

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 223**

51 Int. Cl.:

**B01J 37/08** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

**C07D 301/12** (2006.01)

**B01J 29/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2010 PCT/EP2010/067987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2011 WO11064191**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2010 E 10779561 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2504098**

54 Título: **Proceso para la preparación de un catalizador de zeolita de titanio**

30 Prioridad:

**27.11.2009 US 264737 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.01.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y  
THE DOW CHEMICAL COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, ULRICH;  
RUDOLF, PETER;  
KRUG, GEORG y  
SENK, RAINER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 596 223 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 la preparación de un catalizador de zeolita de titanio

5 Esta invención se relaciona con un proceso para la preparación de un catalizador para el uso en una reacción de conversión de hidrocarburo, dicho catalizador contiene una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador contiene dicho material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, el proceso comprende

(i) preparar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;

10 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,

15 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno, en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos. Adicionalmente, esta invención se relaciona con un catalizador obtenido mediante dicho proceso, el catalizador contiene material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.5% por peso con base en el peso total de la zeolita de titanio. Adicionalmente, la invención se relaciona con el uso de dichos catalizadores para la conversión, en particular para la oxidación, de un hidrocarburo. Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de dicho catalizador en un proceso para la preparación de óxido de propileno en la presencia de un catalizador que contiene por lo menos una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador comprende dicho material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de zeolita de titanio, el proceso comprende

(i) proporcionar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;

25 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en el rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,

30 (iii) poner en contacto el catalizador obtenido de acuerdo con (ii) con una mezcla de reacción que comprende propileno, hidroperóxido, y por lo menos un solvente,

35 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno, en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

Se han descrito previamente catalizadores para uso en procesos de conversión de hidrocarburo que han sido pretratados con un hidrocarburo antes de su uso.

40 Por ejemplo, se ha descrito un proceso para la preparación de un catalizador precoquizado en el documento US 4,001,346, que divulga un proceso para modificar un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato que tiene estructura ZSM-5 al depositar allí un recubrimiento de coque producido por la descomposición de hidrocarburos. La etapa de tratamiento previo de acuerdo con el documento US 4,001,346 es un procedimiento de dos etapas, en el que en la primera etapa, se proporciona el catalizador con un contenido de coque entre alrededor de 15 y aproximadamente 75% en peso, que sustancialmente desactiva el catalizador, y en el que en una segunda etapa, el catalizado se expone a una atmósfera de contiene oxígeno a temperatura elevada para reducir el contenido de coque al valor deseado. El tratamiento previo se puede lograr al utilizar el catalizador no coqueado en la reacción de interés, es decir, la producción selectiva de para-xileno mediante metilación de tolueno, y luego regenerar el catalizador al quemar los depósitos en un chorro de aire.

50 De manera similar, el documento EP 0 272 830 B1 describe la activación de un catalizador de alquilación al depositar material carbonáceo en el catalizador para suprimir su actividad de alquilación, y eliminación posterior de más de aproximadamente 95% en peso del material carbonáceo al tratar el catalizador con un agente de oxidación gaseoso a una temperatura elevada. El catalizador sometido al proceso de acuerdo con EP 0 272 830 B1 puede ser un catalizador fresco, es decir, uno que no haya sido previamente utilizado en la reacción de interés o un catalizador

desactivado o parcialmente desactivado. De esta manera, se nuevo se describe un procedimiento de dos etapas, en el que al inicio se deposita un exceso de material carbonáceo sobre el catalizador, que necesita el tratamiento posterior con un agente de oxidación con el fin de obtener un catalizador activo.

5 Del mismo modo, se ha descrito una activación y regeneración de un catalizador en el documento WO 01/41926 A1, que describe un proceso en el que un catalizador de hidrooxidación se activa al poner en contacto el catalizador desactivado con ozono.

10 El documento US 4,638,106 describe un proceso para mejorar la vida del catalizador de un catalizador de aluminosilicato ácido o un catalizador de galiosilicato empleado en la conversión de alcoholes (por ejemplo, metanol) y sus derivados de éter (por ejemplo, éter de dimetilo). El documento US 4,638,106 describe un procedimiento de dos etapas, en el que al inicio se deposita una cantidad baja de precursor de coque sobre la superficie externa de la zeolita y en el que dicho catalizador obtenido posteriormente se trata con calor en una atmósfera inerte con el fin de convertir el precursor de coque a coque.

15 En vista de esta técnica anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de un catalizador que tiene propiedades catalíticas mejoradas cuando se utiliza en una reacción de conversión de hidrocarburo. Adicionalmente, un objeto de la presente invención es proporcionar el catalizador mejorado como tal y el uso de dicho catalizador para la conversión de un hidrocarburo, en particular para la epoxidación de propileno.

De manera sorprendente, se ha encontrado que se puede preparar un catalizador mejorado mediante un proceso de tratamiento previo específico en el que el material carbonáceo se deposita sobre el catalizador antes del uso de dicho catalizador en la reacción de conversión de hidrocarburo.

20 De acuerdo de lo anterior, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un catalizador para el uso en una reacción de conversión de hidrocarburo, dicho catalizador contiene una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador contiene dicho material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, el proceso comprende

(i) preparar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;

25 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,

30 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

35 En contraste con el proceso descrito en la técnica anterior, en el proceso de acuerdo con la invención, se trata previamente una zeolita de titanio que contiene catalizador con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte con el fin de obtener un nuevo catalizador. En dicho procedimiento de tratamiento previo, el material carbonáceo se deposita sobre el catalizador en una manera controlada. De esta manera, inicialmente no se desactiva el catalizador por un exceso de material carbonáceo. En cambio, se obtiene directamente un catalizador activo que contiene una cantidad controlada del material carbonáceo depositado allí. Adicionalmente, el catalizador obtenido no se somete a un tratamiento con un gas que contiene oxígeno después de la etapa de depósito no se somete a un tratamiento térmico como se describe en el documento US 4,638,106 después de depositar carbonoso. De forma sorprendente, se ha encontrado que el catalizador preparado por el proceso de acuerdo con la invención, cuando se utiliza en la reacción de conversión de hidrocarburos, preferiblemente las reacciones de oxidación e incluso más preferiblemente reacciones de epoxidación tales como epoxidación de propileno, proporciona 40 conversión altamente selectiva mientras que mantiene alta actividad.

De acuerdo con la etapa (i) del proceso de la presente invención, se prepara un catalizador que contiene una zeolita de titanio.

50 Las zeolitas de titanio son zeolitas que no contienen nada de aluminio y en las que el Si(IV) en la red de silicato se reemplaza parcialmente por titanio como Ti(IV). Estas zeolitas de titanio, en particular aquellos que tienen una estructura de cristal del tipo MWW, y se describen posibles formas de prepararlos, por ejemplo, en el documento WO 02/28774 A2, cuyo respectivo contenido se incorpora en el contexto de la presente invención mediante referencia.

Todas las zeolitas de titanio adecuadas y mezclas de dos o más de estos materiales, por ejemplo, entre otras cosas, se utilizan zeolitas de titanio mesoporosas y/o microporosas. El término "mesoporos" como se utiliza en el contexto, de la presente invención se relaciona con poros que tienen un tamaño de poro en el rango de 2 nm a 50 nm y el término "microporos" se relaciona con un tamaño de poro más pequeño de 2 nm, determinado de acuerdo con DIN 66134.

En este contexto, se pueden mencionar zeolitas de titanio que tienen estructura de pentasil. Se puede encontrar una pluralidad de estas zeolitas de titanio, por ejemplo, en W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baerlocher en "Atlas of zeolite Structure Types", Elsevier, 4a edición, Londres 1996.

En particular, la presente invención se relaciona con un proceso, como se describió anteriormente, y con un catalizador obtenible por dicho proceso, el catalizador que contiene por lo menos una zeolita de titanio, en el que por lo menos una zeolita de titanio tiene un tipo de estructura que se puede asignar a través de difracción de rayos X, a los tipos de estructura de MFI, MEL, MWW, BEA, FER o una mezcla de uno o más de los mismos.

Se prefieren zeolitas de titanio que tengan las estructuras MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mixta de dos o más de las mismas, como, por ejemplo, una estructura MFI/MEL-, MFI/MWW-, MFI/FER-, MFI/BEA-, MEL/MWW-, MEL/BEA, MEL/FER, MWW/BEA-, MWW/FER- o MFI/MEL/MWW-mixta, en el contexto de la presente invención. Particularmente preferible por lo menos una zeolita de titanio es una zeolita que tiene una estructura MFI o MWW o MFI/MWW mixta, más preferible una estructura MFI.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también describe un proceso, en el que el catalizador contiene por lo menos una zeolita de titanio que tiene la estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mixta de dos o más de las mismas, particularmente y preferiblemente en el que el catalizador contiene por lo menos una zeolita de titanio que tiene estructura MFI.

Se pueden identificar zeolitas de titanio que tienen estructura MFI por medio de un patrón de difracción de rayos x específico así como mediante banda de vibración de red en la región infrarroja a aproximadamente  $960\text{ cm}^{-1}$ . Las zeolitas de titanio de esta manera difieren de los titanatos de metal alcalino así como de las fases de  $\text{TiO}_2$  cristalino y amorfo.

Por lo menos una zeolita de titanio puede contener adicionalmente elementos seleccionados del grupo que consiste de los grupos IIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIB, IB, IIB, IIIB, IVB y VB de la Tabla Periódica, tal como, por ejemplo, aluminio, boro, zirconio, cromo, estaño, zinc, galio, germanio, vanadio, hierro, niobio, cobalto, níquel o mezclas de dos o más de estos elementos. Si el catalizador contiene dos o más zeolitas de titanio, por ejemplo, cinco, cuatro, tres o dos zeolitas de titanio, estas zeolitas de titanio pueden contener los mismos o diferentes elementos adicionales o diferentes mezclas de dos o más de estos elementos. Más preferiblemente, la zeolita de titanio de la presente invención en esencia consiste de Si, O y Ti.

Adicionalmente, la invención se relaciona con un catalizador que comprende por lo menos una zeolita de titanio y material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.5% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, dicho catalizador se puede obtener por un proceso como se describió anteriormente, en el que por lo menos una zeolita de titanio es una zeolita de titanio que tiene la estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mixta de dos o más de las mismas.

La zeolita de titanio contenida en el catalizador de acuerdo con (i) en principio se puede preparar mediante cualquier método concebible. Normalmente, la síntesis de por lo menos una zeolita de titanio de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en sistemas hidrotérmicos que involucran la combinación de una fuente activa de óxido de silicio y una fuente de titanio, tal como óxido de titanio, con por lo menos un compuesto de plantilla capaz de formar la zeolita de titanio deseada en una suspensión acuosa, por ejemplo, en una suspensión básica. Normalmente, se emplean plantillas orgánicas. Preferiblemente, la síntesis se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, temperaturas en el rango de 150 a 200°C, preferiblemente de 160 a 180°C.

En principio, se puede utilizar cualquier compuesto adecuado como fuente de óxido de silicio. Las fuentes típicas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloide, sílice ahumada, tetraalcoxilanos, hidróxidos de silicio, sílice precipitada y arcillas. Se pueden emplear el así denominado "dióxido de silicio de proceso húmedo" y el denominado dióxido de silicio de "proceso en seco". En estos casos, el dióxido de silicio es en particular preferiblemente amorfo, en el que el tamaño de las partículas de dióxido de silicio está, por ejemplo, en el rango de 5 a 100 nm y el área de superficie de las partículas de dióxido de silicio, por ejemplo, está en el rango de 50 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . El dióxido de silicio coloide está, entre otras cosas, disponible comercialmente como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. El dióxido de silicio de "proceso húmedo", entre otras cosas, está disponible comercialmente como Hi-Sil®, Uitrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. El dióxido de silicio de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otras cosas, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Así como también dentro de la alcance de la presente invención está utilizar un compuesto

precursor de dióxido de silicio como fuente de óxido de silicio. Por ejemplo, tetraalcoxilanos, tales como, por ejemplo, se puede mencionar tetraetoxisilano o tetrapropoxisilano, como compuesto precursor.

5 Como plantilla, se puede utilizar cualquier plantilla adecuada para proporcionar la estructura de zeolita deseada. Preferiblemente, se utilizan compuestos orgánicos que contienen nitrógeno o fósforo, tales como bases orgánicas que contienen nitrógeno tales como aminas terciarias o compuestos de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo sales de tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutilamonio, dibencildimetilamonio, dibencildietilamonio, benciltrimetilamonio y 2-(hidroxialquil)trialquil-amonio, en los que el alquilo es metilo, o etilo, o metilo y etilo, como plantilla para la preparación de por lo menos una zeolita de titanio. Ejemplos no limitantes de aminas útiles en el presente proceso incluyen trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butenodiamina, pentenodiamina, propanodiamina, butanodiamina, pentanodiamina, hexanodiamina, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, bencilamina, anilina, piridina, piperidina, pirrolidina. En el contexto de la presente invención, en especial se prefieren hidróxidos de tetraalquilamonio. En particular, se emplea hidróxido de tetrapropilamonio, más preferiblemente hidróxido de tetra-n-propilamonio en el que se prepara una zeolita de titanio que tiene estructura MFI, también conocida como silicalito-1 de titanio (TS-1).

En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, por lo menos se elimina un agente formador de poros en una etapa posterior mediante calcinación, como se describe adelante.

20 Normalmente, la síntesis de zeolita de titanio se lleva a cabo en forma de tandas en una autoclave de tal manera que la suspensión de reacción se somete a presión autógena durante una cantidad de horas o algunos días hasta que se obtiene la zeolita de titanio. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la síntesis por lo general procede a temperaturas elevadas en las que las temperaturas durante la etapa de cristalización hidrotérmica normalmente están en el rango de 150 a 200°C, preferiblemente en el rango de 160 a 180°C. Usualmente, la reacción se lleva a cabo durante un tiempo en el rango de pocas horas a varios días, preferiblemente por un tiempo en el rango de 12 h a 48 h, más preferible de 20 a 30 h.

25 Adicionalmente es concebible agregar cristales de semilla a las tandas de síntesis. Dicha adición de cristales de semilla, que es bien conocida en la técnica, puede potenciar la cristalización de zeolitas y aumentar la velocidad de cristalización. Cuando se utilizan, los cristales de semilla pueden ser cristales de la zeolita de titanio deseada, o cristales de una zeolita de titanio diferente.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, la zeolita de titanio cristalina obtenida, se separa de la suspensión de reacción, opcionalmente se lava y se seca.

Se pueden emplear todos los métodos conocidos para la separación de la zeolita de titanio cristalina a partir de la suspensión. Entre otros, se deben mencionar métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación.

35 En caso de que se lave la zeolita de titanio cristalina obtenida dicha etapa de lavado se puede llevar a cabo empleando sustancia de lavado adecuada, tal como, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol o metanol y propanol, o etanol y propanol, o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y por lo menos un alcohol, tal como, por ejemplo, agua y etanol o agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y metanol y etanol, o agua y metanol y propanol, o agua y etanol y propanol o agua y etanol y propanol. El agua o una mezcla de agua y por lo menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, se utilizan como sustancia de lavado.

40 Adicionalmente o en cambio de por lo menos un proceso de lavado, la zeolita de titanio separada también se puede tratar con un ácido concentrado o diluido o una mezcla de dos o más ácidos.

Si la zeolita de titanio se somete a lavado y/o tratamiento con por lo menos un ácido, por lo menos una etapa de secado, como se describe más adelante, sigue de acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención.

45 El secado de la zeolita de titanio cristalina se efectúa a temperaturas, en general, en el rango de 80 a 160°C, preferiblemente de 90 a 145°C, en particular preferiblemente de 100 a 130°C.

50 En lugar de los métodos de separación mencionados anteriormente, tales como, entre otros, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación, la suspensión, de acuerdo con una realización alternativa, también se puede someter a métodos de pulverización, como, por ejemplo, granulación por pulverización y secado por pulverización.

Si la separación de la zeolita de titanio cristalina se lleva a cabo por medio del método de pulverización, la etapa de separación y secado se puede combinar en una única etapa. En dicho caso, se puede utilizar la suspensión de

reacción como tal o una suspensión de reacción concentrada. Adicionalmente, es posible agregar un aditivo adecuado como, por ejemplo, por lo menos un aglutinante adecuado y/o por lo menos un agente formador de poros a la suspensión - ya sea a la suspensión de reacción como tal o a la suspensión concentrada - antes del secado por pulverización o granulación por pulverización. Se describen en detalle adelante aglutinantes adecuados. Como agente formador de poros se pueden utilizar todos los agentes formadores de poro descritos anteriormente. En caso de que la suspensión se seque por pulverización, el agente formador de poros - si se agrega - se puede agregar en dos maneras. Primero, se puede agregar el agente formador de poros a la mezcla de reacción antes del secado por pulverización. Sin embargo, también es posible agregar una porción del agente formador de poros a la mezcla de reacción antes del secado por pulverización, con el resto del agente formador de poros que se agrega al material secado por pulverización.

En caso de que la suspensión primero se concentre para potenciar el contenido de la zeolita de titanio en la suspensión, se puede lograr concentración, por ejemplo, al evaporar, como por ejemplo evaporar bajo presión reducida, o mediante filtración de flujo cruzado. Del mismo modo, la suspensión se puede concentrar al separar dicha suspensión en dos fracciones, en las que el sólido contenido en una de ambas fracciones se separa por métodos de filtración, diafiltración, ultrafiltración o centrifugación y se suspende después de una etapa de lavado y/o etapa de secado opcional en la otra fracción de la suspensión. La suspensión concentrada obtenida luego se puede someter a métodos de pulverización, como por ejemplo granulación por pulverización y secado por pulverización.

De acuerdo con una realización alternativa de la invención, se logra la concentración al separar por lo menos una zeolita de titanio a partir de la suspensión, y resuspender la zeolita de titanio, opcionalmente junto con por lo menos un aditivo adecuado como ya se describió anteriormente, en el que la zeolita de titanio se puede someter a por lo menos una etapa de lavado y/o por lo menos una etapa de secado antes de resuspensión. Luego se puede emplear la zeolita de titanio resuspendida en métodos de pulverización, preferiblemente a secado por pulverización.

El secado por pulverización es un método directo de suspensiones o soluciones de secado, a menudo adicionalmente contienen un aglutinante, a un atomizador y posteriormente secado instantáneo en una corriente de aire caliente. El atomizador puede ser de varios tipos diferentes. El más común es atomización de rueda que utiliza rotación a alta velocidad de una rueda o un disco para dividir la suspensión en gotas que giran desde la rueda en una cámara y se secan de manera instantánea antes de golpear las paredes de la cámara. La atomización también se puede lograr por boquillas de fluido únicas que dependen de presión hidrostática para forzar la suspensión a través de una boquilla pequeña. También se utilizan boquillas de multifluido, en las que se utiliza presión de gas para forzar la suspensión a través de la boquilla. El material pulverizado obtenido utilizando métodos de secado por pulverización y granulación por pulverización, como por ejemplo secado de lecho fluido, pueden contener esferas sólidas y/o huecas y pueden consistir sustancialmente de dichas esferas, que tienen, por ejemplo, un diámetro en el rango de 5 a 500  $\mu\text{m}$  o 5 a 300  $\mu\text{m}$ . Se pueden utilizar boquillas de un componente o múltiples componentes. El uso de un pulverizador giratorio también es concebible. Las posibles temperaturas de entrada para el gas portador utilizado, por ejemplo, están en el rango de 200 a 600°C, preferiblemente en el rango de 300 a 500°C. La temperatura de salida del gas portador, por ejemplo, está en el rango de 50 a 200°C. Las mezclas de aire, aire limpio u oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10% en volumen, preferiblemente de hasta 5% en volumen, más preferiblemente de menos de 5% en volumen, como, por ejemplo, de hasta 2% en volumen, se pueden mencionar como gases portadores. Los métodos de pulverización se pueden llevar a cabo en flujo contracorriente o co-corriente.

Preferiblemente, en el contexto de la presente invención, la zeolita de titanio se separa de la suspensión de reacción por filtración o centrifugación convencional, opcionalmente se seca y/o calcina, y resuspende, preferiblemente en una mezcla, preferiblemente una mezcla acuosa de por lo menos un material aglutinante y/o un agente formador de poros. La suspensión resultante luego se somete preferiblemente a secado por pulverización o granulación por pulverización. El material pulverizado obtenido se puede someter a una etapa de lavado adicional, dicha etapa de lavado se lleva a cabo como se describió anteriormente. El material opcionalmente lavado pulverizado luego se seca y calcina en el que el secado y calcinación preferiblemente se lleva a cabo como se describió anteriormente.

De acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, la cristalización de la zeolita de titanio se efectúa no antes de haber secado por pulverización la suspensión descrita anteriormente. Por lo tanto, primero se forma una suspensión que comprende la fuente de óxido de silicio, preferiblemente dióxido de silicio, la fuente de óxido de titanio, y el compuesto de plantilla capaz de formar la zeolita de titanio. Luego, la suspensión se seca por pulverización, en la que posteriormente, se agrega opcionalmente agente formador de poros adicional a la zeolita de titanio secada por pulverización.

La zeolita de titanio secada por pulverización obtenida de acuerdo con los procesos mencionados anteriormente, opcionalmente, se puede someter a por lo menos un proceso de lavado y/o tratamiento con por lo menos un ácido. Si por lo menos se lleva a cabo un proceso de lavado y/o tratamiento con por lo menos un ácido, preferiblemente sigue por lo menos una etapa de secado y/o por lo menos una etapa de calcinación.

5 Por lo menos una zeolita de titanio cristalina, opcionalmente obtenida por métodos de pulverización, se puede someter adicionalmente a por lo menos una etapa de calcinación, que se lleva a cabo de acuerdo con una realización preferida de la invención posterior a la etapa de secado, o en lugar de la etapa de secado. Por lo menos una etapa de calcinación se lleva a cabo a temperaturas en general en el rango de 350 a 750°C, preferiblemente de 400 a 700°C, en particular preferiblemente de 450 a 650°C.

10 La calcinación de la zeolita de titanio cristalina se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefiere aire y/o aire puro. Adicionalmente, las calcinaciones preferiblemente se llevan a cabo en un horno de mufla, cono giratorio y/o un horno de calcinación de banda, en el que por lo general se lleva a cabo la calcinación por una hora o más, por ejemplo, durante un tiempo en el rango de 1 a 24 o de 4 a 12 horas. Es posible en el proceso de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, calcinar el material de zeolita una vez, dos veces o más a menudo en cada caso por lo menos una hora, por ejemplo, en cada caso de 4 horas a 12 horas, preferiblemente de 4 horas a 8 horas, en el que es posible mantener las temperaturas durante la etapa de calcinación constante o cambiar las temperaturas continua o discontinuamente. Si la calcinación se realiza dos veces o más, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas.

15 De esta manera, una realización preferida de la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en el que la zeolita de titanio se separa de la suspensión, por ejemplo, mediante filtración o secado por pulverización, se lava con una sustancia de lavado adecuada, y posteriormente sometida a por lo menos una etapa de secado. El secado se efectúa a temperaturas, en general, en el rango de 80 a 160°C, preferiblemente de 90 a 145°C, en particular preferiblemente de 100 a 130°C. Aún más preferiblemente, después de secado, se realiza una etapa de calcinación. La etapa se lleva a cabo a temperaturas en general en el rango de 350-750°C, preferiblemente de 400-700°C, en particular preferiblemente de 450-650°C.

25 La zeolita de titanio cristalina, preparada como se describió anteriormente, se puede emplear directamente como catalizador en la etapa (ii). Opcionalmente, una mezcla de dos o más zeolitas de titanio cristalinas diferentes, que difieren, por ejemplo, en su estructura de zeolita y/o su contenido de titanio se emplea como catalizador. Sin embargo, a menudo se desea emplear no el material cristalino per se como catalizador sino el material cristalino procesado para dar un moldeo que comprende por lo menos una zeolita de titanio. De esta manera, de acuerdo con una realización preferida, se emplea como catalizador un moldeo que comprende por lo menos una zeolita de titanio, como se describió anteriormente.

30 En general, en caso de emplear un molde como catalizador, dicho catalizador puede comprender todos los compuestos concebibles adicionales de la zeolita de titanio de acuerdo con la invención, por ejemplo, entre otras cosas, por lo menos un aglutinante y/o por lo menos un agente formador de poros. Adicionalmente, el catalizador puede comprender por lo menos un agente de pegado en lugar de por lo menos un aglutinante y/o por lo menos un formador de poros o adicionalmente a un aglutinante y/o por lo menos un agente formador de poros.

35 Como aglutinantes son adecuados todos los compuestos que proporcionan adhesión y/o cohesión entre por lo menos una zeolita de titanio que se va a formar más allá de la fisiorción que puede estar presente sin un aglutinante. Ejemplos de dichos aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos compuestos. Los minerales de arcilla y alúminas de origen natural o que se producen sintéticamente, tales como, por ejemplo, alúmina alfa, beta, gama, delta, eta, kappa, chi o teta y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudobohmita o trialcoxialuminatos, tales como, por ejemplo, trisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros aglutinantes preferidos son compuestos anfífilicos que tienen una porción polar y no polar y grafito. Otros aglutinantes son, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolinas, metacaolina, hectorita, bentonitas, halositas, dickitas, nacritas o anaxitas.

45 Se pueden utilizar estos aglutinantes como tal. También está dentro del alcance de la presente invención utilizar compuestos de los cuales se forma el aglutinante en por lo menos una etapa adicional en la producción de los moldes. Ejemplos de dichos precursores de aglutinantes son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxítitanatos, tetraalcoxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxítitanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxizirconatos diferentes o una mezcla de por lo menos un tetraalcoxisilano y por lo menos un tetraalcoxítitanato o de por lo menos un tetraalcoxisilano y por lo menos un tetraalcoxizirconato o de por lo menos un tetraalcoxítitanato y por lo menos un tetraalcoxizirconato o una mezcla de por lo menos un tetraalcoxisilano y por lo menos un tetraalcoxítitanato y por lo menos un tetraalcoxizirconato.

55 En el contexto de la presente invención, se prefieren muy particularmente los aglutinantes que comprenden ya sea completa o en parcialmente SiO<sub>2</sub>, o que son un precursor de SiO<sub>2</sub>, de los cuales se forma SiO<sub>2</sub> en por lo menos una etapa adicional. En este contexto, se puede utilizar sílice coloide y la así denominada sílice de "proceso húmedo" y la así denominada sílice de "proceso seco". Particular y preferiblemente esta sílice es sílice amorfa, el tamaño de las partículas de sílice está, por ejemplo, en el rango de 5 a 100 nm y el área de superficie de las partículas de sílice está en el rango de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g.

La sílice coloide, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniaca, más preferiblemente como una solución amoniaca, está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo, como Ludox®, Syton®, Nalco® or Snowtex®. La sílice de "proceso húmedo" está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo, como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otras cosas, una solución amoniaca de sílice coloide se prefiere en la presente invención. De acuerdo con lo anterior, la presente invención también describe un catalizador que contiene un molde, como se describió anteriormente, dicho molde comprende una zeolita de titanio como se describió anteriormente y adicionalmente SiO<sub>2</sub> como material aglutinante en el que el aglutinante utilizado de acuerdo con (i) es un aglutinante que comprende o forma SiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, en el contexto de la presente invención, la zeolita de titanio también se puede formar sin utilizar un aglutinante.

De esta manera, la presente invención también se relaciona con un proceso, en el que en (i) por lo menos una zeolita de titanio se forma para dar un molde que comprende por lo menos una zeolita de titanio y preferiblemente por lo menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice.

Si se desea por lo menos se puede agregar un agente formador de poros a la mezcla de zeolita de titanio y por lo menos un aglutinante o por lo menos un aglutinante-precursor, para procesar adicionalmente y para la formación del cuerpo formado de catalizador. Los agentes formadores de poro que se pueden utilizar en el proceso de formación de acuerdo con la invención son todos los compuestos que, con respecto al molde producido, proporcionan un tamaño de poro específico y/o una distribución específica de tamaño de poro y/o ciertos volúmenes de poro. En agentes formadores de poro particulares que proporcionan, con respecto al molde producido, microporos y/o microporos, en particular mesoporos y microporos.

De esta manera, la invención también se relaciona con un proceso, como se describió anteriormente, en el que en (i), la zeolita de titanio se forma para obtener un molde que comprende la zeolita de titanio y preferiblemente por lo menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice, el molde en particular tiene microporos y mesoporos.

Con respecto a los ejemplos para agentes formadores de poro que se pueden utilizar, se hace referencia a los agentes formadores de poro ya mencionados anteriormente. Preferiblemente, los agentes formadores de poro utilizados en el proceso de formación de la invención son polímeros que son dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o en mezclas de solvente acuoso. Los polímeros especialmente preferidos son compuestos de vinilo poliméricos tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileño, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, tales como, por ejemplo, celulosa o derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, celulosa de metilo, o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poro adecuados son, por ejemplo, pulpa o grafito.

Si se desea lograr la distribución de tamaño de poro, se puede utilizar una mezcla de dos o más agentes formadores de poro. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, como se describe adelante, se eliminan los agentes formado de catalizador poroso mediante calcinación para dar el cuerpo formado de catalizador poroso. Preferiblemente, los agentes formadores de poro que proporcionan mesoporos y/o microporos, particular y preferiblemente mesoporos, se agregan a la mezcla de por lo menos un aglutinante y zeolita de titanio para formar la zeolita de titanio.

Sin embargo, en el contexto de la presente invención, la zeolita de titanio también se puede formar para obtener un cuerpo formado de catalizador sin utilizar un agente formador de poros.

Aparte del aglutinante y opcionalmente el agente formador de poros también es posible agregar componentes adicionales, por ejemplo, por lo menos un agente de pegado, a la mezcla que se forma para obtener un cuerpo formado de catalizador antes de la etapa (ii).

Si por lo menos se utiliza un agente de pegado en el proceso de la invención, dicho agente de pegado se utiliza ya sea en lugar de o adicionalmente a por lo menos un agente formador de poros. En particular, se pueden utilizar los compuestos que también actúan como agentes formadores de poro como agente de pegado. Los agentes de pegado que se pueden utilizar son todos compuestos conocidos que son adecuados para este propósito. Estos son preferiblemente orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, tales como, por ejemplo, celulosa, derivados de celulosa, tal como, por ejemplo, metil celulosa, y almidón, tal como, por ejemplo, almidón de papa, yeso de papel tapiz, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Se pueden mencionar el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tal como, por ejemplo, agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de pegado. Preferiblemente, se utilizan celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa como

agente de pegado. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, por lo menos se elimina un agente de pegado mediante calcinación, como se describe más adelante, para dar el molde.

5 De acuerdo con otra realización de la presente invención, por lo menos se puede agregar un aditivo ácido a la mezcla que se forma para obtener el molde. Si se utiliza un aditivo ácido, se prefieren compuestos ácidos orgánicos que se pueden eliminar mediante calcinación. En este contexto, se pueden mencionar ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido oxálico y/o ácido cítrico. También es posible utilizar dos o más de estos compuestos ácidos.

10 El orden de adición de los componentes a la mezcla que se forma para obtener el molde no es crítico. Si, por ejemplo, se emplea una combinación de un aglutinante, un agente formador de poros, un agente de pegado y opcionalmente por lo menos un compuesto ácido, es posible primero agregar por lo menos un aglutinante después luego por lo menos un agente formador de poros, por lo menos un compuesto ácido y finalmente por lo menos un agente de pegado y para intercambiar la secuencia con respecto a por lo menos un aglutinante, por lo menos un agente formador de poros, por lo menos un compuesto ácido y por lo menos un agente de pegado.

15 Después de la adición de por lo menos un aglutinante y/o por lo menos un agente de pegado y/o por lo menos un agente formador de poros y/o por lo menos un aditivo ácido a la mezcla que comprende la zeolita de titanio, la mezcla normalmente se homogeniza durante 10 a 180 minutos. Se utilizan particular y preferiblemente, entre otros, amasadores, molinos de borde o extrusores para la homogenización. La mezcla preferiblemente se amasa. En una escala industrial, se prefiere molienda en un molino de muelas para la homogenización.

20 La homogenización, como una regla, se lleva a cabo a temperaturas en el rango desde aproximadamente 10°C hasta el punto de ebullición del agente de pegado y presión atmosférica o presión ligeramente superatmosférica. Opcionalmente, después se puede agregar por lo menos uno de los compuestos descritos anteriormente. La mezcla obtenida de esta manera se homogeniza, preferiblemente amasa, hasta que se forma un material de plástico que se puede extrudir.

25 La mezcla homogenizada luego se forma para obtener un molde. Se pueden emplear todos los métodos de formación adecuados, tales como extrusión, secado por pulverización, granulación por pulverización, compactación, es decir, compresión mecánica con o sin adición de aglutinante adicional o peletización, es decir, compactar por movimientos circulares y/o rotatorios.

30 Los métodos de formación preferidos son aquellos en los que se emplean extrusores convencionales para formar la mezcla que comprende por lo menos una zeolita de titanio. De esta manera, por ejemplo, se obtienen extrudados que tienen un diámetro de 1 a 10 nm y preferiblemente desde 2 hasta 5 mm. Se describen dichos aparatos de extrusión, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie", 4a edición, vol. 2, página 295 y siguientes, 1972. Adicionalmente al uso de un extrusor, también se puede utilizar una prensa de extrusión para la preparación de los moldes. La forma de los moldes producidos de acuerdo con la invención se puede elegir según se desee. En particular, entre otras cosas, son posibles esferas, formas ovaladas, cilindros o comprimidos. De la misma forma, se pueden mencionar cilindros huecos o estructuras en forma de panal o también geometrías en forma de estrella.

35 La formación puede tener lugar a presión ambiente o a presión mayor que la presión ambiente, por ejemplo, en un rango de presión de desde 1 bar hasta varios cientos bar. Adicionalmente, la compactación puede tener lugar a temperatura ambiente o a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, por ejemplo, en un rango de temperatura desde 20 hasta 300°C. Si el secado y/o calcinación son parte de la etapa de formación, son concebibles temperaturas de hasta 600°C. Finalmente, la compactación puede tener lugar en una atmósfera ambiente o en una atmósfera controlada. Las atmósferas controladas son, por ejemplo, atmósferas de gases inertes, atmósferas reductoras y/o atmósferas oxidantes.

45 Cuando se lleva a cabo la formación, la etapa de formación preferiblemente es seguida mediante por lo menos una etapa de secado. Esta por lo menos una etapa de secado se lleva a cabo a temperaturas en el rango en general de 80 a 160°C, preferiblemente de 90 a 145°C y en particular preferiblemente de 100 a 130°C, usualmente durante 6 horas o más, por ejemplo, en el rango de 6 a 24 h. Sin embargo, dependiendo del contenido de humedad del material que se va a secar, también son posibles tiempos de secado más cortos, tales como, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4 o 5 horas.

50 Antes y/o después de la etapa de secado, preferiblemente por ejemplo, se puede conminutar el extrudado obtenido. Preferiblemente, se obtiene de esta manera los gránulos o chips que tienen un diámetro de partícula de 0.1 a 5 mm, en particular de 0.5 a 2 mm.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el secado de los moldes, respectivamente, es de preferencia seguido mediante por lo menos una etapa de calcinación. La calcinación se lleva a cabo a temperaturas

5 en general en el rango de 350-750°C, preferiblemente de 400-700°C, en particular preferiblemente de 450-650°C. La calcinación se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefieren aire y/o aire limpio. Adicionalmente, la calcinación preferiblemente se lleva a cabo en un horno de mufla, un horno rotatorio y/o un horno de calcinación de banda, en el que la duración de calcinación en general es 1 h o más, por ejemplo, en el rango de 1 a 24 h o en el rango de 3 a 12 h. En el proceso de acuerdo con la invención, de acuerdo con lo anterior es posible, por ejemplo, calcinar el cuerpo formado como catalizador una vez, dos veces o más a menudo en cada caso durante por lo menos 1 h, tal como, por ejemplo, en el rango de 3 a 12 h, en el que sea posible para las temperaturas durante una etapa de calcinación permanecer constante o cambiarse continua o discontinuamente. Si la calcinación se efectúa dos veces o más seguido, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas.

10 De acuerdo con lo anterior, la presente invención también describe un proceso para la preparación de un catalizador para el uso en una reacción de conversión de hidrocarburo dicho catalizador que contiene un molde comprende por lo menos una zeolita de titanio y material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.05% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, el proceso comprende

15 (i) preparar un catalizador que contiene un molde, dicho molde comprende por lo menos una zeolita de titanio y un aglutinante de sílice, el catalizador posteriormente se seca y calcina

(ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en el rango de 0.01-0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, al poner en contacto el catalizador con una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador;

20 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

25 De acuerdo con una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, el catalizador, se somete a un tratamiento hidrotérmico antes del tratamiento con la olefina de acuerdo con (ii). Se puede llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico empleando cualquier método adecuado conocido por aquellos expertos en la técnica. De esta manera, el catalizador o catalizador formado en general se pone en contacto con agua o vapor de agua.

30 Normalmente, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo al cargar el catalizador o de acuerdo con la invención junto con agua en una autoclave, calentar la suspensión a una temperatura en el rango de 100 a 200°C, preferiblemente en el rango de 120 a 150°C a una presión en el rango de 1.5 a 5 bar, preferiblemente en el rango de 2 a 3 bar, durante un periodo en el rango de 1 a 48 horas, preferiblemente en el rango de 24 a 48 horas. Normalmente por lo menos sigue una etapa de lavado, preferiblemente con agua como sustancia de lavado.

35 Después del tratamiento con agua el catalizador preferiblemente se seca y/o calcina, en el que el secado y calcinación se lleva a cabo como ya se describió anteriormente.

De acuerdo de lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en el que, antes de (ii), el catalizador se somete a tratamiento hidrotérmico, el tratamiento hidrotérmico preferiblemente comprende

40 (I) tratar el catalizador con agua en un autoclave, preferiblemente a una presión de 1.5 a 5 bar, a una temperatura en el rango de 100 a 200°C y durante un periodo de 1 a 48 horas;

(II) secar el catalizador, y

(III) calcinar el catalizador.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo al agitar el cuerpo formado de catalizador en una autoclave, en la que la velocidad de agitación se ajusta a una velocidad de agitación de tal manera que se evita desgaste tanto como sea posible. Si se utiliza el catalizador en forma de extrudados cilíndricos, sin embargo, se desea algo de desgaste para lograr extrudados cilíndricos que tienen bordes redondos. Con dichos extrudados que tienen bordes redondos, se puede lograr una densidad de mayor volumen, por ejemplo, para un uso posible de los extrudados como catalizador de lecho fijo en un reactor adecuado tal como en un reactor de tubo. Adicionalmente, se reduce la formación de polvo de dichos catalizadores en proceso adicional, de esta manera en la etapa (ii) y en la reacción de conversión de hidrocarburo.

Las partes desgastadas del catalizador se pueden combinar de acuerdo con otra realización de la invención y se pueden volver a utilizar como aditivo en la mezcla que se va a formar para obtener un molde, como se describió anteriormente, o como cristales de semilla en el proceso para la preparación de por lo menos una zeolita de titanio.

5 De esta manera, de acuerdo con una realización de la presente invención, por lo menos una zeolita de titanio de acuerdo con (i) se combina con por lo menos un aglutinante, opcionalmente también con uno o más aditivos adicionales como se describió anteriormente, y las partes desgastadas del catalizador derivado del tratamiento hidrotérmico de dicho catalizador y se forma para obtener un molde. La zeolita de titanio contenida en las partes desgastadas puede tener la misma o diferente estructura como la zeolita de titanio con la cual se combina para producir los moldes. Se puede llevar a cabo formación como se describió anteriormente, de esta manera por ejemplo, se pueden aplicar métodos de extrusión o pulverización. El molde, es decir, el catalizador, obtenido de esta manera una vez más se puede someter a tratamiento hidrotérmico antes de la etapa (ii).

15 De acuerdo de lo anterior la invención también se relaciona con un catalizador, y un catalizador que se puede obtener mediante el proceso, como se describió anteriormente, que tiene microporos y mesoporos, que comprende desde 49.5 hasta 80%, preferiblemente 69.5 a 80% en peso de una zeolita de titanio, con base en el peso total del catalizador, desde 19.5 hasta 50%, preferiblemente desde 19.5 hasta 30% en peso de por lo menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice, con base en el peso total del cuerpo en forma de catalizador, y desde 0.01 hasta 0.5% en peso del material carbonáceo, con base en el peso de la zeolita de titanio, en la que por lo menos una zeolita de titanio, es la zeolita de titanio que tiene la estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

20 Posterior a la etapa (i), el material carbonáceo se deposita sobre el catalizador de acuerdo con (ii) al poner en contacto el catalizador con una olefina en una atmósfera inerte.

25 El término "hidrocarburo" se refiere a cualquier compuesto que comprende hidrógeno y carbono. Normalmente la olefina empleada en la etapa (ii) corresponde al hidrocarburo que se convierte en la reacción de conversión de hidrocarburo, en el que se utiliza el catalizador obtenido en (ii). De esta manera, la invención también se relaciona con un proceso, en el que en (ii), se emplea el catalizador para la conversión de un hidrocarburo, cuyo hidrocarburo corresponde a la olefina empleada en (ii). Sin embargo, ambos hidrocarburos pueden ser diferentes. Ejemplos de hidrocarburos que se pueden utilizar en la etapa (ii) del proceso de la invención incluyen compuestos aromáticos no polares tales como benceno, tolueno, etil benceno, xileno, e hidrocarburos alifáticos saturados tales como alquenos y alquinos, preferiblemente alquenos C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> o alquinos o alcanos, e hidrocarburos alifáticos polares tales como alcoholes. Preferiblemente, se utilizan olefinas como hidrocarburos. Ejemplos de las olefinas empleadas incluyen, sin limitación, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 2-metilpropileno, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil 1-buteno, 2-metil 2-buteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, los diversos isómeros de metilpenteno, etilbutano, hepteno, metilhexeno, metilpenteno, propilbutano, los octenos, que incluyen preferiblemente 1-octeno, y otros análogos mayores de estos; así como también butadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, estireno, metil estireno, divinilbenceno, cloruro de alilo, alcohol alílico, alil éter, aliletil éter, butirato de alilo, acetato de alilo, benceno alílico, alil fenil éter, alil propil éter, y alilanisol.

35 Preferiblemente, el hidrocarburo es una olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, más preferiblemente una olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. Aún más preferiblemente, la olefina es propileno C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. El término hidrocarburo como se utiliza también puede comprender una mezcla de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente. Se debe entender que el término hidrocarburo también incluye mezclas de cualquiera de los compuestos mencionados anteriormente o de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente que tienen menores cantidades de impurezas. Si, por ejemplo, se utiliza propileno, el propileno puede ser de cualquier fuente y puede tener cualquier grado adecuado para el proceso de la invención. Los grados adecuados incluyen, pero no se limitan a, propileno de grado polímero (por lo general mayor de o igual a 99% de propileno), propileno de grado químico (en general mayor de o igual a 94% de propileno), propileno de grado de refinería (por lo general mayor de o igual a 60% de propileno). Aún más preferiblemente, se utiliza propileno de grado químico para el proceso de la presente invención, con el 6% restante o menos de impurezas que son en su mayoría propano. De esta manera, de acuerdo con la invención, el término propileno también comprende mezcla de propileno con cantidades pequeñas de propano y opcional y adicionalmente cantidades menores de impurezas, tales como mezclas de por lo menos 94% de propileno y 6% o menos de propano.

40 De acuerdo de lo anterior, la invención también se relaciona con un proceso, y un catalizador obtenido mediante dicho proceso, en el que la olefina empleada en (ii) es preferiblemente propileno.

55 Como gases inertes convencionales de "atmósfera inerte", tales como, se pueden utilizar por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, helio y argón o mezclas de dos o más de los mismos. Preferiblemente, se utiliza nitrógeno como atmósfera inerte. Se debe entender que los gases inertes también pueden comprender cantidades usuales de impurezas, sin embargo no contienen sustancialmente agente de oxidación, en particular sin hidróperóxido u oxígeno.

Es importante controlar con cuidado las condiciones empleadas en la etapa (ii), tales como temperatura y velocidad de flujo del fluido empleado para de esta manera obtener el catalizador deseado que tiene la cantidad específica de material carbonáceo depositada allí.

De acuerdo con la invención, la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 100 a 500°C, más preferiblemente a una temperatura en el rango de 200 a 490°C, incluso más preferiblemente a una temperatura en el rango de 300 a 480°C, más preferiblemente a una temperatura en el rango de 400 a 470°C, y aún más preferiblemente a una temperatura en el rango de 420 a 460°C. Es en principio posible calentar inicialmente el catalizador en una atmósfera inerte y posteriormente poner en contacto el catalizador a esta temperatura con la olefina que contiene fluido. Sin embargo, de forma similar se puede concebir calentar el catalizador directamente en la presencia de la olefina que contiene fluido sin dicho calentamiento previo en una atmósfera inerte. Para alcanzar la temperatura elevada mencionada anteriormente, la temperatura se puede aumentar continuamente o en forma de etapas antes de o durante el contacto del catalizador con el fluido. De acuerdo con una realización preferida, el catalizador se calienta a la temperatura deseada en una atmósfera inerte, preferiblemente en una atmósfera de nitrógeno, y una vez se alcanza la temperatura, se pone en contacto con la olefina. Mientras que se pone en contacto con la olefina, se continúa preferiblemente poner en contacto el catalizador con nitrógeno. El catalizador se calienta bajo flujo de aire o un gas inerte, preferiblemente un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno, y luego el fluido que contiene la olefina y la corriente de atmósfera inerte se pasan sobre el catalizador durante un tiempo suficiente para depositar el material carbonáceo en el rango de 0.01 a 0.5% en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.3% en peso, aún más preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, sobre dicho catalizador. El catalizador se pone en contacto con el fluido que contiene la olefina y la atmósfera inerte durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, preferiblemente desde 6 a 48 h, y aún más preferiblemente en el rango de 12 a 36 h. Normalmente, el fluido se pone en contacto con el catalizador a una presión en el rango de 0.5 a 2 bar, preferiblemente en el rango de 0.75 a 1.5 bar, aún más preferiblemente en el rango de 0.95 a 1.05 bar., es decir esencialmente a presión ambiente.

La velocidad de flujo en la que se carga la atmósfera inerte, preferiblemente nitrógeno, a la zona, en la que la etapa (ii) se lleva a cabo, preferiblemente en el reactor, está normalmente en el rango de 200 a 1000 NI/h (litro normal por hora), preferiblemente de 400 a 900 NI/h, más preferiblemente desde 600 a 800 NI/h.

La velocidad de flujo en la que se carga el fluido que comprende la olefina en una atmósfera inerte a la zona, en la que la etapa (ii) se lleva a cabo, preferiblemente en el reactor, está normalmente en el rango de 10 a 100 NI/h (litro normal por hora), preferiblemente de 15 a 90 NI/h, más preferiblemente desde 20 a 80 NI/h.

El fluido que contiene la olefina en una atmósfera inerte, preferiblemente el nitrógeno, se puede aplicar como fluido gaseoso, líquido o supercrítico, en el que de acuerdo con una realización preferida el fluido aplicado en (ii) es gaseoso.

La etapa (ii) preferiblemente se lleva a cabo en un reactor en la que se puede utilizar cualquier reactor adecuado. Los reactores adecuados incluyen reactores de tanda, de lecho fijo, de lecho de transporte, de lecho fluidizado, de lecho en movimiento, de cubierta y tubo, y de lecho escurrido, así como diseños de reactor flujo continuo e intermitente y de oscilación, preferiblemente de lecho fijo. Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo en el mismo reactor, el cual se emplea para el siguiente proceso de conversión de hidrocarburo.

Preferiblemente, el catalizador obtenido en la etapa (ii) se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo. El término "directamente" como se utiliza en este contexto se refiere a una realización en la que ese material carbonáceo no se quema fuera del catalizador, por ejemplo al poner en contacto el catalizador con una atmósfera que contiene oxígeno, entre depositar el material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (ii) y el uso de dicho catalizador en la reacción de conversión de hidrocarburo. De forma similar, después de la etapa (ii), el catalizador no se somete a una etapa de tratamiento con calor adicional, en la que el catalizador se trata con el gas inerte a altas temperaturas, por encima de 300°C. Sin embargo, el término "directamente" incluye realizaciones en las que el catalizador, por ejemplo, se purga antes de utilizar el catalizador en el proceso de conversión de hidrocarburo. Dicha etapa de purga preferiblemente se lleva a cabo si la olefina contenida en el fluido de acuerdo con (ii) no corresponde al hidrocarburo que se va a convertir en la reacción de conversión de hidrocarburo, de tal manera que se minimiza un contacto entre estos diferentes hidrocarburos, preferiblemente se elimina. Si la olefina contenida en el fluido de acuerdo con (ii) corresponde al hidrocarburo que se va a convertir en la reacción de conversión de hidrocarburo, preferiblemente no se lleva a cabo etapa de purga. El medio de purga empleado no debe tener ningún efecto adverso sobre el catalizador o la conversión de hidrocarburo posterior que se va a llevar a cabo. Preferiblemente, el medio de purga, si se emplea, es gaseoso, y se emplea en una cantidad efectiva para eliminar sustancialmente toda de por lo menos una olefina contenida en el fluido de acuerdo con (ii). Como gas de purga, normalmente se emplea un gas inerte o una mezcla de gases inertes.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador se emplea en (iii) para la conversión de un hidrocarburo, cuyo hidrocarburo corresponde a la olefina empleada en (ii). En el caso de que la olefina empleada en (ii) corresponda al hidrocarburo que se convierte en la reacción de conversión de hidrocarburo,

la reacción de conversión puede en principio ser iniciada directamente después de la etapa (ii), solo al cambiar las condiciones al final del tratamiento de contacto. En este caso, normalmente no se lleva a cabo etapa de purga. Esta realización tiene la ventaja, de que se puede ahorrar tiempo y costos de purga.

5 De esta manera, la invención también se relaciona con un proceso, en el que en (ii), el catalizador se emplea para la conversión de un hidrocarburo, cuyo hidrocarburo corresponde a la olefina empleada en (ii).

10 Como ya se describió anteriormente, las condiciones empleadas en la etapa (ii) se tienen que ajustar con cuidado para controlar la cantidad de material carbonáceo depositado en el catalizador tal como para obtener un catalizador que tenga las propiedades catalíticas mejoradas mencionadas anteriormente. Cabe señalar que en lugar de una etapa de depósito, en la que por lo menos se pierde una porción si no toda de la actividad catalítica, que se ha seguido por un tratamiento con un gas que contiene oxígeno, o en lugar de una etapa de depósito seguida por un tratamiento, en el que el material carbonáceo se ha calentado por un rato para activar el catalizador, la etapa de depósito de acuerdo con (ii) de la invención directamente produce, sin tratamiento adicional, el catalizador que tiene la cantidad deseada de depósitos carbonáceos y la actividad catalítica mejorada.

15 Dicho catalizador se caracteriza por una cantidad de material carbonáceo que está en el rango de 0.01 a 0.5% en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso, aún más preferiblemente de 0.03 a 0.04% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador.

20 De forma sorprendente, en particular, en lo que se refiere al uso de un catalizador TS-1 de la invención para la epoxidación de propileno, preferiblemente utilizando peróxido de hidrogeno como agente de oxidación en presencia de preferiblemente metanol como solvente, se encontró que dicho catalizador que tiene una cierta cantidad de material carbonáceo depositado allí es especialmente adecuado. Incluso de forma más sorprendente, se encontró que para esta realización particular, la cantidad de material carbonáceo no debe ser muy alta. De acuerdo con lo anterior, se encontró que los catalizadores, en particular catalizadores TS-1 utilizados como catalizadores para la epoxidación de propileno preferiblemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente de oxidación en la presencia de preferiblemente metanol como solvente, la cantidad de material carbonáceo debe estar en el rango de 25 0.01 a 0.06% en peso, preferiblemente en el rango de 0.02 a 0.05% en peso, y más preferiblemente en el rango de 0.03 a 0.04% en peso.

La cantidad de material carbonáceo en el catalizador se determina por análisis de carbono orgánico total (TOC).

30 Normalmente, el catalizador así como el catalizador obtenible por el proceso de acuerdo con la invención, tienen una resistencia a compresión que es mayor en comparación con catalizadores de la misma composición que no han se puesto en contacto con un hidrocarburo. En la presente invención, la resistencia a la compresión descrita anteriormente se determina utilizando un aparato de Zwick, tipo BZ2.5/TS1S con una fuerza preliminar de 0.5 N, una velocidad de corte bajo fuerza preliminar de 10 mm/min y una velocidad de prueba posterior de 1.6 mm/min. El aparato tiene una placa giratoria y cilindro libremente móvil con pala incorporada de 0.3 mm de grosor. El cilindro móvil con la pala se conecta a una celda de fuerza para recolectar fuerza y, durante la medición, moverse hacia la placa giratoria sobre la que se coloca el catalizador que se va a investigar. El probador se controla por medio de un ordenador que registra y se evalúan los resultados de las mediciones. Los valores obtenidos son el valor promedio de las mediciones para 10 catalizadores en cada caso. El catalizador tiene una geometría cilíndrica, su longitud media corresponde aproximadamente a dos veces a tres veces el diámetro, y se carga con la pala de 0.3 mm de grosor con fuerza en aumento hasta haber cortado el catalizador. La pala se aplica al catalizador de manera perpendicular al eje longitudinal del cuerpo formado de catalizador. La fuerza requerida para este propósito es la dureza de corte (unidad N).

Preferiblemente, los moldeos obtenidos de acuerdo con el proceso de la presente invención que contienen el material carbonáceo tienen una dureza de corte de por lo menos 22 N, preferiblemente desde 22 a 30 N, y más preferiblemente desde 22 a 25 N.

45 El catalizador de acuerdo con (i) y el catalizador de acuerdo con (ii), no solo difieren en su contenido de material carbonáceo sino también resistencia a la compresión, por ejemplo, en su color, que cambia durante el proceso de depósito. Por lo general, el catalizador que tiene una mayor cantidad de material carbonáceo depositado allí tiende a tener una sombra más oscura de gris que los catalizadores que tienen una menor cantidad de material carbonáceo depositado allí.

50 Las conversiones que se pueden catalizar de acuerdo con la invención son, por ejemplo, hidrogenaciones, deshidrogenaciones, oxidaciones, epoxidaciones, reacciones de polimerización, aminaciones, hidrataciones y deshidrataciones, reacciones de sustitución nucleófila y electrófila, reacciones de adición y eliminación, isomerizaciones de enlace doble y de esqueleto, dihidrociclizaciones, hidroxilaciones de heteroaromáticos, redistribuciones de epóxido-aldehído, metástasis, preparaciones de olefina para metanol, reacciones de dielsalder, 55 formación de enlaces dobles de carbono a carbono tales como, por ejemplo, dimerizaciones de olefina o

5 trimerizaciones de olefina, y reacciones de condensación del tipo de aldo-condensación. Dependiendo del hidrocarburo que se va someter a reacción, las reacciones catalíticas se pueden llevar a cabo en la fase de gas o líquido o en la fase supercrítica. Los hidrocarburos adecuados son compuestos aromáticos no polares tales como benceno, tolueno, etil benceno, xileno e hidrocarburos alifáticos saturados tales como alquenos y alquinos, preferiblemente alquenos C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> o alquinos o alcanos, e hidrocarburos alifáticos polares tales como alcoholes.

10 El catalizador de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la oxidación de un hidrocarburo, preferiblemente para la oxidación de una olefina. Ejemplos de olefinas adecuadas incluyen, sin limitación, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 2- metilpropileno, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil 1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, los diversos isómeros de metilpenteno, etilbutano, hepteno, metilhexeno, metilpenteno, propilbutano, the octenos, que incluyen preferiblemente 1-octeno, y otros análogos mayores de estos; así como también butadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, estireno, metil estireno, divinilbenceno, cloruro de alilo, alcohol alílico, éter alílico, aliletil éter, butirato de alilo, acetato de alilo, alilbenceno, alilfenil éter, alilpropil éter, y alilanol. Preferiblemente, la olefina es una olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, más preferiblemente una olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. Aún más preferiblemente, la olefina es propileno. Particular y preferiblemente, el catalizador se utiliza para la oxidación de propileno, más preferiblemente para la epoxidación de propileno.

De acuerdo de lo anterior, la invención también se relaciona con el uso de un catalizador, como se describió anteriormente, para la conversión, preferiblemente la oxidación, de un hidrocarburo, preferiblemente una olefina, más preferiblemente propileno, en particular la epoxidación de propileno.

20 Más aún, la invención se relaciona con dicho uso, en el que el proceso para la conversión de un hidrocarburo es un proceso para la preparación de óxido de propileno en la presencia de un catalizador que contiene por lo menos una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador comprende dicho material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de zeolita de titanio, el proceso comprende

(i) proporcionar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;

25 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en el rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,

30 (iii) poner en contacto el catalizador obtenido de acuerdo con (ii) con una mezcla de reacción que comprende propileno, hidroperóxido, y por lo menos un solvente,

en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

35 Adicionalmente, la invención se relaciona con dicho uso, en el que en (iii), el catalizador es un catalizador 1 de silicato de titanio, el hidroperóxido es peróxido de hidrógeno y el solvente es metanol.

40 También, la invención se relaciona con dicho uso, en el que el catalizador contiene el material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04%, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, y en el que en (ii), el material carbonáceo se deposita sobre el catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador.

45 En caso de que la reacción química de acuerdo con (iii) sea la epoxidación de propileno, preferiblemente también se utiliza propileno en la etapa (ii).

De nuevo, el término propileno también abarca propileno de cualquier fuente y con cualquier grado, por ejemplo, propileno grado químico o grado polímero. De acuerdo con la invención, el propileno que tiene el mismo o diferente grado se puede utilizar en la etapa (ii) y en la reacción de conversión, respectivamente.

50 De acuerdo con una realización preferida, también se puede reciclar la corriente de propileno utilizada en la etapa (ii), opcionalmente después de las etapas de purificación, en la reacción de conversión de hidrocarburo, de esta manera preferiblemente en la reacción de epoxidación.

5 Si la reacción química de acuerdo con (iii) es una epoxidación de una olefina, preferiblemente de propileno, en principio se puede utilizar cualquier agente de oxidación adecuado en el contexto de la presente invención. El agente de oxidación puede ser, por ejemplo, oxígeno o cualquier peróxido adecuado. Preferiblemente, los hidroperóxidos, como por ejemplo hidroperóxidos terciarios, se utilizan en el contexto de la presente invención. Particular y preferiblemente se utiliza peróxido de hidrógeno. Preferiblemente se puede utilizar por lo menos un alcohol, tal como, por ejemplo, metanol, o nitrilos, tales como, por ejemplo, acetonitrilo o mezclas de los mismos, opcionalmente de manera adicional que comprenden agua.

10 Preferiblemente, se utiliza metanol como solvente en combinación con peróxido de hidrógeno como oxidante, especialmente en caso de que se convierta propileno a óxido de propileno en presencia de un catalizador que contiene una zeolita de titanio que tiene estructura MFI.

De acuerdo de lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso para la epoxidación de propileno, que comprende

(i) preparar un catalizador que contiene una zeolita de titanio, preferiblemente una zeolita de titanio que tiene estructura MFI;

15 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador obtenido de acuerdo con (i) al poner en contacto el catalizador con propileno en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h;

(iii) directamente que emplea el catalizador obtenido de acuerdo con (ii) en la epoxidación de propileno, preferiblemente utilizando metanol como solvente y hidroperóxido como oxidante;

20 en el que el catalizador obtenido de acuerdo con (iii) contiene material carbonáceo en el rango de 0.01 a 0.5% en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso, aún más preferiblemente de 0.03 a 0.04% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, el contenido de material carbonáceo se determina por análisis de carbono orgánico total en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

25 Adicionalmente, la invención se relaciona con dicho proceso para la conversión de un hidrocarburo, en el que el proceso para la conversión de un hidrocarburo es un proceso para la preparación de óxido de propileno en la presencia de un catalizador que contiene por lo menos una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador comprende dicho material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de zeolita de titanio, el proceso comprende

(i) proporcionar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;

35 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en el rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,

(iii) poner en contacto el catalizador obtenido de acuerdo con (ii) con una mezcla de reacción que comprende propileno, hidroperóxido, y por lo menos un solvente,

40 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

45 Adicionalmente, la invención se relaciona con dicho proceso para la epoxidación de propileno, en el que en (iii), el catalizador es un catalizador 1 de silicato de titanio, el hidroperóxido es peróxido de hidrógeno y el solvente es metanol.

50 También, la invención se relaciona con dicho proceso para la epoxidación de propileno, en el que el catalizador contiene el material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04%, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, y en el que en (ii), el material carbonáceo se deposita sobre el catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde

0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador.

Más aún, la invención también se relaciona con óxido de propileno que se puede obtener o se obtiene mediante dicho proceso.

5 De acuerdo con la presente invención, el proceso para emplear el catalizador obtenido de acuerdo con (ii) en la epoxidación de propileno utilizando metanol como solvente preferiblemente comprende hacer reaccionar el propileno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como solvente en por lo menos dos etapas de reacción para obtener una mezcla M que comprende óxido de propileno, propileno sin reaccionar, metanol y agua, en el que entre por lo menos dos etapas de reacción, se separa el óxido de propileno mediante destilación. Por lo tanto, el proceso  
10 de la invención comprende por lo menos la siguiente secuencia de etapas (a) a (c):

(a) reacción de propileno con peróxido de hidrógeno para dar una mezcla que comprende óxido de propileno y propileno sin reaccionar,

(b) separación del propileno sin reaccionar a partir de la mezcla que resulta de la etapa (i),

(c) reacción del propileno que se ha separado en la etapa (ii) con peróxido de hidrógeno,

15 Por lo tanto, el proceso de epoxidación puede comprender, adicionalmente a las etapas (a) y (c), por lo menos otra etapa de reacción y, adicionalmente a la etapa (b), por lo menos otra etapa de separación. De acuerdo con una realización preferida, el proceso de epoxidación consiste de estas tres etapas.

En cuanto a las etapas (a) y (c), no existen restricciones específicas en cuanto a cómo llevar a cabo la reacción.

20 De acuerdo con lo anterior, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en modo de tanda o en modo semi-continuo o en modo continuo e independientemente del mismo, la otra etapa de reacción en modo de tanda o en modo semi-continuo o en modo continuo. De acuerdo con una realización incluso más preferida, ambas etapas de reacción (a) y (c) se llevan a cabo en modo continuo.

25 Preferiblemente, la reacción de epoxidación en la etapa (a) se lleva a cabo en presencia del catalizador de la presente invención. Incluso más preferiblemente, ambas etapas (a) y (c) se llevan a cabo en presencia del catalizador de la presente invención. Las reacciones en las etapas (a) y (c) preferiblemente se llevan a cabo en suspensión o modo de lecho fijo, aún más preferiblemente en modo de lecho fijo.

30 En el proceso de la invención, es posible utilizar los mismos o diferentes tipos de reactores en las etapas (a) y (c). De esta manera, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en un reactor isotérmico o adiabático y la otra etapa de reacción, independientemente de la misma, en un reactor isotérmico o adiabático. El término "reactor" como se utiliza en este respecto comprende un solo reactor, una cascada de por lo menos dos reactores conectados en serie, por lo menos dos reactores que son operados en paralelo, o una multitud de reactores en los que por lo menos dos reactores se acoplan en serie y en los que por lo menos dos reactores son operados en paralelo. De acuerdo con una realización preferida, la etapa (a) de la presente invención se lleva a cabo en por lo menos dos reactores que son operados en paralelo, y la etapa (c) de la presente invención se lleva a cabo en un solo reactor.

35 Cada uno de los reactores descritos anteriormente, especialmente los reactores de acuerdo con la realización preferida, se pueden operar en modo de operación de flujo descendente o flujo ascendente.

40 En caso de que los reactores sean operados en modo de flujo descendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo que preferiblemente son reactores tubulares, multitubulares o multiplaca, aún más preferiblemente equipados con por lo menos una chaqueta de enfriamiento. En este caso, la reacción de epoxidación se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 80°C, y el perfil de temperatura en los reactores se mantiene a un nivel de tal manera que la temperatura del medio de enfriamiento en las chaquetas de enfriamiento es por lo menos 40°C y la temperatura máxima en el lecho catalizador es 60°C. En caso de operación de flujo descendente de los reactores, es posible elegir las condiciones de reacción tales como temperatura, presión, velocidad de carga y cantidades relativas de materiales de partida de tal manera que la reacción se lleva a cabo en una sola fase, más preferiblemente en una  
45 sola fase líquida, o en un sistema de multifase que comprende, por ejemplo, 2 o 3 fases. En cuanto al modo de operación de flujo descendente, en especial se prefiere conducir la reacción de epoxidación en una mezcla de reacción multifase que comprende un metanol que contiene fase rica en peróxido de hidrógeno acuoso líquido y una fase rica en olefina orgánica líquida, preferiblemente una fase rica en propeno.

50 En caso de que los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo. Todavía se prefiere utilizar por lo menos dos reactores de lecho fijo en la etapa (a) y por lo menos un reactor en la etapa (c). De acuerdo con todavía una realización adicional, por lo menos dos reactores utilizados en la etapa (a) se

conectan en serie u operan en paralelo, más preferiblemente se operan en paralelo. Por lo general, es necesario equipar por lo menos uno de los reactores utilizados en la etapa (a) y/o con (c) con un medio de enfriamiento tal como una chaqueta de enfriamiento. Especial y preferiblemente, por lo menos se emplean dos reactores en la etapa (a) que se conectan en paralelo y se pueden operar alternativamente. En caso de que los reactores se operen en modo de flujo ascendente, los dos o más reactores conectados en paralelo en la etapa (a) son particular y preferiblemente reactores de tubo, reactores de multi-tubo o reactores de multi-placa, más preferiblemente reactores de multi-tubo y especial y preferiblemente reactores de cubierta y tubo que comprenden una multitud de tubos tal como de 1 a 20000, preferiblemente de 10 a 10000, más preferible de 100 a 8000, más preferible de 1000 a 7000 y particular y preferiblemente de 3000 a 6000 tubos. Para regenerar el catalizador utilizado para la reacción de epoxidación, es posible que por lo menos uno de los reactores conectados en paralelo sea tomado fuera de operación para la etapa de reacción respectiva y el catalizador presente en este reactor que se va a regenerar, con por lo menos un reactor que siempre está disponible para reacción del material de partida o materiales de partida en cada etapa durante el curso del proceso continuo.

Como medio de enfriamiento utilizado para enfriar el medio de reacción en los reactores mencionados anteriormente equipados con chaquetas de enfriamiento, no existen restricciones específicas. Especialmente se prefieren aceites, alcoholes, sales líquidas o agua, tales como agua de río, agua salobre y/o agua de mar, que en cada caso, por ejemplo, preferiblemente se puede tomar de un río y/o lago y/o mar cercano a la planta química en la que se utilizan el reactor de la invención y el proceso de la invención y, después de cualquier eliminación adecuada necesaria de material suspendido por filtración y/o sedimentación, se utiliza directamente sin tratamiento adicional para enfriar los reactores. El agua de enfriamiento secundaria que preferiblemente se transporta alrededor de un circuito cerrado es particularmente útil para propósitos de enfriamiento. Esta agua de enfriamiento secundaria por lo general esencialmente es agua desionizada o desmineralizada a la cual preferiblemente se ha agregado por lo menos un agente antiadherente. Más preferiblemente, esta agua de enfriamiento secundaria circula entre el reactor de la invención y, por ejemplo, una torre de enfriamiento. De la misma forma se da preferencia al agua de enfriamiento secundaria que, por ejemplo, se enfría en por lo menos un intercambiador de calor de contracorriente, por ejemplo, por agua de río, agua salobre y/o agua de mar.

En la etapa (c), se da particular preferencia a utilizar un reactor de eje, más preferiblemente un reactor de eje continuamente operado y particular y preferiblemente un reactor de eje adiabático continuamente operado.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en el que en la etapa (a), por lo menos dos reactores de cubierta y tubo cada uno que tiene de 1 a 20000 tubos internos y que se operan continuamente en modo de flujo ascendente, se emplean dichos reactores que se operan en paralelo, y en el que en la etapa (c) se emplea un reactor de eje adiabático que se opera continuamente en modo de flujo ascendente. Todavía más preferiblemente la reacción en por lo menos uno de estos reactores, más preferiblemente en por lo menos dos reactores de la etapa (a) y todavía más preferiblemente en todos los reactores en las etapas (a) y (c) se conducen de tal manera que en el reactor respectivo está presente una única fase líquida.

El peróxido de hidrógeno se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención en la forma de una solución acuosa con un contenido de peróxido de hidrógeno de en general de 1 a 90% en peso, preferiblemente de 10 a 70% en peso., más preferiblemente desde 10 a 60% en peso. En particular se prefiere una solución que tiene de 20 a menos de 50% en peso de peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, se puede emplear una solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda. Como la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda, se puede utilizar una solución que se obtiene mediante extracción de una mezcla con esencialmente agua pura en la que la mezcla resulta de un proceso conocido como proceso de antracina (véase, por ejemplo, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5a edición, volumen 3 (1989) páginas 447-457). En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado por lo general se separa mediante extracción de la solución de trabajo. Esta extracción se puede realizar con agua pura, y se obtiene peróxido de hidrógeno acuoso crudo. De acuerdo con una realización de la presente invención, esta solución cruda se puede emplear sin purificación adicional. La producción de dicha solución cruda se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente Europea EP 1 122 249 A1. En cuanto al término "agua esencialmente pura", se hace referencia al párrafo 10, página 3 de la EP 1 122 249 A1 al que se incorpora como referencia.

Para preparar el peróxido de hidrógeno que preferiblemente se utiliza, es posible emplear, por ejemplo, el proceso de antraquinona por medio del cual se produce prácticamente la producción mundial total de peróxido de hidrógeno. Una visión general del proceso de antraquinona se da en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5a edición, volumen 13, páginas 447 a 456.

De la misma forma es concebible obtener peróxido de hidrógeno al convertir ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico mediante oxidación anódica con evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico luego se conduce a través de ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico que se obtiene de nuevo de esta manera.

Desde luego, también es posible la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos.

Antes de utilizar peróxido de hidrógeno en el proceso de la invención, es posible liberar, por ejemplo, una solución de peróxido de hidrógeno comercialmente disponible de iones no deseados. Los métodos concebibles son, entre otros, aquellos descritos, por ejemplo, en los documentos US 5,932,187, DE 42 22 109 A1 o US 5,397,475. De la misma forma es posible eliminar por lo menos una sal presente en la solución de peróxido de hidrógeno a partir de la solución de peróxido de hidrógeno por medio de intercambio iónico en un aparato que contiene por lo menos un lecho intercambiador iónico no ácidos que tienen un área en sección transversal  $F$  y una altura  $H$  que son tal que la altura  $H$  del lecho intercambiador iónico es menor que o igual a  $2.5 F^{1/2}$ , en particular menor que o igual a  $1.5 F^{1/2}$ . Para los propósitos de la presente invención, en principio es posible utilizar todos los lechos intercambiadores iónicos no ácidos que comprenden intercambiadores catiónicos y/o intercambiadores aniónicos. También es posible que se utilicen los intercambiadores catiónicos o aniónicos como lechos mixtos dentro de un lecho intercambiador iónico. En una realización preferida de la presente invención, se utiliza solo un tipo de intercambiadores iónicos no ácidos. Adicionalmente se da preferencia al uso de intercambiadores iónicos básicos, particular y preferiblemente aquel de un intercambiador aniónico básico y más particular y preferiblemente aquel de un intercambiador aniónico débilmente básico.

La presión en los reactores en general está en el rango de 10 a 30 bar, más preferiblemente desde 15 a 25 bar. La temperatura del agua de enfriamiento está en el rango de preferiblemente desde 20 a 70°C, más preferiblemente desde 25 a 65°C y particular y preferiblemente desde 30 a 60°C.

De acuerdo con la realización preferida de la invención de acuerdo con la cual el reactor o los reactores en la etapa (a) son reactores de lecho fijo, la mezcla de producto obtenida de los mismos esencialmente consiste de óxido de propileno, propileno sin reaccionar, metanol, agua y peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con una realización preferida, la mezcla de producto obtenida de la etapa (a) tiene un contenido de metanol en el rango de 55 a 75% en peso, especialmente preferiblemente de 60 a 70% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de agua en el rango de 5 a 25% en peso, especialmente preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de óxido de propileno en el rango de 5 a 20% en peso, especialmente preferiblemente de 8 a 15% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto, y un contenido de propileno en el rango de 1 a 10% en peso, especialmente preferiblemente de 1 a 5% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto.

La temperatura de la mezcla de producto obtenida de la etapa (a) está preferiblemente en el rango de 40 a 60°C, más preferiblemente de 45 a 55°C. Antes de ser cargado en la columna de destilación de (b), la mezcla de producto preferiblemente se calienta en por lo menos un intercambiador de calor a una temperatura en el rango de 50 a 80°C, más preferiblemente de 60 a 70°C.

De acuerdo con un objeto de la presente invención, calentar la corriente del producto obtenido de la etapa (a) se lleva a cabo utilizando, por lo menos parcialmente, la corriente inferior de la columna de destilación de la etapa (b). De esta manera, todavía se mejora la integración de calor del proceso de epoxidación completo. De acuerdo con una realización preferida, de 50 a 100%, más preferiblemente de 80 a 100% y especial y preferiblemente de 90 a 100% de la chorro inferior obtenido de la columna de destilación utilizada en (b) se utilizan para calentar la corriente de residuos obtenida de (a) de una temperatura en el rango de 45 a 55°C a una temperatura en el rango de 65 a 70°C.

De acuerdo con la etapa (b), se separa propileno sin reaccionar a partir de la mezcla que resulta de la etapa (a). Esta separación se lleva a cabo mediante destilación utilizando por lo menos una columna de destilación. La mezcla de reacción obtenida de por lo menos un reactor, preferiblemente de por lo menos dos reactores utilizados en la etapa (a), que comprenden propileno sin reaccionar, óxido de propileno, metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, se introducen en la columna de destilación. La columna de destilación preferiblemente se opera a una presión superior de 1 a 10 bar, más preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente de 1 a 2 bar tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar. De acuerdo con una realización especialmente preferida, la columna de destilación tiene de 5 a 60 preferiblemente de 10 a 50 y especial y preferiblemente de 15 a 40 etapas teóricas.

Todavía de acuerdo con otra realización preferida, la mezcla de reacción obtenida de (a) se carga en la columna de destilación de (b) de 2 a 30 etapas teóricas debajo de la superior, preferiblemente de 10 a 20 etapas teóricas por debajo de la parte superior de la columna.

En la parte superior de la columna de destilación de (b), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de propileno, metanol y propeno sin reaccionar. En la parte superior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 0.5% en peso, preferiblemente de no más de 0.4% en peso y todavía más preferiblemente de no más de 0.3% en peso, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno de no más de 100

ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte superior de la columna.

5 En la parte inferior de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar. En la parte inferior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de propeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 10 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte inferior de la columna.

10 De acuerdo con todavía otra realización preferida, la columna de destilación utilizada en (b) se configura como columna de pared de división que tiene por lo menos una descarga lateral, preferiblemente una descarga lateral. Preferiblemente, la columna de pared de división tiene preferiblemente de 20 a 60, más preferiblemente de 30 a 50 etapas teóricas.

15 La región combinada superior de la parte de afluencia y descarga de la columna de pared de división preferiblemente tiene de 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, el número total de etapas teóricas en la columna, la sección de enriquecimiento de la parte de afluencia preferiblemente tiene de 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, la sección de arrastre por vapor de la parte de afluencia preferiblemente tiene de 15 a 70%, más preferiblemente desde 20 a 60%, la sección de arrastre por vapor de la parte de descarga preferiblemente tiene de 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, la sección de enriquecimiento de la parte de descarga preferiblemente tiene de 15 a 70%, más preferiblemente desde 20 a 60%, y la región combinada inferior de la parte de afluencia y descarga de la columna preferiblemente tiene de 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, en cada caso el número total de etapas teóricas en la columna.

20 De forma similar es ventajosa para la entrada a través de la que se carga la mezcla de producto obtenida de (a) en la columna y la descarga lateral a través de la cual una parte del metanol, preferiblemente de 0 a 50%, más preferiblemente de 1 a 40%, todavía más preferiblemente de 5 a 30% y especialmente preferiblemente de 10 a 25% del metanol, se descarga como caldera intermedia y, todavía más preferiblemente, directamente se carga de nuevo a la etapa (a), que se va a disponer en diferentes alturas en la columna con relación con la posición de las etapas teóricas. La entrada preferiblemente se localiza en una posición que es de 1 a 25, más preferiblemente desde 5 a 15 etapas teóricas por encima o por debajo de la descarga lateral.

25 La columna de pared de división en el proceso de la presente invención preferiblemente se forma como una columna empacada que contiene empaque aleatorio o empaque ordenado o como una columna de bandeja. Por ejemplo, es posible utilizar metal de hoja o empaque de malla que tiene un área de superficie específica de 100 a 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, preferiblemente de alrededor de 250 a 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, como empaque ordenado. Dicho empaque proporciona una alta eficiencia de separación combinada con baja caída de presión por etapa teórica.

30 En la configuración mencionada anteriormente de la columna, la región de la columna dividida por la pared de división, que consiste de la sección de enriquecimiento de la parte de afluencia, la sección de arrastre por vapor de la parte de descarga, la sección de arrastre por vapor de la parte de afluencia y la sección de enriquecimiento de la parte de descarga, o partes de la misma se proporciona/h con empaque ordenado o empaque aleatorio. La pared de división se puede aislar térmicamente en estas regiones.

35 La presión diferencial sobre la columna de pared de división se puede utilizar como parámetro de regulación para la potencia de calentamiento. La destilación se lleva a cabo de una forma ventajosa a una presión en la parte superior de 1 a 10 bar, preferiblemente desde 1 a 5 bar, más preferiblemente desde 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente de 1 a 2 bar tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar.

La destilación preferiblemente se lleva a cabo en un rango de temperatura de 65 a 100°C, más preferiblemente desde 70 a 85°C. La temperatura de destilación se mide en la parte inferior de la torre.

40 En el caso de dicha columna de pared dividida se utiliza, en la parte superior de la columna de destilación de (b), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de propileno, metanol y propileno sin reaccionar. En la parte superior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 500 ppm, preferiblemente de no más de 400 ppm, y todavía más preferiblemente de no más de 300 ppm, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte superior de la columna. Adicionalmente, la corriente de la parte superior obtenida tiene un contenido de propileno de 15 a 35% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso y todavía más preferiblemente de 20 a 25% en peso, un contenido de óxido de propileno de 50 a 80% en peso, preferiblemente de 55 a 75% en peso y especialmente preferiblemente de 60 a 70% en peso, y un contenido de metanol de 5 a 20% en peso, más preferiblemente de 7.5 a

17.5% en peso y especialmente preferiblemente de 10 a 15% en peso, en cada caso con base en el peso total de la corriente superior.

5 En la descarga lateral de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol y agua. En la descarga lateral de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de metanol de por lo menos 95% en peso, preferiblemente por lo menos 96% en peso y todavía más preferiblemente por lo menos 97% en peso, y que tiene un contenido de agua de no más de 5% en peso, preferiblemente de no más de 3.5% en peso y todavía más preferiblemente de no más de 2% en peso, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la descarga lateral de la columna.

10 En la parte inferior de la columna de destilación, una corriente que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar se obtiene. En la parte inferior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene contenido de propeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 10 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte inferior de la columna.

15 Por lo menos parte la corriente tomada del lado de la columna de pared de división se puede reciclar como solvente en la etapa (a) del proceso de la invención. Preferiblemente, por lo menos 90%, más preferiblemente por lo menos 95% de la corriente tomada de la descarga lateral se recicla en la etapa (a).

20 La corriente de residuos tomada de la columna de destilación, preferiblemente la columna de destilación de pared de división, que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, luego se carga en el reactor de la etapa (c). Preferiblemente, la corriente de residuos se enfría antes de ser introducida en el reactor a través de, por ejemplo, enfriamiento de una etapa o enfriamiento de dos etapas, más preferiblemente a una temperatura de 20 a 40°C, todavía más preferiblemente a una temperatura de 30 a 40°C. Todavía más preferiblemente, propeno fresco, adicionalmente se agrega directamente en el reactor de la etapa (c) o se agrega a la corriente de residuos obtenida de (b) antes de introducir la misma en el reactor de la etapa (c). Alternativamente o  
25 adicionalmente, se puede agregar peróxido de hidrógeno fresco.

La selectividad del proceso completo con las etapas (a) a (c) con respecto de peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 78 a 99%, más preferiblemente en el rango de 88 a 97% y particular y preferiblemente en el rango de 90 a 96%.

30 La conversión de peróxido de hidrógeno total es preferiblemente por lo menos 99.5%, más preferiblemente por lo menos 99.6%, más preferiblemente por lo menos 99.7% y particular y preferiblemente por lo menos 99.8%.

35 La mezcla de reacción obtenida de la etapa (c) preferiblemente tiene un contenido de metanol de 50 a 90% en peso, más preferiblemente de 60 a 85% en peso y especialmente preferiblemente de 70 a 80% en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de agua está preferiblemente en el rango de 5 a 45% en peso, más preferiblemente de 10 a 35% en peso y especialmente preferiblemente de 15 a 25% en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de óxido de propileno está preferiblemente en el rango de 1 a 5% en peso, más preferiblemente de 1 a 4% en peso y especialmente preferiblemente de 1 a 3% en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de propileno está preferiblemente en el rango de 0 a 5% en peso, más preferiblemente de 0 a 3% en peso y especialmente preferiblemente de 0 a 1% en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción.

40 La mezcla de producto tomada del reactor de la etapa (c) se puede cargar en etapas corriente abajo adicional donde se separa de forma adecuada el óxido de propileno con alta pureza de dicha mezcla de producto. Adicionalmente, la corriente tomada de la parte superior de la columna de destilación de la etapa (b) se puede combinar con la mezcla de producto tomada del reactor de la etapa (c) que luego se carga a dichas etapas de purificación corriente abajo. Alternativamente, es posible cargar de forma separada la mezcla de producto tomada del reactor de la etapa (c) y la  
45 corriente superior de la columna de destilación de la etapa (b) a dichas etapas de purificación corriente abajo.

50 En el contexto de la presente invención, de forma sorprendente se ha encontrado que la selectividad del catalizador y el catalizador obtenido por el proceso de acuerdo con la invención, respectivamente, muestra propiedades catalíticas mejoradas en procesos de conversión de hidrocarburo en comparación con los catalizadores de la misma composición que no han estado en contacto con una olefina de acuerdo con (ii) de la invención. Las propiedades catalíticas mejoradas significan que el catalizador muestra vida útil más larga y/o mayor selectividad que concierne con el producto valioso y/o selectividades inferiores que conciernen subproductos y/o productos secundarios y/o actividad mejorada. Normalmente, con el catalizador tratado previamente de la invención, en particular el catalizador como se describió anteriormente que tiene el material carbonáceo depositado allí en una cantidad de 0.01 a 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso e incluso más preferiblemente desde 0.03 hasta  
55 0.04% en peso, se pueden lograr selectividades mejoradas para subproductos de reacción de epoxidación y

5 productos secundarios. En particular, esto se logra para la zeolita TS-1 que contiene los catalizadores empleados para la epoxidación de propileno con peróxido de hidrógeno, en particular en la presencia de metanol o una mezcla de metanol/agua como solvente, donde se logra una alta selectividad para óxido de propileno, con base en peróxido de hidrógeno para un periodo de tiempo largo en el que, al mismo tiempo, se obtienen bajas selectividades para subproductos y productos secundarios tales como metoxipropanoles, oxígeno, e hidroperóxidos.

10 Para ilustrar la naturaleza y ventajas de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos. Sin embargo, cabe señalar que se proporcionan los ejemplos solo para propósitos ilustrativos y no limitan la invención. Sin embargo, claramente demuestran que un catalizador preparado por el proceso de la invención muestra excelentes características de selectividad como ya se describió anteriormente, y también resistencias de corte mejoradas.

### Ejemplos

#### 1. Preparación del catalizador de TS-1

Síntesis de polvo

15 Materiales de partida: 720 kg de tetraetoxisilano (TEOS)  
400 kg de tetrapropilamoniohidróxido (TPAOH) (40% en peso en agua)  
16 kg de tetraetoxititano (TEOT)  
550 kg de agua DI.

20 En un recipiente de reacción, se proporcionaron y se agitaron 550 kg de agua destilada. Se agregaron 400 kg de bajo agitación. La agitación continúa durante 1 h. La mezcla resultante se transfirió en un recipiente adecuado. El recipiente de reacción se lavó dos veces con 2000 DI de agua destilada en total. En el recipiente de reacción de lavado, se proporcionaron y agitaron 300 kg de TEOS. Una mezcla de 80 kg de TEOS y 16 kg de TEOT se agregó los 300 kg de TEOS se agregaron los 340 kg de TEOS restantes. Posteriormente se agregó la solución de TPAOH, y la mezcla resultante se agitó por otra hora. Luego, el recipiente de reacción se calentó y el etanol obtenido se separó mediante destilación. Cuando la temperatura interna del recipiente ha alcanzado 95°C, se enfrió el recipiente de  
25 reacción. Se agregaron 1143 kg de agua a la suspensión resultante en el recipiente, y la mezcla se agitó durante otra hora. Se realizó cristalización a 175°C dentro de 24 horas a presión autógena. Los cristales de silicalito-1 de titanio obtenidos se separaron, secaron y calcinaron a una temperatura de 500°C en aire.

Conformación

30 Se mezcló polvo de TS-1 y Walocel en un amasador y se mezcló durante 5 minutos. Dentro de 10 minutos, se agregó continuamente la dispersión de poliestireno. Luego, se agregaron de forma continua 15 l de Ludox. La mezcla resultante se mezcló durante 5 minutos, y se agregó PEO continuamente en 15 minutos, seguido por mezcla durante 10 minutos. Luego, se agregó agua. La masa formable se extruyó a través de una matriz que tenía agujeros circulares con un diámetro de 1.5 mm. Las hebras obtenidas se secaron en un secador de banda a una temperatura de 120°C durante 2 h y calcinaron a una temperatura de 550°C en aire limpio (100 m<sup>3</sup>/h de aire 1 100 m<sup>3</sup>/h de  
35 nitrógeno). El rendimiento fue 89 kg (extrudados I).

Este procedimiento (extrudados II).

Tratamiento con agua

40 Materiales de partida (a) 88 kg de extrudados I  
890 kg de agua DI  
(b) 87 kg extrudados II  
880 kg agua DI

Para (a), se llenó un recipiente agitado respectivo con agua, y se agregaron los extrudados I. A una presión de 84 mbar, el recipiente se calentó a una temperatura interna de 139 a 143°C. La presión resultante está en el rango de 2.1 a 2.5 bar. Se llevó a cabo tratamiento de agua durante 36 h. Los extrudados se separaron mediante filtración, se

secaron durante 16 h a 123°C en aire, se calentaron a una temperatura de 470°C con 2°C/min y se mantuvieron a una temperatura de 490°C en aire durante 5 horas. El rendimiento fue 81.2 kg.

5 Para (b), un recipiente agitado respectivo se llenó con agua, y se agregaron los extrudados II. A una presión de 84 mbar, el recipiente se calentó a una temperatura interna de 141 a 143°C. La presión resultante está en el rango de 2.3 a 2.5 bar. Se llevó a cabo tratamiento de agua durante 36 h. Los extrudados se separaron mediante filtración, se secaron durante 16 h a 123°C en aire, se calentaron a una temperatura de 470°C con 2°C/min y se mantuvieron a una temperatura de 490°C en aire durante 5 horas. El rendimiento fue 77.3 kg.

## 2. Depósito de material carbonáceo sobre los extrudados de catalizador (b)

10 2.1 Un reactor vertical se llenó con 180 g de extrudados de catalizador (b). En el fondo, el reactor contenía 18 g de gránulos de esteatito que tenía un diámetro de 2 a 3 mm. En la parte superior, el reactor contenía 17 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 5 mm. El reactor se calentó en forma de etapas a una temperatura de 450°C con nitrógeno que tenía una velocidad de flujo de 600 NI/h (litro normal por hora). Se mantuvo esta temperatura. Luego, se pasó propeno a través del reactor durante 16 horas con una velocidad de flujo de 20 NI/h. Posteriormente, el catalizador se enfrió bajo nitrógeno y se eliminó del reactor a temperatura ambiente. Rendimiento: 180 g. Las hebras grises se separaron manualmente de los extrudados obtenidos. Rendimiento de hebras grises 24 g.

20 2.2 Se llenó un reactor vertical con 176 g de extrudados de catalizador (b). En el fondo, el reactor contenía 18 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 2 a 3 mm. En la parte superior, el reactor contenía 21 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 5 mm. El reactor se calentó en forma de etapas a una temperatura de 450°C con nitrógeno que tenía una velocidad de flujo de 600 NI/h (litro normal por hora). Se mantuvo esta temperatura. Luego, se pasó propeno a través del reactor durante 30 h con una velocidad de flujo de 30 NI/h. Posteriormente, el catalizador se enfrió bajo nitrógeno y se eliminó del reactor a temperatura ambiente. Rendimiento: 176 g. Las hebras grises se separaron manualmente de los extrudados obtenidos. Rendimiento de hebras grises: 31 g.

25 2.3 Se llenó un reactor vertical con 175 g de extrudados de catalizador (b). En el fondo, el reactor contenía 18 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 2 a 3 mm. En la parte superior, el reactor contenía 24 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 5 mm. El reactor se calentó en forma de etapas a una temperatura de 450°C con nitrógeno que tenía una velocidad de flujo de 600 NI/h (litro normal por hora). Se mantuvo esta temperatura. Luego, se pasó propeno a través del reactor durante 12 horas con una velocidad de flujo de 39 NI/h. Posteriormente, el catalizador se enfrió bajo nitrógeno y se eliminó del reactor a temperatura ambiente. Rendimiento: 175 g. Las hebras grises se separaron manualmente de los extrudados obtenidos. Rendimiento de hebras grises: 20 g.

30 2.4 Se llenó un reactor vertical con 177 g de extrudados de catalizador (b). En el fondo, el reactor contenía 18 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 2-3 mm. En la parte superior, el reactor contenía 19 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 5 mm. El reactor se calentó en forma de etapas a una temperatura de 450°C con nitrógeno que tenía una velocidad de flujo de 750 NI/h (litro normal por hora). Se mantuvo esta temperatura. Luego, se pasó propeno a través del reactor durante 21 horas con una velocidad de flujo de 35 NI/h. Posteriormente, el catalizador se enfrió bajo nitrógeno y se eliminó del reactor a temperatura ambiente. Rendimiento: 177 g. Las hebras grises se separaron manualmente de los extrudados obtenidos. Rendimiento de hebras grises: 47 g.

40 2.5 Se llenó un reactor vertical con 179 g de extrudados de catalizador (b). En el fondo, el reactor contenía 19 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 2-3 mm. En la parte superior, el reactor contenía 26 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 5 mm. El reactor se calentó en forma de etapas a una temperatura de 450°C con nitrógeno que tenía una velocidad de flujo de 600 NI/h (litro normal por hora). Se mantuvo esta temperatura. Luego, se pasó propeno a través del reactor durante 30 horas con una velocidad de flujo de 39 NI/h. Posteriormente, el catalizador se enfrió bajo nitrógeno y se eliminó del reactor a temperatura ambiente. Rendimiento: 179 g. Las hebras grises se separaron manualmente de los extrudados obtenidos. Rendimiento de hebras grises: 24 g.

45 2.6 Se llenó un reactor vertical con 184 g de extrudados de catalizador (b). En el fondo, el reactor contenía 18 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 2-3 mm. En la parte superior, el reactor contenía 28 g de gránulos de esteatito que tenían un diámetro de 5 mm. El reactor se calentó en forma de etapas a una temperatura de 450°C con nitrógeno que tenía una velocidad de flujo de 600 NI/h (litro normal por hora). Se mantuvo esta temperatura. Luego, se pasó propeno a través del reactor durante 30 horas con una velocidad de flujo de 70 NI/h. Posteriormente, el catalizador se enfrió bajo nitrógeno y se eliminó del reactor a temperatura ambiente. Rendimiento: 178 g. Las hebras grises se separaron manualmente de los extrudados obtenidos. Rendimiento de hebras grises: 16 g.

55 2.7 Las hebras grises obtenidas de 2.1 a 2.6 se mezclaron, y se determinó su contenido de carbono orgánico total (contenido de TOC) a 0.074% en peso. Estas hebras son mencionadas como un catalizador A1 en lo siguiente. Las hebras blancas, restantes después de la separación de las hebras grises como se describe en 2.1 a 2.6 anteriormente, también se mezclaron, y se determinó su contenido de carbono orgánico total (contenido de TOC) a 0.031% en peso. Estas hebras son mencionadas como catalizador A2 en lo siguiente. Las hebras (extrudados (b))

obtenidas después de tratamiento de agua como se describió en 1 anteriormente son mencionadas como catalizador C en lo siguiente.

### 3. Prueba de epoxidación

5 Los catalizadores A1 (de la invención), A2 (de la invención), y C (comparativos) se emplearon como catalizadores para la epoxidación de propileno con peróxido de hidrógeno en metanol como solvente.

10 Como reactor, se utilizó un reactor de tubo verticalmente dispuesto con una longitud de 1400 mm y un diámetro externo de 10 mm, diámetro interno 7 mm. El reactor estaba equipado con una chaqueta de enfriamiento. El reactor se llenó con 15 g de los catalizadores respectivos. A través del reactor, los materiales de partida pasaron con las siguientes velocidades de flujo: metanol (49 g/h); peróxido de hidrógeno (9 g/h); propileno (7 g/h). A través del medio de enfriamiento pasaron a través de la chaqueta de enfriamiento, la temperatura de la mezcla de reacción se ajustó de tal manera que la conversión de peróxido de hidrógeno, determinada sobre la base de la mezcla de reacción que deja el reactor, fue esencialmente constante a 90%. Esta temperatura, después de períodos de inducción de normalmente 50 a 100 h, estuvo en el rango de 35 a 45°C. La presión dentro del reactor se mantuvo constante a 20 bar, y la mezcla de reacción -aparte del catalizador de lecho fijo - consistió de una fase líquida.

15 Como solución de peróxido de hidrógeno, se empleó una solución de peróxido de hidrógeno acuoso (estabilizado, 40% en peso de peróxido de hidrógeno). Como agentes estabilizadores, esta corriente de peróxido de hidrógeno contenía 111 micromol de iones de sodio por 1 mol de peróxido de hidrógeno, 91.8 micromol de fósforo de sodio (P) por 1 mol de peróxido de hidrógeno, y 80 mg de nitrato por kg de peróxido de hidrógeno. Aparte de sodio, la corriente de peróxido de hidrógeno contenía solo rastros (menos de 10% en peso ppb) de otros metales (hierro, aluminio, estaño, paladio). Dicha solución de peróxido de hidrógeno acuoso está disponible comercialmente, por ejemplo, de Solvay como peróxido de hidrógeno lavado crudo acuoso. Como propileno, se empleó propeno de grado de polímero (99.9% en peso - propeno).

25 La corriente de producto que deja el reactor se descomprimió a presión ambiente en un recipiente en el que se separaron las fases de gas y líquido. La cantidad de gas se determinó volumétricamente y su composición analizada por cromatografía de gas. La concentración total de peróxidos se determinó yodométricamente. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinó colorimétricamente utilizando el método de sulfato de titanilo. La diferencia entre los dos valores por lo general es una medida buena para la concentración de hidroperoxipropanoles (1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-1-propanol); esto se confirmó al determinar la cantidad de propilenglicol por GC antes y después de reducir la mezcla con exceso de trifenilfosfina. Todos los otros componentes orgánicos se determinaron por GC utilizando un detector FID y utilizando 1,4-dioxano como un estándar interno. En particular, se determina la selectividad del proceso de epoxidación con respecto a subproductos y oxígeno de productos secundarios, metoxipropanoles (MOP), e hidroperóxidos. Se calcularon selectividades como selectividades basadas en peróxido de hidrógeno.

35 Los valores respectivos para el proceso de epoxidación después de 200 h, 300 h, 400 h y 500 h, se muestran en la Tabla 1 a continuación. Claramente se muestra que los catalizadores preferidos de acuerdo con la presente invención tienen características de selectividad superiores comparadas con el catalizador comparativo C que no contiene material carbonáceo. Adicionalmente, uno puede ver que la cantidad de material carbonáceo del catalizador A2 que está en el rango más preferido de 0.01 a 0.06% en peso es incluso mejor que una cantidad de 0.074% en peso (catalizador A1).

40 Adicionalmente, después de un tiempo de ejecución de 300 h, se tuvo que aumentar la temperatura del medio de enfriamiento pasado a través de la chaqueta del reactor de tubo a 42°C para el catalizador C con el fin de permitir una conversión de peróxido de hidrógeno de 90% que, como se indicó anteriormente, se seleccionó como estándar interno permitiendo una comparación de los 3 catalizadores. En cuanto a los catalizadores de la invención, la temperatura respectiva, después de 400 horas, fue 40°C para el catalizador A2 y 42°C para el catalizador A1.

45 Después de 400 horas, dicha temperatura fue 44°C para el catalizador C, pero solo 41.5°C para el catalizador A2 y 42°C para el catalizador A2. Después de 500 horas, dicha temperatura fue 45°C para el catalizador C, pero solo 43°C para ambos catalizadores A1 y A2. Obviamente, los catalizadores de la invención mostraron características de vida mejoradas, en particular para experimentos de larga duración importantes para los procesos a escala industrial.

50 Más aún, adicionalmente a los valores de selectividad superiores con respecto a subproductos y productos secundarios como se muestra en la Tabla 1 adelante, el catalizador A2 también se encontró como el mejor catalizador en cuanto a lo que se refiere a dichas características.

Tabla 1: Selectividades (óxido de propileno, subproductos, productos secundarios)

Después de # h	Selectividad # (con base H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	catalizador A1	catalizador A2	catalizador C
		Selectividades/% (a conversión H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 90±2%)		
200	óxido de propileno	95.5	96.3	95.7
	oxígeno	0.5	0.3	0.4
	hidroperóxidos	1.4	1.5	1.5
	metoxipropanoles	2.3	1.7	2.3
300	Óxido de propileno	95.3	96.5	95.3
	oxígeno	0.6	0.3	0.5
	hidroperóxidos	1.5	1.5	1.6
	Metoxipropanoles	2.3	1.5	2.4
400	Óxido de propileno	94.7	95.3	94.9
	oxígeno	0.6	0.6	0.5
	hidroperóxidos	1.7	1.7	1.7
	Metoxipropanoles	2.8	2.0	2.5
500	óxido de propileno	94.9	95.7	94.9
	oxígeno	0.7	0.5	0.5
	hidroperóxidos	1.7	1.6	1.6
	Metoxipropanoles	2.6	2.0	2.6

Los catalizadores A1 y A2 tienen una resistencia a la compresión determinada utilizando un aparato Zwick como se describió en detalle anteriormente de más de un poco de 23 N. Sin embargo, el catalizador C tenía una resistencia de corte de 20.8 N.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un catalizador para el uso en una reacción de conversión de hidrocarburo, dicho catalizador contiene una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador contiene dicho material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, el proceso comprende
- 5 (i) preparar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;
- (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,
- 10 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno, en el que después de la etapa (ii), el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que en (ii), el fluido es una corriente de gas.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que la atmósfera inerte es un gas inerte o una mezcla de gases inertes, la atmósfera inerte preferiblemente es nitrógeno.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en (ii), el fluido es una corriente de gas que contiene por lo menos una olefina y un gas inerte o una mezcla de gases inertes, en el que en la corriente de gas, la relación de volumen de olefina con gas inerte o gases inertes está en el rango de 1:50 a 1:5.
- 20 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que por lo menos una olefina empleada en (ii) corresponde al hidrocarburo que se convierte en el proceso de conversión de hidrocarburo.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la olefina es propileno.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que poner en contacto de acuerdo con (ii) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 400 a 500°C.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que poner en contacto de acuerdo con (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el rango de 12 a 48 h.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI.
- 30 10. El proceso de cualquiera de la reivindicación 1 a 9, en el que ni antes ni después de (ii), el catalizador se somete a un tratamiento de sililación.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que después de (i) y antes de (ii), el catalizador se somete a tratamiento hidrotérmico, el tratamiento hidrotérmico preferiblemente comprende
- (I) tratar el catalizador con agua en un autoclave, preferiblemente a una presión de 2 a 3 bar, preferiblemente a una temperatura en el rango de 130 a 150°C, preferiblemente durante un periodo de 12 a 48 h;
- 35 (II) secar el catalizador, preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 a 150°C; y
- (III) calcinar el catalizador seco, preferiblemente a una temperatura en el rango de 450 a 500°C.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en (i), se forma la zeolita de titanio, preferiblemente se extrude, para dar un molde que comprende la zeolita de titanio y preferiblemente por lo menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice.
- 40 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador contiene el material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04%, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, y en el que en (ii), el material carbonáceo se deposita sobre el

catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador.

5 14. Un catalizador que contiene una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador contiene el material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.5% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.1% en peso, más preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, dicho catalizador se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de 10 dos o más de los mismos, preferiblemente una estructura MFI.

15. El catalizador de la reivindicación 14, en el que en (i), se forma la zeolita de titanio, preferiblemente se extrude, para dar un moldeo que comprende la zeolita de titanio y preferiblemente por lo menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice, en el que el moldeo comprende microporos y mesoporos.

15 16. El catalizador de la reivindicación 15, en el que el moldeo comprende la zeolita de titanio y el material carbonáceo en una cantidad de 70 a 80% en peso, y desde 20 hasta 30% en peso de un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice, en cada caso con base en el peso total del moldeo.

17. El catalizador de la reivindicación 15 o 16, en el que el moldeo tiene una resistencia a la compresión de por lo menos 22 N, preferiblemente desde 22 a 25 N, determinada utilizando un aparato de Zwick, tipo BZ2.5/TS1S como se describe en detalle en la especificación.

20 18. Uso de un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones o la 14 a 17 en un proceso para la conversión de un hidrocarburo, preferiblemente para la oxidación de un hidrocarburo, más preferiblemente para la epoxidación de una olefina, en particular para la epoxidación de propileno.

25 19. El uso de la reivindicación 18, en el que el proceso para la conversión de un hidrocarburo es un proceso para la preparación de óxido de propileno en la presencia de un catalizador que contiene por lo menos una zeolita de titanio y material carbonáceo, el catalizador comprende dicho material carbonáceo en un rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de zeolita de titanio, el proceso comprende

(i) proporcionar un catalizador que contiene la zeolita de titanio;

30 (ii) depositar material carbonáceo sobre el catalizador de acuerdo con (i) en el rango de 0.01 a 0.5% en peso con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador al poner en contacto dicho catalizador, antes de utilizar el catalizador en dicha reacción de conversión de hidrocarburo, con un fluido que contiene por lo menos una olefina en una atmósfera inerte a una temperatura en el rango de 100°C a 500°C, durante un tiempo en el rango de 1 a 72 h, para obtener el material carbonáceo que contiene catalizador,

(iii) poner en contacto el catalizador obtenido de acuerdo con (ii) con una mezcla de reacción que comprende propileno, hidroperóxido, y por lo menos un solvente,

35 en el que en (ii), el catalizador no se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno, y en el que después de la etapa (ii) el catalizador se emplea directamente en la reacción de conversión de hidrocarburo, y en el que la zeolita de titanio tiene una estructura MFI, MEL, MWW, BEA o FER o una estructura mezclada de dos o más de los mismos.

40 20. El uso de la reivindicación 19, en el que en (iii), el catalizador es un catalizador 1 de silicato de titanio, el hidroperóxido es peróxido de hidrógeno y el solvente es metanol.

45 21. El uso de la reivindicación 19 o 20, en el que el catalizador contiene el material carbonáceo en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04%, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador, y en el que en (ii), el material carbonáceo se deposita sobre el catalizador de acuerdo con (i) en una cantidad de 0.01 a 0.1% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 0.06% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 0.05% en peso, más preferiblemente desde 0.03 hasta 0.04% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio contenida en el catalizador.