C y 800°C, con mayor preferencia entre 530°C y 600°C. La calcinación se lleva a cabo normalmente y con preferencia en una atmósfera que contenga oxígeno, por ejemplo en aire o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. El catalizador puede calcinarse (pirolizarse) también en presencia de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, y después opcionalmente calcinarse en una atmósfera que contenga oxígeno.

El proceso de epoxidación consiste en poner en contacto una olefina y el peróxido de hidrógeno en presencia de la zeolita de tipo MWW de titanio que previamente se ha puesto en contacto con un ácido. Las olefinas apropiadas incluyen a cualquier olefina que tenga por lo menos un doble enlace carbono-carbono y en general entre 2 y 60 átomos de carbono. La olefina es con preferencia un alqueno cíclico de 2 a 30 átomos de carbono; el proceso es especialmente indicado para epoxidar olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Puede estar presente más de un doble enlace, por ejemplo en el caso de los dienos y los trienos. La olefina puede contener solamente átomos de carbono e hidrógeno, o puede contener grupos funcionales, por ejemplo grupos haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano o nitro, o similares. El proceso es especialmente útil para convertir el propileno en óxido de propileno.

El peróxido de hidrógeno puede generarse antes del uso en la reacción de epoxidación. El peróxido de hidrógeno puede derivarse de cualquier fuente adecuada, incluida la oxidación de alcoholes secundarios, por ejemplo isopropanol, el proceso de la antraquinona y por reacción directa entre hidrógeno y oxígeno. La concentración del reactivo peróxido de hidrógeno acuoso que se añade a la reacción de epoxidación no es crítica. Las concentraciones típicas del peróxido de hidrógeno formado previamente se situarán entre el 0,1 y el 90 por ciento en peso de peróxido de hidrógeno en agua, con preferencia entre el 1 y el 10 por ciento en peso.

La cantidad del peróxido de hidrógeno formado previamente con respecto a la cantidad de olefina no es crítica, pero de modo especialmente adecuado la proporción molar entre el peróxido de hidrógeno y la olefina se situará entre 100:1 y 1:100, y con mayor preferencia entre 10:1 y 1:10. Teóricamente se requiere un equivalente de peróxido de hidrógeno para oxidar un equivalente de un sustrato olefina monoinsaturada, pero puede ser deseable emplear un exceso de un reactivo para optimizar la selectividad con respecto al epóxido.

El peróxido de hidrógeno puede generarse también "in situ" por reacción entre hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble. Aunque son apropiadas todas las fuentes de oxígeno e hidrógeno, son preferidos el oxígeno molecular y el hidrógeno molecular. Por lo tanto, en una forma preferida de ejecución de la invención, la epoxidación de olefinas con oxígeno e hidrógeno se lleva a cabo en presencia de un catalizador de metal noble y la zeolita de tipo MWW de titanio producida por los métodos recién descritos.

Puede utilizarse cualquier catalizador de metal noble (es decir, catalizadores metálicos de oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio), solo o en combinación, pero son especialmente deseables los catalizadores metálicos de paladio, platino y oro. Los catalizadores de metal noble apropiados incluyen los metales nobles de gran superficie específica, las aleaciones de metales nobles y los metales nobles soportados. Los ejemplos de catalizadores de metales nobles adecuados incluyen al paladio de gran superficie específica y a las aleaciones de paladio. Sin embargo, los catalizadores de metales nobles especialmente preferidos son los catalizadores de metales nobles soportados, formados por un metal noble y un soporte.

En el caso de catalizadores de metales nobles soportados, el soporte será con preferencia un material poroso. Los soportes son bien conocidos en la técnica. No hay limitaciones especiales en cuanto al tipo de soporte que puede utilizarse. Por ejemplo, el soporte puede ser un óxido inorgánico, cloruro inorgánico, carbono o una resina polimérica orgánica. Los óxidos inorgánicos preferidos incluyen los óxidos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 13 ó 14 de la Tabla Periódica de los elementos. Los soportes de óxidos inorgánicos especialmente preferidos incluyen la sílice, la alúmina, óxidos de titanio, óxidos de circonio, óxidos de niobio, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, óxidos amorfos de silicio y titanio, óxidos amorfos de silicio y circonio, óxidos amorfos de silicio y niobio y similares. Las resinas poliméricas orgánicas incluyen al poliestireno, los copolímeros de estireno-divinilbenceno, las polietileniminas reticuladas y los polibencimidazoles. Los soportes adecuados incluyen también a las resinas orgánicas injertadas sobre soportes de óxidos inorgánicos, por ejemplo polietilenimina-sílice. Los soportes preferidos incluyen también al carbono. Los soportes especialmente preferidos incluyen al carbono, la sílice, las sílices-alúminas, los óxidos de titanio, los óxidos de circonio y los óxidos de niobio.

## ES 2 505 615 T3

5 Con preferencia, el soporte tiene una superficie específica comprendida aprox. entre 10 y 700 m<sup>2</sup>/g, con mayor preferencia entre 50 y 500 m<sup>2</sup>/g y con preferencia especial entre 100 y 400 m<sup>2</sup>/g. Con preferencia, el volumen de pro del soporte está comprendido aprox. entre 0,1 y 4,0 ml/g, con mayor preferencia entre 0,5 y 3,5 ml/g y con preferencia especial entre 0,8 y 3,0 ml/g. Con preferencia, el tamaño medio de partícula del soporte está comprendido aprox. entre 0,1 y 500 µm, con mayor preferencia entre 1 y 200 µm y con preferencia especial entre 10 y 100 µm. El diámetro medio de poro está comprendido normalmente entre 10 y 1000 Å, con preferencia entre 20 y 500 Å y con preferencia especial entre 50 y 350 Å.

10 El catalizador de metal noble soportado contiene un metal noble (es decir, oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio). Son especialmente deseables el paladio, platino, oro y las mezclas de los mismos. Normalmente la cantidad de metal noble presente en el catalizador soportado estará comprendida entre el 0,001 y el 20 por ciento en peso, con preferencia entre el 0,005 y el 10 por ciento en peso y en especial entre el 0,01 y el 5 por ciento en peso. La manera en la que el metal noble se incorpora al catalizador soportado no se considera especialmente crítica. Por ejemplo, el metal noble puede soportarse por impregnación, adsorción, precipitación o similares. Como alternativa, el metal noble puede incorporarse por intercambio iónico por ejemplo con el dicloruro de tetraammina-paladio.

15 No hay limitaciones especiales en lo que respecta a la elección del compuesto o complejo de metal noble que se va a utilizar como fuente de metal noble en el catalizador soportado. Los compuestos apropiados incluyen por ejemplo los nitratos, sulfatos, haluros (p.ej. cloruros, bromuros), carboxilatos (p.ej. acetato), amina y complejos de amonio de los metales nobles.

20 La epoxidación de olefinas con hidrógeno y oxígeno se lleva a cabo en presencia de la MWW de titanio que contiene un metal noble, que consta de un metal noble y de la zeolita de tipo MWW de titanio producida por el proceso de la invención. En esta forma de ejecución, el metal noble se incorpora a la zeolita de tipo MWW de titanio por los métodos recién descritos.

25 En función de la olefina que se va a hacer reaccionar, la epoxidación puede llevarse a cabo en fase líquida, en fase gaseosa o en fase supercrítica. Cuando se emplea un medio de reacción líquido, el catalizador estará entonces con preferencia en forma de suspensión o fijado sobre un lecho. El proceso puede realizarse empleando un modo de operación de flujo continuo, de partida semicontinua o de partida discontinua.

30 Con preferencia, la epoxidación se llevará a cabo en fase líquida (o supercrítica o subcrítica). Es ventajoso trabajar con una presión de 1-200 bares y en presencia de uno o más disolventes. Los disolventes apropiados incluyen cualquier compuesto químico que sea líquido en las condiciones de reacción, que incluye, pero no se limita a los hidrocarburos oxigenados, por ejemplo alcoholes, éteres, ésteres y cetonas, los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno y hexano, los nitrilos por ejemplo acetonitrilo, el CO<sub>2</sub> líquido (en estado supercrítico o subcrítico) y agua. Los disolventes preferidos incluyen el CO<sub>2</sub> líquido, nitrilos, alcoholes, cetonas, agua y las mezclas de los mismos. Los nitrilos preferidos incluyen al acetonitrilo y otros nitrilos que tengan una solubilidad apreciable en agua. Los alcoholes preferidos incluyen a los alcoholes alifáticos inferiores de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo el metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol, o las mezclas de los mismos. Pueden utilizarse los alcoholes fluorados. Con preferencia especial, el disolvente es el metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol, agua, o mezclas de los mismos. Es especialmente preferido el uso de mezclas de los alcoholes citados con agua.

35 Si la epoxidación se lleva a cabo en la fase líquida (o supercrítica o subcrítica), es ventajoso emplear un tampón. El tampón se añadirá normalmente al disolvente para formar una solución tampón. La solución tampón se emplea en la reacción para inhibir o impedir la formación de glicoles o glicoléteres durante la epoxidación. Los tampones son bien conocidos en la técnica.

40 Los tampones incluyen cualquier sal adecuada de oxiácidos, cuya naturaleza y proporciones en la mezcla serán tales que el pH de sus soluciones pueda situarse con preferencia entre 3 y 12, con mayor preferencia entre 4 y 10 y con preferencia especial entre 5 y 9. Las sales adecuadas de oxiácidos contienen un anión y un catión. La porción anión de la sal puede incluir aniones, por ejemplo fosfato, carbonato, bicarbonato, carboxilatos (p.ej. acetato, ftalato, y similares), citrato, borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato. La porción catión de la sal puede incluir cationes, por ejemplo amonio, alquilamonios (p.ej., tetraalquilamonios, piridinos y similares), metales alcalinos, metales alcalinotérreos. Los ejemplos de cationes incluyen a los cationes NH<sub>4</sub>, NBu<sub>4</sub>, NMe<sub>4</sub>, Li, Na, K, Cs, Mg y Ca. Los tampones pueden contener con preferencia una combinación de más de una sal apropiada. Normalmente la concentración del tampón en el disolvente se situará entre 0,0001 M y 1 M, con preferencia entre 0,0005 M y 0,3 M. El tampón puede incluir también la adición de gas amoníaco o de hidróxido amónico al sistema reaccionante. Por ejemplo, se puede emplear una solución de pH = 12-14 de hidróxido amónico para equilibrar el pH del sistema de reacción. Los tampones más preferidos incluyen a los tampones de fosfato de metal alcalino, fosfato amónico e hidróxido amónico.

45 El proceso puede llevarse a la práctica en un modo discontinuo o por lotes, continuo o semicontinuo empleando cualquier tipo adecuado de reactores o aparatos, por ejemplo un reactor de lecho fijo, de lecho transportado, de lecho fluidizado, de suspensión agitada o CSTR. El catalizador estará con preferencia en forma de suspensión o de lecho fijo. Los métodos conocidos de efectuar las epoxidaciones de olefinas catalizadas empleando un agente

oxidante serán también apropiadas en general para la aplicación en este proceso. Por lo tanto, los reactivos podrán combinarse todos a la vez o bien sucesivamente. La epoxidación se lleva a cabo a una temperatura eficaz para lograr la epoxidación deseada de la olefina, con preferencia una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, con mayor preferencia entre 20 y 120°C. Normalmente serán apropiados los tiempos de reacción o de residencia (permanencia) comprendidos entre 1 minuto y 48 horas, con mayor preferencia entre 1 minuto y 8 horas. Es ventajoso trabajar con una presión comprendida entre 1 y 200 atmósferas, aunque la reacción puede realizarse también a presión atmosférica.

Ejemplo 1. Obtención del catalizador de la MWW de Ti

El gel se obtiene con arreglo al proceso descrito en J. Phys. Chem. 8, 105, p. 2897, 2001. Se disuelve la piperidina (876 g) en agua desionizada (2259 g), se agita vigorosamente durante 10 minutos y se divide la solución en 2 partes iguales. A la primera parte de la solución de piperidina se le añade en atmósfera de aire el ortotitanato de tetrabutilo (TBOT; se emplean 57 g cuando la proporción Si:Ti es de 39; se emplean 73,5 g cuando la proporción Si:Ti es de 29; y se emplean 66 g cuando la proporción Si:Ti es de 34) y se agita la mezcla hasta que el TBOT se haya disuelto, formándose una solución incolora. Entonces se añade gradualmente la sílice calcinada (198 g) a esta solución con agitación vigorosa y se continúa agitando durante 1,5 horas más para producir el gel que contiene titanio. A la segunda parte de la solución de piperidina se le añade el ácido bórico (528 g) con agitación vigorosa hasta que se haya disuelto y después se añade gradualmente la sílice calcinada (198 g) con agitación vigorosa y a continuación se agita durante 1,5 horas más para formar un gel que contiene ácido bórico. Se añade el gel que contiene titanio al gel que contiene ácido bórico y se agita durante 1,5 horas más para formar un gel traslúcido.

Se alimenta o introduce el gel traslúcido a autoclaves de acero inoxidable sin forros de Teflon y se calienta la mezcla con arreglo a las curvas de temperatura recogidas en las tablas 1 y 2. Se enfría el autoclave y se separa el sólido del líquido por filtración con presión de nitrógeno o con vacío. Se enjuaga repetidamente el sólido blanco resultante con agua desionizada hasta que el pH del líquido filtrado sea de aprox. 10, se seca el sólido con aire y se sigue secando entre 60 y 80°C en una estufa conectada al vacío durante unas 16 horas para producir la zeolita de tipo MWW de titanio.

Se trata la zeolita de tipo MWW de titanio con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 2M) a reflujo durante 24 horas (20 ml de solución de HNO<sub>3</sub> por cada gramo de sólido). Se filtra el producto sólido, se lava con agua hasta que el líquido filtrado tenga un pH superior a 4 y se seca en una estufa conectada al vacío a 60-80°C durante 16 horas. Se calcina el sólido con aire a 600°C durante 6 horas para formar el catalizador de la MWW de Ti. Los catalizadores de MWW de Ti se analizan por XRD para determinar la naturaleza cristalina o amorfa de los sólidos (ver tablas 1 y 2).

Ejemplo 2. Epoxidación del propileno

En un reactor Parr de 100 ml se introduce una solución del 70:25:5 % en peso de t-butanol/agua/peróxido de hidrógeno (40 g) y el catalizador de la MWW de Ti (0,15 g). Se sella el reactor y se introduce el propileno (de 23 a 25 g). Se calienta la mezcla reaccionante agitada magnéticamente a 50°C durante 30 minutos con una presión en el reactor de 280 psig y después se enfría a 10°C. Se analizan las fases líquida y gaseosa por cromatografía de gases. Durante la reacción se producen el óxido de propileno y equivalentes ("POE"). Los POE producidos incluyen al óxido de propileno ("PO") y los productos de anillo abierto, el propilenglicol y los glicoléteres. Los resultados se recogen en la tabla 1.

Los resultados indican que se requiere un tiempo total de 12 para formar la MWW de Ti cristalina activa cuando se aplica la técnica de obtención publicada (130°C, después 150°C, y finalmente 170°C). Si esta obtención se reduce a un tiempo total de calentamiento de 7 días, entonces se obtiene un sólido amorfo no activo (véase compuesto cat. 1B). De modo sorprendente, cuando se calienta el gel a una temperatura comprendida entre 35 y 75°C durante un período de 8 a 30 horas y después a una temperatura comprendida entre 160 y 190°C durante un período de 5 a 8 días se obtiene la zeolita cristalina de tipo MWW de titanio. Las temperaturas iniciales de calentamiento inferiores a 35°C o superiores a 75°C no consiguen producir la zeolita cristalina de tipo MWW de titanio, tal como se indica en la tabla 2. En realidad, si el gel empleado para producir el catalizador comparativo 1G se mantiene a una temperatura de 25°C durante incluso 10 meses, no se observa un cambio apreciable de la cristalinidad del producto resultante.

Tabla 1. Efecto de la temperatura y el tiempo en la actividad de epoxidación

catalizador	proporción molar Si/Ti (gel)	perfil de temperatura-tiempo de cristalización	total de días	naturaleza del producto	actividad <sup>1</sup>
1A*	39	130°C - 1 día 150°C - 1 día 170°C - 10 días	12	cristalino	21
1B*	29	130°C - 1 día 150°C - 1 día 170°C - 5 días	7	mayormente amorfo	--

ES 2 505 615 T3

catalizador	proporción molar Si/Ti (gel)	perfil de temperatura-tiempo de cristalización	total de días	naturaleza del producto	actividad <sup>1</sup>
1C	39	50°C - 0,75 días 130°C - 0,25 días 150°C - 1 día 170°C - 6,5 días	8,5	cristalino	24,2
1D	29	50°C - 0,5 días 150°C - 0,5 días 170°C - 7 días	8	cristalino	21,7
1E	29	50°C - 0,75 días 170°C - 7 días	7,75	cristalino	20,5
1F	29	50°C - 1 día 170°C - 6 días	7	cristalino	14,5
<sup>1</sup> actividad = gramos de POE producidos por gramo de catalizador por hora * ejemplo comparativo					

Tabla 2. Efecto de la temperatura inicial de calentamiento en la formación de la MWW de Ti

catalizador	proporción molar Si/Ti (gel)	perfil de temperatura-tiempo de cristalización	total de días	naturaleza del producto
1G*	34	25°C - 1 día 150°C - 1 día 170°C - 5 días	7	mayormente amorfo
1H	34	35°C - 0,5 días 150°C - 0,5 días 170°C - 7 días	8	cristalino
1J	34	50°C - 0,75 días 170°C - 7 días	7,75	cristalino
1K	34	60°C - 0,75 días 170°C - 5 días	5,75	cristalino
1L	34	70°C - 0,75 días 170°C - 6 días	6,75	cristalino
1M*	34	80°C - 0,75 días 170°C - 6 días	6,75	amorfo
1N*	34	80°C - 0,5 días 150°C - 0,5 días 170°C - 7 días	8	cristalino + amorfo
* ejemplo comparativo				

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para producir una zeolita de tipo MWW de titanio, que consiste en:
- 5 (a) calentar un gel formado a partir de un compuesto de titanio, una fuente de silicio, una fuente de boro, un agente molde de la MWW y agua a una temperatura comprendida entre 35°C y 75°C durante un período de 8 a 30 horas para formar un gel precristalizado; y  
(b) calentar el gel precristalizado a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C durante un período de 5 o más días para formar la zeolita de tipo MWW de titanio;
- 10 en el que el agente molde de la MWW es la piperidina o la hexametilenoimina.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el compuesto de titanio se elige entre el grupo formado por los halogenuros de titanio, alcóxidos de titanio y mezclas de los mismos.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el alcóxido de titanio se elige entre el grupo formado por el tetraetóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio y mezclas de los mismos.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la fuente de silicio se elige entre el grupo formado por la sílice coloidal, la sílice calcinada, los alcóxidos de silicio y mezclas de los mismos.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 4, en el que el alcóxido de silicio se elige entre el grupo formado por el ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetrametilo y mezclas de los mismos.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la boro fuente se elige entre el grupo formado por el ácido bórico, los haluros de boro, los hidruros de boro, los ésteres borato, los boratos metálicos y las mezclas de los mismos.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el gel precristalizado se calienta a una temperatura comprendida entre 120°C y 155°C durante un período de 8 a 30 horas antes de calentarlo a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C.
- 30 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el gel precristalizado se calienta a una temperatura comprendida entre 160°C y 190°C durante un período de 5 a 8 días.