

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 839**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 29/70</b>	(2006.01)	<b>C01B 39/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/74</b>	(2006.01)	<b>C01B 39/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/89</b>	(2006.01)	<b>C01B 39/08</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)	<b>C01B 39/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01)	<b>C07D 301/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)		
<b>B01J 39/02</b>	(2006.01)		
<b>C01B 37/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2013 PCT/EP2013/052223**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117536**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013 E 13716733 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2812115**

54 Título: **Micropolvos y moldeados que contienen un material zeolítico que contiene Ti y Zn**

30 Prioridad:

**07.02.2012 EP 12154168**

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

**17.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;  
MÜLLER, ULRICH;  
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;  
SEELIG, BIANCA;  
KAMPE, PHILIP;  
WEBER, MARKUS;  
BAYER, ROBERT;  
SEIDEL, KARSTEN y  
RESCH, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 637 839 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

Micropolvos y moldeados que contienen un material zeolítico que contiene Ti y Zn

5 La presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor de  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, en el que dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de 2 a 50 nm y comprenden, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc. Además, la presente invención se refiere a un moldeado que comprende dicho micropolvo, en el que el moldeado comprende además preferiblemente al menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicho micropolvo y dicho moldeado, en el que el procedimiento comprende (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc, (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo; y (iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii). Además, la presente invención se refiere a un uso preferido de dicho micropolvo y dicho moldeado, en particular de dicho moldeado, como catalizador, en particular para la epoxidación de propileno. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de propileno, en el que como catalizador, se emplea dicho micropolvo o dicho moldeado, en particular dicho moldeado.

20 Se sabe que los catalizadores a base de titanio (Ti) que contienen materiales zeolíticos tales como materiales zeolíticos de tipo MWW son catalizadores eficaces para reacciones de epoxidación tales como la epoxidación de propileno. A este respecto, se hace referencia, por ejemplo, a Chemistry Letters (2000) pp. 774-775, J. Phys. Chem. B 105 (2001) pág. 2897, US 6,759,540, o US 7,608,728.

25 En la Solicitud de Patente Japonesa publicada JP 2008-200553 A, se describe un material zeolítico que contiene zinc (Zn) además de Ti. Este material zeolítico se prepara poniendo en contacto un titanosilicato que tiene una estructura MWW o una estructura similar a MWW (TiMWW) con compuestos de zinc. La divulgación de esta solicitud de patente está restringida a la preparación de un polvo zeolítico que se obtiene tratando TiMWW con un compuesto de zinc. Para el método de preparación, se hace referencia a Wu et al, Chem. Lett. (2000), 774. El polvo zeolítico resultante se emplea como catalizador para la epoxidación de propileno. De acuerdo con los ejemplos de trabajo, las selectividades respectivas obtenidas para óxido de propileno basadas en el peróxido de hidrógeno consumido fueron 89% y 92%, mientras que, según el ejemplo comparativo en el que se utilizó TiMWW como catalizador, se observó una selectividad respectiva de sólo 73%.

30 Los documentos US 7,273,826 y US 7,476,770 describen la preparación de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio o vanadio, un aglutinante y óxido de zinc. Este catalizador se prepara sometiendo a secado rápido una mezcla de la zeolita, una fuente de aglutinante y una fuente de óxido de zinc. Los catalizadores resultantes se describen como adecuados para la epoxidación de olefinas.

35 Como materiales zeolíticos adecuados, se describen las zeolitas conocidas como TS-1 (silicalita de titanio 1), TS-2 (silicalita de titanio 2) y TS-3 (silicalita de titanio 3). Además, se describe una lista de tamices moleculares que contienen titanio que tienen marco estructural isomorfo a zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, MCM-22 (MWW) y MCM-41. De acuerdo con estos documentos, se prefiere especialmente emplear el catalizador en reacciones de epoxidación donde el peróxido de hidrógeno se genera in situ. Por lo tanto, el foco principal de los documentos se observa en catalizadores que contienen adicionalmente un metal noble tal como paladio. A este respecto, se hace referencia a los ejemplos de trabajo en los que se emplea exclusivamente un catalizador TS-1 modificado que se preparó mediante secado por pulverización de una mezcla que comprende TS-1, aglutinante de sílice coloidal y óxido de zinc. Se aplica entonces paladio como metal noble al producto secado por pulverización mediante intercambio iónico. Este catalizador, es decir el material secado por pulverización tratado con metal noble, se emplea entonces en una reacción de epoxidación en la que se usa metanol como disolvente. Con respecto a la etapa de secado por pulverización, se describe en los ejemplos de trabajo que la temperatura de alimentación de aire del pulverizador está en el intervalo de 416 a 437°C. En cuanto al material secado por aspersion como tal, la única información que se da es la composición química que comprende 0.35% en peso de zinc.

40 Un objeto de la presente invención era proporcionar un nuevo micropolvo que comprende un material zeolítico que contiene zinc y titanio de tipo estructural MWW que tiene características ventajosas, en particular cuando se utiliza como producto intermedio para la preparación de un catalizador en forma de moldeado.

Otro objeto de la presente invención era proporcionar un nuevo moldeado que comprendiera el nuevo micropolvo, en particular un moldeado que tuviera propiedades ventajosas, preferiblemente si se usara en reacciones de epoxidación.

45 Aun otro objeto de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la preparación de dicho micropolvo y dicho moldeado, en particular para proporcionar un proceso que da como resultado un moldeado que tiene propiedades ventajosas, preferiblemente si se usa en reacciones de epoxidación.

Sorprendentemente, se encontró que un nuevo micropolvo con partículas que exhibía un tamaño específico y características de poro representa tal micropolvo ventajoso que es, en particular, un intermedio perfectamente

adecuado para la preparación de un catalizador en forma de moldeado.

5 En cuanto a dicho moldeado y su preparación, se ha encontrado que mediante un postratamiento específico de un moldeado preparado a base de dicho intermedio, se pueden mejorar drásticamente las características del moldeado, en particular en el caso de que se utilice el moldeado como catalizador para la preparación de óxido de propileno vía epoxidación de propeno.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporoso un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW).

La presente invención se refiere también a un moldeado, que comprende dicho micropolvo, comprendiendo además el moldeado al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

La presente invención también se refiere a un procedimiento que comprende

15 (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

(ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

(iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii),

en el que el micropolvo obtenido en (ii), preferiblemente en (iii), es el micropolvo descrito anteriormente.

La presente invención también se refiere a dicho procedimiento, que comprende además

20 (iv) conformar el micropolvo obtenido en (ii) o (iii) para obtener un moldeado;

(v) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en (iv).

La presente invención también se refiere a dicho procedimiento, que comprende además

(vi) someter el moldeado obtenido en (iv) o (v), preferiblemente en (v), a un tratamiento de agua;

(vii) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua.

25 La presente invención se refiere también al uso de dicho micropolvo o de dicho moldeado como catalizador, preferiblemente como un catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

30 De acuerdo con la presente invención, es concebible que si se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante, el peróxido de hidrógeno se forma in situ durante la reacción de hidrógeno y oxígeno o de otros precursores adecuados.

35 Sin embargo, lo más preferiblemente, el término "usar peróxido de hidrógeno como agente oxidante", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a una realización en la que el peróxido de hidrógeno no se forma in situ pero se emplea como material de partida, preferiblemente en forma de una solución al menos parcialmente acuosa, más preferiblemente una solución acuosa, preferiblemente dicha solución acuosa que tiene una concentración preferida de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 20 a 60, más preferiblemente de 25 a 55% en peso, en base al peso total de la solución.

40 De acuerdo con la presente invención, un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) está comprendido en el micropolvo de la invención. El término "libre de aluminio" tal como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a un ZnTiMWW que puede contener aluminio sólo en trazas como impurezas que pueden resultar, por ejemplo, de impurezas de aluminio en los materiales de partida a partir de los cuales se prepara ZnTiMWW. En particular, no se utiliza fuente de aluminio para la preparación del ZnTiMWW. Típicamente, el ZnTiMWW libre de aluminio de acuerdo con la presente invención contiene como máximo 100 ppm en peso, preferiblemente como máximo 50 ppm en peso de aluminio, con base en el peso total del ZnTiMWW.

45 El micropolvo

50 Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporoso que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW).

En el contexto de la presente invención, se descubrió sorprendentemente que tal micropolvo que contiene ZnTiMWW que tiene partículas con una distribución de tamaño de partículas es especialmente adecuado para la preparación de un moldeado con base en este micropolvo. Debido a un uso preferido del ZnTiMWW como material catalíticamente activo, en particular en procesos de tamaño industrial, se encontró que la preparación de tales moldeados era de gran importancia puesto que por ejemplo en procesos de tipo continuo en los que el catalizador se emplea como catalizadores de lecho fijo, moldeados que contienen ZnTiMWW son una de las realizaciones más preferidas de cómo el ZnTiMWW puede ser utilizado como material catalíticamente activo. Por consiguiente, se encontró que los valores de Dv10 deberían tener un cierto tamaño mínimo, lo que significa que el micropolvo debería presentar un cierto grosor mínimo. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, las partículas del micropolvo tienen un valor Dv10 de al menos 2 micrómetros.

El término "valor Dv10" como se hace referencia en el contexto de la presente invención describe el tamaño medio de partícula en el que 10% en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño menor. De manera similar, el término "valor de Dv50" como se hace referencia en el contexto de la presente invención describe el tamaño medio de partícula en el que 50% en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño menor, y el término "valor Dv90" como se refiere en el contexto de la presente invención describe el tamaño medio de partícula en el que 90% en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño menor. En particular, los valores de Dv10, Dv50 y Dv90 a los que se hace referencia en el contexto de la presente invención deben ser entendidos como determinados usando el aparato y los parámetros respectivos como se describe específicamente en el Ejemplo de Referencia 8.

Preferiblemente, el valor de Dv10, en micrómetros, es al menos 2,5, más preferiblemente al menos 3. Más preferiblemente, el valor de Dv10, en micrómetros, es menor que 7, más preferiblemente como máximo 6,5, más preferiblemente como máximo 6, más preferiblemente como máximo 5,5. Los intervalos preferidos del valor de Dv10, en micrómetros, son de 2 a menos de 7, 2 a 6,5, 2 a 6, 2 a 5,5, 2,5 a menos de 7, 2,5 a 6,5, 2,5 a 6, 2,5 a 5,5, 3 a menos de 7, 3 a 6,5, 3 a 6, 3 a 5,5, siendo el más preferido el intervalo de 3 a 5,5.

Generalmente, no existen restricciones específicas con respecto a los valores de Dv50 y Dv90 del micropolvo de la presente invención. Preferiblemente, el valor de Dv50, en micrómetros, es al menos 7, más preferiblemente en el intervalo de 7 a 25. Preferiblemente, el valor de Dv90, en micrómetros, es al menos 12, preferiblemente en el intervalo de 12 a 85, tal como mínimo 26, más preferiblemente en el intervalo de 26 a 85. Más preferiblemente, el valor de Dv50, en micrómetros, está en el intervalo de 7 a 25 y el valor Dv90, en micrómetros, está en el intervalo de 14 a 85 tal como de 26 a 85.

Además, de acuerdo con la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que tal micropolvo que contiene ZnTiMWW que tiene mesoporos es especialmente adecuado para la preparación de un moldeado con base en este micropolvo. Debido a un uso preferido del ZnTiMWW como material catalíticamente activo, en particular en procesos de tamaño industrial, se encontró que la preparación de tales moldeados era de importancia principal como se ha descrito anteriormente en este documento. Por consiguiente, se encontró que los mesoporos del micropolvo hacen que el micropolvo sea un intermedio especialmente adecuado para la preparación de los moldeados puesto que la presencia de los mesoporos que pueden actuar como poros de transporte durante el uso de los moldeados en procesos catalíticos permite un proceso simplificado para la producción de los moldeados a partir de tal micropolvo ya que es posible evitar el uso de un agente formador de mesoporos adicional durante la producción del moldeado. Esta ventaja se describe adicionalmente en detalle a continuación. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según se determina mediante porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

El término "4V/A" utilizado en este contexto de la presente invención se refiere a cuatro veces el volumen acumulado V de los poros entre 2 y 50 nm, dividido por A que se refiere a la superficie acumulada de los poros entre 2 y 50 nm.

Preferiblemente, los mesoporos tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 5 a 50 nm, más preferiblemente de 10 a 50 nm, más preferiblemente de 10 a 45 nm, más preferiblemente de 15 a 45 nm, más preferiblemente de 15 a 35 nm, más preferiblemente de 20 a 35 nm, más preferiblemente de 20 a 30 nm, según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.

Además, de acuerdo con la presente invención, se encontró sorprendentemente que tal micropolvo que contiene ZnTiMWW que tiene mesoporos es especialmente adecuado para la preparación de un moldeado si el micropolvo, además de los microporos del ZnTiMWW y los mesoporos, contiene macroporos. Aunque no se sabe exactamente por qué es especialmente adecuado un micropolvo de este tipo, en particular si se utiliza como producto intermedio para la preparación de un moldeado que contiene ZnTiMWW, podría ser posible que la presencia de tales macroporos facilite la capacidad de ser trabajada de la masa formable, micropolvo, que se forma para producir el moldeado. Además, podría ser posible que el micropolvo que está contenido en el moldeado finalmente obtenido exhiba características mejoradas de transporte si se usa como catalizador en un proceso como ya se ha discutido anteriormente.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el micropolvo comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de más de 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo

con la norma DIN 66133. En cuanto al término "4V/A", se hace referencia a la respectiva discusión anterior.

Preferiblemente, los macroporos tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 0.05 a 3 micrómetros, más preferiblemente de 0.05 a 2 micrómetros, más preferiblemente de 0.05 a 1 micrómetro, más preferiblemente de 0.05 a 0.5 micrómetros, más preferiblemente de 0.05 a 0.1 micrómetros, según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.

De acuerdo con la presente invención, el micropolvo contiene ZnTiMWW que es un material zeolítico microporoso. En general, los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de hasta 2 nm, determinado por adsorción de nitrógeno según DIN 66135. Preferiblemente, los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de hasta menos de 2 nm, más preferiblemente de 0.3 a 1.9 nm, más preferiblemente de 0.4 a 1.8 nm, más preferiblemente de 0.5 a 1.7 nm, más preferiblemente de 0.6 a 1.6 nm, más preferiblemente de 0.7 a 1.5 nm, más preferiblemente de 0.8 a 1.4 nm, más preferiblemente de 0.9 a 1.3 nm, más preferiblemente de 1.0 a 1.2 nm, según se determina por adsorción de nitrógeno según DIN 66135.

Generalmente, es concebible que el micropolvo de la presente invención contenga el ZnTiMWW en cantidades arbitrarias. Por ejemplo, puede ser concebible que el micropolvo, además del ZnTiMWW, contenga además al menos un compuesto químico que actúe como material aglutinante. Ejemplos de tales aglomerantes 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 óxidos, u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Los minerales de arcilla y la alúmina producida de forma natural o sintética, tal como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y no polar y grafito. Otros aglutinantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolín, hectorita, bentonitas, halositas, dickitas, nacritas o anaxitas. De acuerdo con esta realización concebible, el micropolvo puede contener, con base en el peso del micropolvo, hasta 95% en peso o hasta 90% en peso o hasta 85% en peso o hasta 80% en peso o hasta 75% en peso o hasta 70% en peso o hasta 65% en peso o hasta 60% en peso o hasta 55% en peso o hasta 50% en peso o hasta 45% en peso o hasta 40% en peso o hasta 35% en peso o hasta 30% en peso o hasta 25% en peso o hasta 20% en peso o hasta 15% en peso o hasta 10% en peso o hasta 5 en peso, de uno o más materiales aglutinantes.

De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el micropolvo que contiene ZnTiMWW contiene esencialmente ningún compuesto químico distinto del material zeolítico ZnTiMWW como tal. Preferiblemente, el micropolvo de la invención comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95, más preferiblemente al menos 96% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.7% en peso de ZnTiMWW.

En cuanto al ZnTiMWW que está contenida en el micropolvo de la presente invención, no existen restricciones específicas en cuanto al contenido de Zn del ZnTiMWW. En general, se pueden concebir contenidos de Zn, calculados como Zn elemental, en el intervalo de, por ejemplo, hasta 5% en peso, con gamas concebibles de 0.01 a 5% en peso, o de 0.02 a 4% en peso, o de 0.05 a 3% en peso, o de 0.1 a 2% en peso. Sorprendentemente, en particular si se utiliza como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe con detalle a continuación, se encontró que es de particular ventaja si el contenido de Zn del ZnTiMWW se encuentra en un estrecho intervalo de preferiblemente de 1.1 a 1.95% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.3 a 1.85% en peso, calculado como Zn y con base en el peso de ZnTiMWW. Contrariamente a la JP 2008-200553 A, donde se revela un contenido de Zn muy bajo o muy alto, se encontró que un estrecho intervalo del contenido de Zn del ZnTiMWW permite resultados de epoxidación altamente mejorados, en particular en vista de la selectividad del procedimiento con respecto al compuesto epoxidado con respecto al agente oxidante.

En cuanto al ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo de la presente invención, no existen restricciones específicas en cuanto al contenido de Ti del ZnTiMWW. En general, se pueden concebir contenidos de Ti, calculados como Ti elemental, en el intervalo desde, por ejemplo, hasta 5% en peso, con rangos imaginables de 0.01 a 5% en peso, o de 0.02 a 4% en peso, o de 0.05 a 3% en peso, o de 0.1 a 2% en peso. En particular, si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe con detalle a continuación, se encontró que es particularmente ventajoso si el contenido de Ti del ZnTiMWW está en un intervalo estrecho de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.1 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.8% en peso, calculado como Ti y con base en el peso de ZnTiMWW.

De acuerdo con la presente invención, la cristalinidad del ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo de la invención, determinada por análisis de difracción de rayos X (XRD), puede variar en amplios intervalos. Por ejemplo, la cristalinidad del ZnTiMWW puede ser al menos 20%, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 40%, más preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 70%. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la cristalinidad del ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo de la invención es al menos 80%, preferiblemente al menos 81%, más preferiblemente al

menos 82%, más preferiblemente al menos 83%, más preferiblemente al menos 84%, más preferiblemente al menos 85%. Cada valor debe entenderse como una imprecisión de medición de más/menos 10%.

5 Contrariamente a las indicaciones de los documentos US 7,273,826 y US 7,476,770, que describen ambos polvos pulverizadores que se utilizan como catalizadores y, para este fin, deben contener al menos un metal noble, se encontró en el contexto de la presente invención que se prefieren las microporosas en particular si se utilizan como materiales catalíticamente activos, que contienen ZnTiMWW y que están esencialmente libres de metales nobles. Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, el micropolvo comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.001% en peso, preferiblemente menos de 0.0001% en peso de un metal noble, preferiblemente seleccionado del grupo constituido por oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de ellos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de ellos.

10 Normalmente, tal como se ha descrito anteriormente, el ZnTiMWW se prepara a partir de un precursor de tipo B-MWW, una zeolita que contiene boro que tiene un marco de estructura MWW. Sin embargo, en particular, si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe en detalle a continuación, el boro contenido en el ZnTiMWW y, por tanto, en el micropolvo de la invención puede disminuir el rendimiento catalítico. Por lo tanto, preferiblemente, el micropolvo de la presente invención comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.1% en peso, más preferiblemente menos de 0.08% en peso, más preferiblemente menos de 0.06% en peso, más preferiblemente menos de 0.04% en peso, más preferiblemente menos de 0.02% en peso, más preferiblemente menos de 0.01% en peso de boro. Por lo tanto, se prefiere preparar el ZnTiMWW a partir de un precursor desborado de tipo B-MWW.

15 Como se ha expuesto anteriormente, el micropolvo de la presente invención es, por ejemplo, de particular ventaja si se usa como un intermedio para la preparación de un moldeado. Especialmente para este propósito, se encontró que para la preparación de una masa formable a partir de la cual se prepara el moldeado, es ventajosa una densidad aparente específica del micropolvo. Preferiblemente, la densidad aparente del micropolvo de la presente invención está en el intervalo de 20 a 250 g/ml, más preferiblemente de 30 a 200 g/ml, más preferiblemente de 40 a 180 g/ml, más preferiblemente de 50 a 160 g/ml, más preferiblemente de 60 a 140 g/ml, más preferiblemente de 70 a 120 g/ml, más preferiblemente de 80 a 100 g/ml.

20 Preferiblemente, el contenido de carbono orgánico total (TOC) del micropolvo de la presente invención es menor que 1% en peso, preferiblemente menor que 0.9% en peso, más preferiblemente menos de 0.8% en peso, más preferiblemente menos de 0.7. Más preferiblemente menos de 0.6% en peso, más preferiblemente menos de 0.5% en peso, más preferiblemente menos de 0.4% en peso, más preferiblemente menos de 0.3% en peso.

25 De acuerdo con una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor de  $Dv_{10}$  en el intervalo de 3 a 5.5 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 20 a 30 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 y que comprende, sobre la base del peso del micropolvo, al menos 99.7% en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en el que los microporos del ZnTiMWW tienen preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.0 a 1.2 nanómetro como se determina por adsorción de nitrógeno según DIN 66135.

30 De acuerdo con una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor  $Dv_{10}$  en el intervalo de 3 a 5.5 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) En el intervalo de 20 a 30 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 y que comprende, sobre la base del peso del micropolvo, al menos 99.7% en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en el que los microporos del ZnTiMWW tienen preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.0 a 1.2 nanómetros determinado por adsorción de nitrógeno según DIN 66135, en el que el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn y con base en el peso del ZnTiMWW.

35 De acuerdo con una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor  $Dv_{10}$  en el intervalo de 3 a 5.5 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 20 a 30 nm, determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, comprendiendo dicho micropolvo macroporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 0.05 a 3 micrómetros, según se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99.7% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en el que los microporos del ZnTiMWW tienen preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.0 a 1.2 nanómetro como se determina por adsorción de nitrógeno según DIN 66135.

40 De acuerdo con una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor de  $Dv_{10}$  en el intervalo de 3 a 5.5 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 20 a 30 nm determinado por porosimetría

5 de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, comprendiendo dicho micropolvo macroporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 0.05 a 3 micrómetros, determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99.7% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en el que los microporos del ZnTiMWW tienen preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.0 a 1.2 nanómetro determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135, en el que el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn y con base en el peso del ZnTiMWW.

10 En lo que respecta a la preparación del micropolvo de la presente invención, no existen restricciones particulares siempre que se obtenga un micropolvo que tenga las características descritas anteriormente. Más preferiblemente, el micropolvo de la presente invención se prepara mediante secado rápido de una suspensión que contiene la ZnTiMWW, en la que se prefiere especialmente la pulverización-granulación o secado por pulverización, preferiblemente el secado por pulverización de una suspensión que contiene el ZnTiMWW. Por lo tanto, el micropolvo de la presente invención es preferiblemente un polvo de pulverización que es obtenible preferiblemente o es obtenido por pulverización. Con respecto a esta realización preferida, el término "micropolvo" tal como se utiliza en el contexto de la presente invención podría reemplazarse por el término "polvo pulverizado".

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento que comprende

(i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

(ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

20 (iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii).

Como se mencionó anteriormente, el secado por pulverización es el método preferido de acuerdo con la presente invención como se prepara el micropolvo de la invención. Sin embargo, también pueden ser concebibles otros métodos de secado rápido tales como granulación por pulverización en lecho fluidizado o granulación en lecho fluidizado.

25 De acuerdo con la realización preferida, el micropolvo obtenido de acuerdo con (ii) o (iii), preferiblemente (iii), es el micropolvo como se ha definido anteriormente. Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor Dv10 de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho procedimiento

30 (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

(ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

35 (iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii).

proporcionar la suspensión de acuerdo con (i)

ZnTiMWW

40 El ZnTiMWW con base en el que se proporciona la suspensión en (i), se puede preparar de acuerdo con todos los métodos imaginables. Por ejemplo, es posible preparar un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio (TiMWW) y someter al TiMWW a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW. Además, es posible preparar un material zeolítico libre de aluminio de tipo MWW (MWW) y someter el MWW a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW en el que, por ejemplo, Zn y Ti se incorporan adecuadamente en el MWW. Además, es concebible preparar material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW en el que, durante la síntesis del armazón de tipo MWW, se introduce Ti y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Zn, o Zn se introduce y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Ti, o se introducen tanto Zn como Ti. Como métodos concebibles para la preparación de TiMWW, pueden mencionarse los procedimientos descritos, por ejemplo, en el documento US 6,114,551, o en Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a Novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 775.

50 Según un procedimiento preferido, en una primera etapa se prepara un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene Ti (TiMWW), y en una segunda etapa, el TiMWW se somete a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ZnTiMWW se prepara de acuerdo con un proceso que comprende

- (I) preparar un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene boro (B-MWW);
- (II) desmoldear del B-MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW (MWW);
- (III) incorporar titanio (Ti) en el MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural WW que contiene Ti (TiMWW);
- 5 (IV) tratar preferiblemente con ácido el TiMWW;
- (V) someter el TiMWW a impregnación de zinc (Zn) para obtener el ZnTiMWW.

Por lo tanto, la presente invención se refiere también al procedimiento definido anteriormente, en el que el ZnTiMWW utilizado para proporcionar la suspensión de acuerdo con (i) se prepara mediante un proceso que comprende

- 10 (I) preparar un material zeolítico libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene boro (B-MWW);
- (II) desmoldear el B-MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW (MWW);
- (III) incorporar titanio (Ti) en el MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene Ti (TiMWW);
- (IV) tratar preferiblemente con ácido el TiMWW;
- 15 (V) someter el TiMWW a impregnación de zinc (Zn) para obtener el ZnTiMWW.

#### Etapas I

En lo que se refiere a (I), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, se somete a una cristalización hidrotérmica bajo presión autógena una mezcla de partida adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, que contiene los precursores B-MWW, preferiblemente el precursor que contiene B y el precursor que contiene Si, incluyendo preferiblemente al menos un agente formador de microporos, se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Para fines de cristalización, puede ser concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado. Como precursores adecuados que contienen Si, se pueden mencionar, a modo de ejemplo, sílice coloidal o silicio coloidal, preferiblemente sílice coloidal tal como, por ejemplo, sílice coloidal estabilizada con amoníaco tal como Ludox<sup>®</sup> AS-40. A modo de ejemplo se pueden mencionar como precursor adecuado de boro, ácido bórico, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sales de borato, preferiblemente ácido bórico. Como agente formador de microporos adecuado, se pueden mencionar, a modo de ejemplo, piperidina, hexametilénimina o mezclas de piperidina y hexametilénimina. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 3 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización puede ser agitada. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferiblemente en el intervalo de 160 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C.

Después de la síntesis hidrotérmica, el precursor B-MWW del material zeolítico cristalino obtenido se separa preferiblemente de manera apropiada del licor madre. Todos los métodos para separar el precursor de B-MWW de sus aguas madre son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el precursor B-MWW se separa preferiblemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtración, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el precursor de B-MWW de su licor madre, es posible aumentar el contenido de precursor de B-MWW del licor madre concentrando la suspensión. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad inferior a 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 900 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación del B-MWW de la suspensión, preferiblemente obtenida mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el precursor B-MWW se somete preferiblemente a un presecado, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo Preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Dicho secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Además, es posible separar el precursor B-MWW de sus aguas madre mediante un método de filtración adecuado, seguido por lavado y secado por pulverización.

Después de secar, el precursor B-MWW se somete preferiblemente a calcinación para obtener el B-MWW a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a

675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio.

Preferiblemente, en la etapa (I), el B-MWW se prepara mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas están definidas por las siguientes realizaciones 1 a 28 y las dependencias respectivas como se indica:

- 5 1. Un procedimiento para preparar un material zeolítico que contiene boro libre de aluminio que comprende la estructura de estructura MWW (B-MWW), que comprende
    - (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene agua, una fuente de silicio, una fuente de boro y un compuesto moldeado MWW que obtiene el precursor B-MWW en su licor madre, teniendo el licor madre un pH por encima de 9;
    - 10 (b) ajustar el pH del licor madre, obtenido en (a) y que contiene el precursor B-MWW, a un valor en el intervalo de 6 a 9;
    - (c) separar el precursor B-MWW del licor madre ajustado por pH obtenido en (b) por filtración en un dispositivo de filtración.
  - 15 2. El proceso de la realización 1, en el que en (a), al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la mezcla de síntesis consisten en agua, fuente de silicio, la fuente de boro, y el compuesto de moldeado.
  - 20 3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste en sílice ahumada, sílice coloidal y una mezcla de los mismos, siendo la fuente de silicio preferiblemente sílice coloidal, más preferiblemente sílice estabilizada con amoníaco, la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro, y una mezcla de dos o más de ellos, siendo preferiblemente la fuente de boro ácido bórico y el compuesto de plantilla MWW seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilenoimino, N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio, y una mezcla de dos o más de ellos, siendo el compuesto patrón MWW preferiblemente piperidina.
  - 25 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.4:1 a 2.0:1, preferiblemente de 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.4:1, el agua relativa a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 25:1, más preferiblemente de 6:1 a 20:1; y el compuesto patrón con relación a la fuente de
   - 30 silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.4:1 a 2.0:1, preferiblemente de 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.4 :1.
- 35 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a menos de 180°C, preferiblemente de 170 a 175°C, durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, preferiblemente de 6 a 60 h, más preferiblemente de 12 a 50 h.
- 40 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo al menos parcialmente bajo agitación.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que en (a), la mezcla de síntesis contiene adicionalmente un material de siembra, preferiblemente un material zeolítico que comprende la estructura de estructura MWW, más preferiblemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura de
 - 40 almacén MWW.
- 45 8. El proceso de la realización 7, en el que la mezcla de síntesis contiene el material de siembra, con respecto a la fuente de silicio, en una relación en peso en el intervalo de 0.01:1 a 1:1, preferiblemente de 0.02:1 a 0.5:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.1:1, calculado como cantidad de material de siembra en kg con respecto al silicio contenido en la fuente de silicio calculado como dióxido de silicio en kg.
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que el pH del licor madre obtenido de (a) está por encima de 10, preferiblemente en el intervalo de 10.5 a 12, más preferiblemente de 11 a 11.5.
10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que en (b), el pH del licor madre obtenido en (a) se ajusta a un valor en el intervalo de 6.5 a 8.5, preferiblemente de 7 a 8.
- 50 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que en (b), el pH se ajusta mediante un método que comprende
  - (i) añadir un ácido al licor madre obtenido de (a) que contiene el precursor B-MWW, en el que la adición se lleva a cabo preferiblemente al menos parcialmente bajo agitación.

12. El proceso de la realización 11, en el que en (i), la adición se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C, preferiblemente de 30 a 65°C, más preferiblemente de 40 a 60°C.
13. El proceso de la realización 11 o 12, en el que (i), el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.
- 5 14. El proceso de la realización 13, en el que el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de ellos, siendo el ácido inorgánico preferiblemente ácido nítrico.
15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 11 a 14, comprendiendo el método adicionalmente
- 10 (ii) agitar el licor madre al cual se añadió el ácido de acuerdo con (i), donde durante (ii), no se añade ácido al licor madre.
16. El proceso de la realización 15, en el que en (ii), la agitación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C, preferiblemente de 25 a 65°C, más preferiblemente de 30 a 60°C.
- 15 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en el que en (b), el tamaño de las partículas contenidas en el licor madre, expresado por los respectivos valores de Dv10, Dv50 y Dv90, se incrementa durante al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4.5% con respecto a Dv10, al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4.5% con respecto a Dv50, y al menos 5%, preferiblemente al menos 6%, más preferiblemente al menos 7% con respecto a Dv90.
- 20 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en el que el licor madre ajustado por pH obtenido de (b) tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 4 a 9% en peso, más preferiblemente de 7 a 8% en peso, con base en el peso total del licor madre ajustado al pH obtenido de (b).
19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en el que el licor madre ajustado por pH obtenido de (b) tiene una resistencia a la filtración en el intervalo de 10 a 50 mPa\*s/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 15 a 45 mPa\*s/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de 20 a 40 mPa\*s/m<sup>2</sup>.
- 25 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, que comprende además
- (d) lavar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente la torta de filtro obtenida de (c), en donde el lavado se realiza preferiblemente usando agua.
21. El proceso de la realización 20, en el que en (d), la torta de filtración obtenida de (c) tiene una resistencia de lavado en el intervalo de 10 a 50 mPa\*s/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 15 a 45 mPa\*s/M<sup>2</sup>, más preferiblemente de 20 a 40 mPa\*s/m<sup>2</sup>.
- 30 22. El proceso de la realización 20 o 21, en el que el lavado se lleva a cabo hasta que la conductividad del filtrado es como máximo 300 microSiemens/cm, preferiblemente como máximo 250 microSiemens/cm, más preferiblemente como máximo 200 microSiemens/cm.
23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, que comprende además
- 35 (e) secar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), a una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 40°C, más preferiblemente de 20 a 30°C, donde el secado se lleva a cabo preferiblemente sometiendo el B-MWW a una corriente de gas, preferiblemente una corriente de nitrógeno.
24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en el que la humedad residual del precursor B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), está en el intervalo de 80 a 90 % en peso, preferiblemente de 80 a 85% en peso.
- 40 25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, que comprende además
- (f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa, que contiene el precursor B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), y que tiene un contenido en sólidos en el intervalo de 10 a 20% en peso, preferiblemente de 12 a 18% en peso, más preferiblemente de 14 a 16% en peso;
- 45 (g) secado por pulverización de la suspensión obtenida de (f) que contiene el precursor B-MWW, obtención de un polvo en aerosol;
- (h) calcinación del polvo de pulverización obtenido de (g) que contiene el precursor de B-MWW, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 650°C, más preferiblemente de 575 a 625°C durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 24 h, preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h, obteniéndose un polvo de pulverización del cual al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% -% consisten en el B-MWW.
- 50

26. El proceso de la realización 25, en el que en (h), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente en un calcinador rotatorio, preferiblemente a un flujo en el intervalo de 0.5 a 20 kg de polvo pulverizado por h.

5 27. El proceso de la realización 25 o 26, en el que el grado de cristalinidad del B-MWW contenido en el polvo de pulverización obtenido de (h) es al menos (75±5)%, preferiblemente al menos (80±5)%, como se determina mediante XRD.

28. El proceso de cualquiera de las realizaciones 25 a 27, en el que el área de superficie específica BET del B-MWW contenido en el polvo de pulverización obtenido de (h) es al menos 300 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m<sup>2</sup>/g, según se determina según DIN 66131.

10 De acuerdo con la presente invención, el B-MWW obtenido tiene un contenido de B preferiblemente en el intervalo de 1.2 a 2.4% en peso o de 1.4 a 2.4% en peso, calculado como elemento B. Además, el B-MWW obtenido tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 38 a 45% en peso o de 38 a 44% en peso, calculado como Si elemental. Además, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.14 a 0.25% en peso, más preferiblemente de 0.15 a 0.22% en peso, más preferiblemente de 0.16 a 0.20% en peso, calculado como C elemental. Más preferiblemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) menor que 0.3% en peso, más preferiblemente menor que 0.2% en peso, más preferiblemente menor que 0.1% en peso.

#### Etapa II

20 En lo que se refiere a (II), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación del B-MWW para obtener el material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW (MWW) se logra mediante un tratamiento adecuado del B-MWW con un sistema disolvente líquido que puede o no contener al menos un compuesto inorgánico y/o al menos un ácido orgánico, o una sal del mismo. Los ácidos concebibles son, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico. Los ácidos preferidos son ácidos inorgánicos, siendo especialmente preferido el ácido nítrico. El sistema de disolvente líquido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos.

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohidroxiados, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos, y en el que dicho sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, siendo el ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido tartárico. Más preferiblemente, el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo. Aún más preferiblemente, el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, el sistema disolvente líquido es agua.

35 El tratamiento de acuerdo con (II) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C, más preferiblemente de 85 a 115°C, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 8 a 15 h, más preferiblemente de 9 a 12 h.

40 El material zeolítico cristalino desborado liberado MWW se separa preferiblemente de manera apropiada de la suspensión que comprende además agua y/o ácido. Todos los métodos para separar el MWW de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el MWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtración, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el MWW de la suspensión, es posible aumentar el contenido de MWW de la suspensión concentrando la suspensión. Si se aplica el lavado, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad inferior a 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 900 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 800 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 700 microSiemens/cm.

45 Después de la separación del MWW de la suspensión, preferiblemente obtenida por filtración, y después del lavado, la torta de filtración lavada que contiene el MWW se somete preferiblemente al presecado, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

55 Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Dicho secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Además, es posible separar el MWW de la suspensión

mediante un método de filtración adecuado, seguido por lavado y secado por pulverización.

Después del secado, el MWW puede ser sometido a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire, o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Preferiblemente, no se lleva a cabo calcinación de acuerdo con (II).

Preferiblemente, la etapa (II) se lleva por un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas están definidas por las siguientes realizaciones 1 a 7 y las dependencias respectivas como se indica:

1. Un procedimiento para la preparación de un material zeolítico, que comprende

(i) proporcionar el material zeolítico que contiene boro de tipo estructural MWW (B-MWW) obtenido según la etapa (I);

(ii) el B-MWW tratando el B-MWW con un sistema disolvente líquido obteniendo de este modo un B-MWW (MWW) desborado;

en el que el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohidroxilados, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos, y en el que dicho sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, siendo el ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico.

2. El proceso de la realización 1, en el que el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua.

4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que el tratamiento según (ii) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C.

5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que el tratamiento según (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.

6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, en donde al menos 2 etapas de tratamiento, el MWW se seca, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C.

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende además

(iii) postratamiento de la MWW obtenida de (ii) mediante un procedimiento que comprende

(iii.1) separar el MWW del sistema de disolvente líquido;

(iii.2) secar preferiblemente el MWW separado, preferiblemente por secado por pulverización;

(iii.3) opcionalmente calcinar el MWW obtenido de (a) o (b), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C.

De acuerdo con la presente invención, el MWW obtenido tiene un contenido de B preferiblemente de como máximo 0.1% en peso, más preferiblemente como máximo 0.09% en peso, más preferiblemente como máximo 0.08% en peso, calculado como elemento B. Además, la MWW obtenida tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 39 a 45% en peso, calculado como Si elemental. Además, el MWW obtenido tiene un contenido en C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.15 a 0.30% en peso, más preferiblemente de 0.18 a 0.27% en peso, más preferiblemente de 0.20 a 0.25% en peso, calculado Como C elemental. Más preferiblemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) menor que 0.3% en peso, más preferiblemente menor que 0.2% en peso, más preferiblemente menor que 0.1% en peso.

Etapas III

En lo que se refiere a (III), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, se somete a una cristalización hidrotérmica bajo presión autógena una mezcla de partida adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, que contiene el MWW y un precursor que contiene Ti, y que contiene preferiblemente al menos un agente formador de microporos adecuado. Puede ser concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado. Como precursor adecuado que contiene Ti, se pueden mencionar, como ejemplo, ortotitanatos de tetraalquilo tales como ortotitanato de tetrabutilo. Como agente formador de microporos adecuado, se pueden mencionar, a modo de ejemplo,

piperidina, hexametilénimina o mezclas de piperidina y hexametilénimina. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 4 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización puede ser agitada. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferiblemente en el intervalo de 160 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C.

- 5 Después de la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico cristalino obtenido TiMWW se separa preferiblemente de manera apropiada del licor madre. Todos los métodos para separar la TiMWW de sus aguas madre son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el TiMWW se separa  
10 preferiblemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtración, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el TiMWW de sus aguas madre, es posible aumentar el contenido de TiMWW del licor madre concentrando la suspensión. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una  
15 conductividad inferior a 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 900 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm.

- Después de la separación del TiMWW de sus aguas madre, preferiblemente obtenida por filtración, y después del lavado, la torta de filtración lavada que contiene el TiMWW se somete preferiblemente a un presecado, por ejemplo sometiéndola a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno,  
20 durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Dicho secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante secado por pulverización.

- 25 Después del secado, el TiMWW puede ser sometido a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como técnica nitrógeno, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Preferiblemente, no se lleva a cabo calcinación de acuerdo con (III).

- De acuerdo con la presente invención, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Ti preferiblemente en el intervalo de 2.1 a 2.7% en peso, más preferiblemente de 2.2 a 2.6% en peso, más preferiblemente de 2.3 a 2.5% en peso, calculado como Ti elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 34 a 40% en peso, más preferiblemente de 35 a 39% en peso, más preferiblemente de 36 a 38% en peso, calculado como Si elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 7.0 a 8.0% en peso, más preferiblemente de 7.2 a 7.8% en peso, más  
35 preferiblemente de 7.4 a 7.6% en peso, calculado como elemento C.

#### Etapa (IV)

- La etapa (IV) del proceso de la presente invención sirve Preferiblemente para reducir el contenido de Ti del TiMWW obtenido de la etapa (III), cuya reducción del contenido de Ti se consigue preferiblemente por el tratamiento con ácido, y preferiblemente también para reducir el contenido de carbono, cuya reducción del contenido de carbono se consigue preferiblemente mediante la calcinación como se describe a continuación. Se observa que de acuerdo con una realización concebible de la presente invención, puede ser posible preparar un TiMWW en la etapa (III) que ya exhibe el contenido de Ti deseado. Además, puede ser posible en la etapa (III) llevar a cabo una calcinación adecuada que da como resultado un contenido de carbono que es suficientemente bajo para que el TiMWW obtenido pueda ser procesado adicionalmente de acuerdo con la etapa (V).  
40

- 45 Generalmente, en lo que se refiere a (IV), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el tratamiento ácido del TiMWW obtenido de acuerdo con la etapa (III) para obtener el material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura TiMWW finalmente deseado se consigue mediante un tratamiento adecuado del TiMWW con al menos un ácido, preferiblemente un ácido inorgánico, más preferiblemente ácido nítrico. El tratamiento de acuerdo con (IV) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 75 a 125°C, más preferiblemente de 85 a 115°C,  
50 durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 17 a 25 h, más preferiblemente de 18 a 22 h.

- Después del tratamiento con ácido, el material zeolítico cristalino obtenido TiMWW se separa preferiblemente de manera apropiada de la suspensión que comprende además un ácido. Todos los métodos de separación del TiMWW de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el TiMWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtración que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtración, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por  
55

- 5 pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el TiMWW de la suspensión, es posible aumentar el contenido de TiMWW de la suspensión concentrando la suspensión. Si se aplica el lavado, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad inferior a 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 900 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 800 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 700 microSiemens/cm.
- Después de la separación del TiMWW de la suspensión, preferiblemente obtenida mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtración lavada que contiene el TiMWW se somete preferiblemente al presecado, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.
- 10 Posteriormente, la torta de filtro previamente secada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Dicho secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Además, es posible separar el TiMWW de la suspensión mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por pulverización.
- 15 Después del secado, el TiMWW se somete preferiblemente a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como técnica nitrógeno, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio.
- Preferiblemente, las etapas (III) y (IV) se llevan a cabo mediante un procedimiento cuyas etapas y condiciones preferidas están definidas por las siguientes realizaciones 1 a 27 y las dependencias respectivas como se indica:
- 20 1. Un procedimiento para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW que comprende
- (i) proporcionar el material zeolítico cristalino desborado MWW obtenido de acuerdo con la etapa (II);
- (ii) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (i) que comprende
- (ii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto moldeado MWW y una fuente de titanio, en donde la relación molar del compuesto de la plantilla MWW con relación al Si, calculado como SiO<sub>2</sub> y contenido en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0.5:1 a 1.4:1;
- 25 (ii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (ii.1), obtener una solución madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW;
- 30 (iii) secado por pulverización del licor madre obtenido de (ii.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW.
2. El proceso de la realización 1, en el que en (ii.1), el compuesto patrón MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ión N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpiperidina-um)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de ellos, siendo preferiblemente el compuesto patrón MWW piperidina.
- 35 3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que (ii.1), la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en tetrabutylortotitanato, tetraisopropilortotitanato, tetraetilortotitanato, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, tert-butoxido de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo preferiblemente la fuente de titanio ortotitanato de tetrabutilo.
- 40 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO<sub>2</sub> y contenida en la fuente de titanio, relativa a Si, calculada como SiO<sub>2</sub> y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de como máximo 0.02:1, está en el intervalo de 0.005:1 a 0.1:1, preferiblemente de 0.01:1 a 0.08:1, más preferiblemente de 0.02:1 a 0.06 :1.
- 45 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de H<sub>2</sub>O respecto a Si, calculada como SiO<sub>2</sub> y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de como máximo 0.02:1, está en el intervalo de 8:1 a 20:1, preferiblemente de 10:1 a 18:1, más preferiblemente de 12:1 a 16:1.
- 50 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar del compuesto moldeado MWW con respecto a Si calculado como SiO<sub>2</sub> y contenido en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0.5:1 a 1.7:1, preferiblemente de 0.8:1 a 1.5:1, más preferiblemente de 1.0:1 a 1.3:1.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una

- temperatura en el intervalo de 80 a 250°C, preferiblemente de 120 a 200°C, más preferiblemente desde 160 hasta 180°C.
- 5 8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 10 a 100 h, más preferiblemente de 20 a 80 h, más preferiblemente de 40 a 60 h.
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que en (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que ni durante (ii.2) ni después (ii.2) y antes (iii), el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW se separa de su madre licor.
- 10 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que el licor madre sometido a (iii) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW tiene un contenido en sólidos, opcionalmente después de la concentración o dilución, en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.
- 15 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que durante el secado por pulverización en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 350°C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo desde 70 a 190°C.
- 20 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que el material zeolítico que tiene un marco de estructura MWW obtenido a partir de (iii) tiene un contenido de Si en el intervalo de 30 a 40% en peso, calculado como Si elemental, (TOC) en el intervalo de 0 a 14% en peso, y un contenido de Ti de 2.1 a 2.8% en peso, calculado como titanio elemental, en cada caso con base en el peso total del material zeolítico.
14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que comprende además
- (iv) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW obtenido a partir de (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5.
- 25 15. El proceso de la realización 14, en el que después de (iii) y antes (iv), el material zeolítico que contiene titanio secado por pulverización que tiene un marco de estructura MWW obtenido a partir de (iii) no se somete a calcinación.
16. El proceso de la realización 14 o 15, en el que en (iv), la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW está en el intervalo de 10:1 a 30:1, preferiblemente de 15:1 a 25:1, más preferiblemente de 18:1 a 22: 1.
- 30 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 16, en el que en (iv), la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de la misma, comprendiendo preferiblemente la solución acuosa ácido nítrico.
- 35 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 17, en el que en (iv), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2.
19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 18, en el que en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175°C, preferiblemente de 70 a 125°C, más preferiblemente de 95 a 105°C.
- 40 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 19, en el que en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW se trata con la solución acuosa durante un período en el intervalo de 0.1 a 6 h, preferiblemente de 0.3 a 2 h, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 h.
21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 20, en el que el tratamiento de acuerdo con (iv) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
22. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 21, que comprende además (v)
- 45 separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW obtenido de (iv) de la solución acuosa, seguido opcionalmente de lavado del material zeolítico que contiene titanio separado teniendo un marco MWW.
23. El proceso de la realización 22, en el que (v) comprende secar el material zeolítico que contiene titanio separado y opcionalmente lavado que tiene un marco de estructura MWW.
- 50 24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 23, que comprende además

- (vi) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW obtenido a partir de (iv), preferiblemente de (v) teniendo dicha suspensión un contenido de sólidos preferiblemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la suspensión, y sometiendo la suspensión a secado por pulverización.
25. El proceso de la realización 24, en el que durante el secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 330°C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 120 a 180°C.
26. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 25, que comprende además
- (vii) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW obtenido a partir de (iv), preferiblemente de (v), más preferiblemente de (vi), donde la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 600 a 700°C.
27. El proceso de la realización 26, en el que en (vii), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente con una velocidad en el intervalo de 0.2 a 2.0 kg de material zeolítico por hora, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 kg de material zeolítico por hora.
- De acuerdo con la presente invención, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Ti preferiblemente en el intervalo de 1.3 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, calculado como Ti elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 39.5 a 45.5% en peso, más preferiblemente de 40.5 a 44.5% en peso, calculado como Si elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0.10 a 0.25% en peso, más preferiblemente de 0.11 a 0.20% en peso, más preferiblemente de 0.13 a 0.18% en peso, calculado como C elemental. Más preferiblemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) menor que 0.3% en peso, más preferiblemente menor que 0.2% en peso, más preferiblemente menor que 0.1% en peso.
- Etapa (V)
- Según la etapa (V), el TiMWW obtenido preferiblemente de acuerdo con la etapa (IV) se somete a un tratamiento Zn adecuado para obtener el ZnTiMWW utilizado para la preparación de la suspensión de acuerdo con (i).
- Generalmente, en lo que se refiere a (V), no existen restricciones específicas siempre que se pueda obtener ZnTiMWW preferido anteriormente definido con el contenido preferido de Zn y Ti. Más preferiblemente, la etapa (V) comprende al menos una etapa de impregnación adecuada, más preferiblemente al menos una etapa de impregnación en húmedo.
- Con respecto a esta etapa de impregnación, se prefiere ponerse en contacto con el TiMWW preferiblemente según se obtiene de acuerdo con (IV) se pone en contacto con al menos un precursor adecuado que contiene Zn en al menos un disolvente adecuado (impregnación en húmedo), más preferiblemente agua. Como precursor adecuado que contiene Zn, se prefieren especialmente las sales de Zn solubles en agua, siendo especialmente preferido el acetato de zinc dihidratado. Se prefiere además preparar una solución del precursor que contiene Zn, preferiblemente una solución acuosa, y suspender el TiMWW en esta solución.
- Además, preferiblemente, la impregnación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, relativas a la temperatura ambiente, preferiblemente en el intervalo de 75 a 125°C, más preferiblemente de 85 a 115°C, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 5 h, más preferiblemente de 3 a 6 h. Se prefiere agitar la suspensión durante la impregnación.
- Después de la impregnación, el ZnTiMWW obtenido se separa preferiblemente de manera apropiada de la suspensión. Todos los métodos de separación del ZnTiMWW de la suspensión son concebibles. Especialmente preferente, la separación se lleva a cabo mediante métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, el ZnTiMWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtración que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica el lavado, puede preferirse continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad inferior a 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 900 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 800 microSiemens/cm, más preferiblemente inferior a 700 microSiemens/cm.
- Posteriormente, la torta de filtro lavada preferiblemente se somete a presecado, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 5 a 15 h, más preferiblemente de 8 a 12.
- De acuerdo con la presente invención, el ZnTiMWW obtenido de impregnación, preferiblemente lavado, y preferiblemente pre-secado, tiene un contenido de Zn preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, más preferiblemente de 1.1 a 1.7% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, más preferiblemente de 1.3 a

- 1.5% en peso, calculado como Zn elemental. Además, el ZnTiMWW obtenido tiene un contenido de Ti preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, más preferiblemente de 1.3 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti elemental. Además, el ZnTiMWW obtenido tiene un contenido de Si preferiblemente en el intervalo de 39 a 45% en peso, más preferiblemente de 40 a 44% en peso, más preferiblemente de 41 a 43% en peso, calculado como Si elemental. Además, el ZnTiMWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 1.1 a 1.7% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, más preferiblemente de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como elemento C.
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso definido anteriormente, en el que el ZnTiMWW según (i) contiene zinc en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.1 a 1.7% en peso, más preferiblemente de 1.2 a 1.6% en peso, más preferiblemente de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como Zn, y titanio en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.3 a 1.9% en peso, preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti y con base en el peso del ZnTiMWW.
- El ZnTiMWW impregnado como tal
- En este contexto, se observa que en el documento JP 2008-200553 A, sólo se ha descrito ZnTiMWW que tiene un contenido alto o bajo de Zn. En comparación con estos valores, el material ZnTiMWW de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de Zn en un intervalo estrecho de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, tal como de 1.1 a 1.7% en peso, o de 1.2 a 1.6% en peso, o de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como Zn elemental y con base en el peso del ZnTiMWW, cuyo estrecho contenido de Zn se encontró sorprendentemente para permitir resultados catalíticos muy buenos si el ZnTiMWW es utilizado como catalizador, ya sea como tal, o en forma de un micropolvo que contiene el ZnTiMWW como tal, o en forma de un moldeado que contiene dicho micropolvo, en particular si se usa como agente catalíticamente activo para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, más preferiblemente para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, más preferiblemente para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.
- Específicamente, se encontró que este estrecho rango de contenido de Zn permite dichos resultados catalíticos si, al mismo tiempo, el contenido de Ti del ZnTiMWW está en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, tal como de 1.4 a 1.8% en peso, o de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.
- Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto general, la presente invención se refiere a un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.
- Además, la presente invención se refiere a dicho material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, de 1.2 a 1.9% en peso, tal como de 1.1 a 1.7% en peso, o de 1.2 a 1.6% en peso, o de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como Zn elemental y con base en el peso de ZnTiMWW, teniendo adicionalmente un contenido de Ti de ZnTiMWW está en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.3 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, tal como de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.
- Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en particular para la preparación del ZnTiMWW descrito anteriormente, que comprende
- (I) preparar un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene boro (B-MWW);
- (II) desmoldear el B-MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW (MWW);
- (III) incorporar titanio (Ti) en el MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene Ti (TiMWW);
- (IV) tratar preferiblemente con ácido el TiMWW;
- (V) someter el TiMWW a impregnación de zinc (Zn) para obtener el ZnTiMWW;
- en el que las etapas (I) a (V) son como se han definido anteriormente.
- Si se va a utilizar el ZnTiMWW como tal, es concebible someter el ZnTiMWW impregnado preferiblemente presecado a una etapa de secado según la cual la torta de filtro preferiblemente presecada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire

limpio. Debe entenderse que en este contexto específico de la presente invención, el secado no se lleva a cabo mediante un método de secado rápido tal como secado por pulverización sino por secado convencional tal como secado del ZnTiMWW en un horno adecuado o similar.

5 Después del secado, el ZnTiMWW puede ser sometido a calcinación a temperaturas en el intervalo de 400 a 700°C, preferiblemente de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 625 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire limpio, preferiblemente en aire o aire limpio. Esta calcinación se lleva a cabo preferiblemente en un horno de mufla, un horno rotatorio y/o un horno de calcinación de cinta, en donde la calcinación se lleva a cabo generalmente durante 0.5 horas o más, por ejemplo durante un tiempo en el intervalo de 0.25 a 12 horas, preferiblemente de 0.5 a 6 horas. Durante la calcinación, es posible mantener las temperaturas constantes o cambiar las temperaturas continuamente o discontinuamente. Si la calcinación se efectúa dos o más veces, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas.

10 Si se utiliza como agente catalíticamente activo, se prefiere especialmente que el ZnTiMWW como tal, o el catalizador tal como un micropolvo o un moldeado que contenga el ZnTiMWW como tal y/o dicho micropolvo, esté esencialmente libre de metales nobles. Por lo tanto, de acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, el ZnTiMWW como tal y como se ha descrito anteriormente, comprende, con base en el peso total del ZnTiMWW y calculado como elemento, menos de 0.001% en peso, preferiblemente menos de 0.0001% en peso de un metal noble, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de los mismos.

15 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en particular para la preparación del ZnTiMWW descrito anteriormente, que comprende

(I) preparar un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene boro (B-MWW);

(II) desborar el B-MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW (MWW);

25 (III) incorporar titanio (Ti) en el MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene Ti (TiMWW);

(IV) tratar preferiblemente con ácido el TiMWW;

(V) someter el TiMWW a impregnación de zinc (Zn) para obtener el ZnTiMWW;

en el que las etapas (I) a (V) son como se han definido anteriormente.

30 Por lo tanto, este aspecto general de la presente invención se define adicionalmente mediante las siguientes realizaciones y la combinación de realizaciones caracterizadas por las dependencias respectivas:

1. Un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Zn elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.

35 2. El ZnTiMWW de la realización 1, que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1.2 a 1.9% en peso, tal como de 1.1 a 1.7% en peso, de 1.2 a 1.6% en peso, calculado como Zn elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.

3. El ZnTiMWW de la realización 1 o 2, que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1.0 a 2.0% en peso, calculado como Ti elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.

40 4. El ZnTiMWW de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1.3 a 1.9% en peso, preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, calculado como Ti elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.

5. El ZnTiMWW de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1.3 a 1.5% en peso, calculado como Zn elemental y con base en el peso del ZnTiMWW, y que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1.5 a 1.7% en peso, calculado como Ti elemental y con base en el peso del ZnTiMWW.

45 6. El ZnTiMWW de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, que comprende, con base en el peso total del ZnTiMWW y calculado como elemento, menos de 0.001% en peso, preferiblemente menos de 0.0001% en peso de un metal noble seleccionado del grupo que consiste en oro, platino, y una mezcla de dos o más de ellos.

7. La ZnTiMWW de la realización 6, en la que el metal noble se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos.

8. El ZnTiMWW de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, que está contenido en un micropolvo y/o en un moldeado.

50 9. La ZnTiMWW de la realización 8, en la que las partículas del micropolvo tienen un valor de Dv10 de al menos 2

micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporoso que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos el 95% en peso del ZnTiMWW.

- 5 10. El ZnTiMWW de la realización 8, en el que el moldeado comprende el micropolvo como se define en la realización 9, comprendiendo el moldeado preferiblemente además al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
11. Un procedimiento para la preparación de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), preferiblemente para la preparación del ZnTiMWW de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 7, comprendiendo el procedimiento
- 10 (I) preparar un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene boro (B-MWW);
- (II) desborar el B-MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW (MWW);
- (III) incorporar titanio (Ti) en el MWW para obtener un material zeolítico libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene Ti (TiMWW);
- (IV) tratar preferiblemente con ácido el TiMWW;
- 15 (V) someter el TiMWW a impregnación de zinc (Zn), preferiblemente impregnación en húmedo, para obtener el ZnTiMWW.
12. El proceso de la realización 11, que comprende además
- (VI) separar el ZnTiMWW de la solución de impregnación, preferiblemente por filtración, que comprende opcionalmente el presecado del ZnTiMWW separado.
- 20 13. El proceso de la realización 12, que comprende además
- (VII) secar el ZnTiMWW obtenido de (VI), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 300°C.
14. El proceso de la realización 13, en el que el secado del ZnTiMWW no se lleva a cabo mediante secado por pulverización, preferiblemente no realizado de acuerdo con un método de secado rápido.
15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 12 a 14, que comprende además
- 25 (VIII) calcinación del ZnTiMWW obtenido de (VI) o (VII), preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700°C.
16. Un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), obtenible u obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las realizaciones 11 a 15.
- 30 17. Uso del material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 10 o 16 como agente catalíticamente activo para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente en acetonitrilo como disolvente y/o preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.
- 35 18. Uso del material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 7 o 16 como material de partida para la preparación de un micropolvo, preferiblemente un micropolvo como se define en la realización 9.
19. Uso del material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 7, 9 o 16 como material de partida para la preparación de un moldeado, comprendiendo además el moldeado al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
- 40 20. Un procedimiento para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente en acetonitrilo como disolvente y/o preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, en el que el material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 10 o 16 se emplea como catalizador.
- La suspensión proporcionada en (i)
- 45 Como se ha discutido anteriormente, en general es concebible que el micropolvo de la presente invención contenga el ZnTiMWW en cantidades arbitrarias. Por ejemplo, puede ser concebible que el micropolvo, además del ZnTiMWW, contenga además al menos un compuesto químico que actúe como material aglutinante. Ejemplos de tales aglomerantes 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 óxidos o óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Los minerales de

arcilla y la alúmina producida de forma natural o sintética, tal como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, bohemita o pseudobohemita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de  $Al_2O_3$ . Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito.

Otros aglutinantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolina, hectorita, bentonitas, halositas, dickitas, nacritas o anaxitas. De acuerdo con esta realización concebible, el micropolvo puede contener, con base en el peso del micropolvo, hasta 95% en peso o hasta 90% en peso o hasta 85% en peso o hasta 80% en peso o hasta 75% en peso o hasta 70% en peso o hasta 65% en peso o hasta 60% en peso o hasta 55% en peso o hasta 50% en peso o hasta 45% en peso o hasta 40% en peso o hasta 35% en peso o hasta 30% en peso o hasta 25% en peso o hasta 20% en peso o hasta 15% en peso o hasta 10% en peso o hasta 5 en peso, de uno o más materiales aglutinantes.

Estos aglutinantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, bien durante el pulverizado y/o la posterior calcinación formen el aglutinante deseado. Ejemplos de tales precursores de aglutinantes son tetraalcóxisilanos, tetraalcóxitanatos, tetraalcóxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcóxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcóxitanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcóxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxitanato o al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxizirconato o al menos un tetraalcóxitanato y al menos un tetraalcóxizirconato o una mezcla de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxitanato y al menos un tetraalcóxizirconato. En el contexto de la presente invención, se pueden preferir los aglutinantes que comprenden total o parcialmente  $SiO_2$ , o que son un precursor de  $SiO_2$ , a partir del cual se forma  $SiO_2$ . En este contexto, tanto la sílice coloidal como la denominada sílice de "procedimiento en húmedo" y la denominada sílice de "proceso seco" pueden ser utilizadas. De manera especialmente preferente, esta sílice es sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice por ejemplo en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500  $m^2/g$ . La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está comercialmente disponible, entre otros, por ejemplo como Ludox<sup>®</sup>, Syton<sup>®</sup>, Nalco<sup>®</sup> o Snowtex<sup>®</sup>. La sílice "proceso húmedo" está comercialmente disponible, entre otros, por ejemplo como Hi-Sil<sup>®</sup>, Ultrasil<sup>®</sup>, Vulcasil<sup>®</sup>, Santocel<sup>®</sup>, Valron-Estersil<sup>®</sup>, Tokusil<sup>®</sup> o Nipsil<sup>®</sup>. La sílice de "proceso seco" está comercialmente disponible, entre otros, por ejemplo como Aerosil<sup>®</sup>, Reolosil<sup>®</sup>, Cab-O-Sil<sup>®</sup>, Fransil<sup>®</sup> o ArcSilica<sup>®</sup>. Entre otras cosas, se puede usar una solución amoniacal de sílice coloidal de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, no se añade ningún aglutinante ni precursor de aglutinante al micropolvo que contiene ZnTiMWW cuando la suspensión se prepara de acuerdo con (i). De este modo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el micropolvo que se somete a secado por pulverización de acuerdo con (ii) no contiene un aglutinante o un precursor de un aglutinante.

Si se desea, se puede añadir al menos un agente formador de poros cuando se prepara la suspensión según (i). Los agentes formadores de poros que se pueden usar son todos los compuestos que, con respecto al micropolvo producido, proporcionan preferiblemente las características específicas de los poros del micropolvo como se ha definido anteriormente en este documento. Los agentes formadores de poros que se pueden usar son preferiblemente polímeros que son dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o en mezclas de disolventes acuosos. Tales polímeros pueden ser compuestos vinílicos poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, 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, metilcelulosa, o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados pueden ser, por ejemplo, pulpa o grafito. Si se desea, con respecto a las características de los poros a conseguir, se puede usar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. Los agentes formadores de poro pueden ser eliminados por calcinación de acuerdo con (iii) para dar el micropolvo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, no se añade ningún agente formador de poros al micropolvo que contiene ZnTiMWW cuando la suspensión se prepara de acuerdo con (i). De este modo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el micropolvo que se somete a secado por pulverización de acuerdo con (ii) no contiene un agente formador de poros.

En lo que respecta al contenido de la suspensión proporcionada en (i) con respecto a la ZnTiMWW, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, se eligen tales concentraciones que permiten la preparación del micropolvo como se ha discutido anteriormente en este documento. Preferiblemente, la suspensión proporcionada en (i) tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso. Los intervalos preferidos son de 10 a 15% en peso o de 11 a 16% en peso o de 12 a 17% en peso o de 13 a 18% en peso o de 14 a 19% en peso o de 15 a 20% en peso.

Cuando se proporciona la suspensión, el ZnTiMWW puede suspenderse en cualquier líquido o mezcla adecuada de dos o más líquidos. Preferiblemente, el ZnTiMWW se suspende en agua o en una mezcla de agua y al menos otro

líquido adecuado. Lo más preferiblemente, el ZnTiMWW se suspende en agua como único líquido. Por lo tanto, la suspensión proporcionada en (i) es preferiblemente una suspensión acuosa.

5 Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, la suspensión proporcionada en (i) y sometida a secado por pulverización en (ii) consiste esencialmente en el ZnTiMWW proporcionado tal como se ha discutido anteriormente y agua. Preferiblemente, el contenido de la suspensión, proporcionado en (i) y sometido a secado por pulverización en (ii), con respecto tanto al ZnTiMWW como al agua es al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso, con base en el peso total de la suspensión.

El secado por pulverización de acuerdo con (ii)

Según (ii), la suspensión proporcionada en (i) se somete a secado por pulverización.

10 Generalmente, el secado por pulverización es un método directo de secado, por ejemplo, soluciones o suspensiones, alimentando una solución o suspensión líquido-sólido bien dispersada, un atomizador adecuado y subsiguientemente secado instantáneamente en una corriente de gas caliente. De este modo, la pasta fluida o  
 15 suspensión se pasa continuamente sobre boquillas, discos de atomización u otros medios de atomización adecuados (se hace referencia, por ejemplo, a Arthur Lefebvre, "Atomisation and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, ISBN 0-89116-603- 3) y se pulveriza en una cámara de secado que se calienta adecuadamente con al menos un gas caliente. El secado por pulverización se lleva a cabo generalmente de forma continua, ya sea sin o con (modo de aglomeración), devolviendo el sólido al compartimiento de pulverización. El secado por  
 20 pulverización se describe, por ejemplo, en K. Masters, "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical, 1991, ISBN 0-582-06266-7. El atomizador mencionado anteriormente puede ser de varios tipos diferentes. Lo más común es la atomización de las ruedas que utiliza la rotación a alta velocidad de una rueda o un disco para romper la suspensión en gotitas que giran desde la rueda hacia una cámara y se secan por desecación antes de golpear las paredes de la cámara. La atomización también puede realizarse mediante boquillas de un solo componente que dependen de la presión hidrostática para forzar la suspensión a través de una pequeña boquilla. También se utilizan boquillas de varios componentes, tales como boquillas de dos componentes, donde se usa presión de gas para  
 25 forzar la suspensión a través de la boquilla. También es concebible el uso de un rociador rotativo.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente emplear un gas de secado que tenga una temperatura en el intervalo de 100 a 500°C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 450°C, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 400°C, más preferiblemente en el intervalo de 250 a 350°C, más preferiblemente en el intervalo de 275 a 325°C. Como mezclas de gas de secado, 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 prefiere utilizar gases inertes como gas de secado. El nitrógeno técnico es especialmente preferido como gas de secado. La velocidad de flujo del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 400 a 700 kg/h, más preferiblemente de 500 a 600 kg/h, más preferiblemente de 525 a 575 kg/h, tales como 525, 530, 535, 540, 545, 550, 555, 560, 565, 570 o 575 kg/h.

35 De acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente emplear un gas de boquilla que tenga una temperatura en el intervalo de 10 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 75°C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 50°C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 30°C. Como gas de boquilla, aire, aire limpio o mezclas de 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 prefiere utilizar gases inertes como gas de boquilla. El nitrógeno técnico es especialmente preferido como gas de boquilla. El flujo del gas de boquilla está preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 kg/h, más preferiblemente de 15 a 35 kg / h, más preferiblemente de 20 a 25 kg / h.

40 Como boquilla, se prefiere especialmente una boquilla de dos componentes. En particular, dicha boquilla de dos componentes tiene un diámetro en el intervalo de 2 a 6 mm, preferiblemente de 3 a 5 mm, más preferiblemente de 3.5 a 4.5 mm, más preferiblemente de 3.9 a 4.1 mm, más preferiblemente de 4 mm.

Además, se prefiere utilizar una torre de pulverización configurada con un deshumidificador, un filtro y un depurador, preferiblemente en esta secuencia, a través de la cual se pasa el gas de secado junto con la suspensión a pulverizar. De acuerdo con esta realización, la temperatura del gas de secado como se ha descrito anteriormente debe entenderse como la temperatura inicial del gas de secado que se pasa al deshumidificador.

50 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente, en el que (ii) se utiliza un aparato de pulverización, preferiblemente una torre de pulverización para secar por pulverización la suspensión, teniendo dicho aparato al menos una boquilla de pulverización, preferiblemente al menos una boquilla para dos sustancias, más preferiblemente una boquilla para dos sustancias, teniendo dicha boquilla un diámetro en el intervalo de 3.5 a 4.5 mm, preferiblemente de 3.9 a 4.1 mm.

55 Además, la presente invención se refiere a dicho procedimiento, en el que (ii) se utiliza un aparato de pulverización, preferiblemente una torre de pulverización para secar por pulverización la suspensión, funcionando dicho aparato con un gas de boquilla que tiene una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 30°C, y un gas de secado que tiene una temperatura en el intervalo de 250 a 350°C, preferiblemente de 275 a 325°C, siendo

dicho gas de boquilla preferiblemente un gas inerte, Más preferiblemente nitrógeno técnico, y dicho gas de secado preferiblemente es un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico.

5 El micropolvo que se obtiene de (ii) tiene un contenido de humedad residual de preferiblemente como máximo, más preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente de como máximo, más preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente de cómo mucho, más preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente de como máximo, más preferiblemente menos de 2% en peso.

Además, la presente invención se refiere también al micropolvo, obtenible u obtenido por el procedimiento como se ha discutido anteriormente.

La calcinación de acuerdo con (iii)

10 De acuerdo con (iii), el micropolvo obtenida de (ii) se calcina opcionalmente. Según la presente invención, se prefiere someter el micropolvo obtenido de (ii) a calcinación.

15 La calcinación del micropolvo se puede efectuar en cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefiere el aire y/o el aire limpio. Además, la calcinación se lleva a cabo preferiblemente en un horno de mufla, horno giratorio y/o horno de calcinación de cinta, en el que la calcinación se lleva a cabo generalmente durante 0.5 horas o más, por ejemplo durante un tiempo en el intervalo de 0.5 a 12 horas, preferiblemente de 0.5 a 6 horas, más preferiblemente de 1 a 3 horas. Durante la calcinación, es posible mantener las temperaturas constantes o cambiar las temperaturas continuamente o discontinuamente. Si la calcinación se efectúa dos o más veces, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas. Las temperaturas de calcinación están preferiblemente en el intervalo de hasta 700°C, preferiblemente de 400°C a 700°C, más preferiblemente de 500 a 20 700°C, más preferiblemente de 600 a 700°C, más preferiblemente de 625 a 675°C tal como de 625 a 645°C o de 635 a 655°C o de 645 a 665°C o de 655 a 675°C.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente, en el que en (iii), el micropolvo se calcina a una temperatura en el intervalo de 600 a 700°C durante una duración en el intervalo de 0.5 a 6 h.

25 Además, la presente invención se refiere también al micropolvo, obtenible u obtenido por el procedimiento como se ha discutido anteriormente.

30 El micropolvo tal como se ha descrito anteriormente, obtenido preferiblemente a partir del proceso descrito anteriormente, puede usarse como tal para cualquier propósito concebible. Según una realización preferida, el micropolvo se utiliza como un catalizador, preferiblemente como catalizador en reacciones de epoxidación, más preferiblemente como un catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, más preferiblemente como un catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como oxidante, más preferiblemente como un catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

35 Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso del micropolvo como se ha descrito anteriormente, obtenido preferiblemente a partir del proceso descrito anteriormente, como un catalizador, preferiblemente como un catalizador en reacciones de epoxidación, más preferiblemente como un catalizador para preparar óxido de propileno, más preferiblemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

40 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de epoxidación, preferiblemente a un procedimiento para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, más preferiblemente a un procedimiento para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente un procedimiento para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente, procedimiento en el que se emplea como catalizador el micropolvo como se ha descrito anteriormente, obtenido preferiblemente a partir del proceso descrito anteriormente.

45 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el micropolvo como se ha discutido anteriormente, obtenible u obtenido preferiblemente por el procedimiento como se ha discutido anteriormente, se utiliza como un intermedio para la preparación de un catalizador, más preferiblemente como un intermedio para la preparación de un moldeado de catalizador.

50 El moldeado

55 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un moldeado que comprende el micropolvo, tal como se ha descrito anteriormente, obtenible u obtenido preferiblemente a partir del proceso descrito anteriormente. En particular, la presente invención se refiere a un moldeado que comprende un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm como se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN

66133 y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Preferiblemente, el moldeado comprende además al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

5 Además, de forma más general, la presente invención se refiere también a un moldeado que comprende un micropolvo que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Preferiblemente, el moldeado comprende además al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice. De acuerdo con esta realización, el micropolvo al que se hace referencia puede diferir en al menos una característica del micropolvo según la presente invención, por ejemplo en el valor de Dv10 y/o en las características de los poros.

10 Además, aún más generalmente, la presente invención se refiere también a un moldeado que comprende un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Preferiblemente, el moldeado comprende además al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice. De acuerdo con esta realización, el ZnTiMWW puede estar en forma de un micropolvo. A este respecto, el micropolvo puede diferir en al menos una característica del micropolvo de acuerdo con la presente invención, por ejemplo en el valor de Dv10 y/o en las características de los poros. Además, de acuerdo con esta realización, el ZnTiMWW puede estar contenido en el moldeado en una forma diferente de un micropolvo; Por ejemplo, el ZnTiMWW puede estar contenido en el moldeado en forma de material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) como se describe con detalle en la sección "El ZnTiMWW impregnado como tal" el material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) como se describe en las realizaciones 1 a 7 en la sección "El ZnTiMWW impregnado como tal" aquí anteriormente.

25 Preferiblemente, el moldeado de la presente invención comprende, además de los microporos de los mesoporos ZnTiMWW. Se encontró que el moldeado, en particular si se usa como catalizador, es especialmente útil si están presentes mesoporos que pueden actuar como poros de transporte. Preferiblemente, los mesoporos tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 5 a 40 nm, más preferiblemente de 10 a 35 nm, más preferiblemente de 15 a 30 nm, más preferiblemente de 20 a 30 nm, según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.

30 Preferiblemente, el moldeado de la presente invención comprende, además de los mesoporos y además de los microporos del ZnTiMWW, macroporos. Preferiblemente, los macroporos tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 0.04 a 3 micrómetros, más preferiblemente de 0.04 a 2 micrómetros, más preferiblemente de 0.04 a 1 micrómetro, más preferiblemente de 0.04 a 0.5 micrómetros, más preferiblemente de 0.04 a 0.1 micrómetros, según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.

35 Se prefiere además que el moldeado de la presente invención tenga una cristalinidad, determinada por análisis XRD, de al menos 55%, preferiblemente en el intervalo de 55 a 75%, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 75%. Cada valor debe entenderse como una imprecisión de medición de más/menos 10%.

40 Como se mencionó anteriormente, los moldeados de la presente invención contienen preferiblemente un aglutinante, además del ZnTiMWW que está contenido en el moldeado, por ejemplo, como micropolvos. Ejemplos de tales aglomerantes 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 óxidos o óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Los minerales de arcilla y la alúmina producida de forma natural o sintética, tal como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, bohemia o pseudobohemia o trialcoxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglomerantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolina, hectorita, bentonitas, halositas, dickitas, nacritas o anaxitas. Se prefieren especialmente los aglutinantes de sílice.

50 De acuerdo con esta realización preferida, los moldeados pueden contener, con respecto al peso de los moldeados, hasta 95% en peso o hasta 90% en peso o hasta 85% en peso o hasta 80% en peso o hasta 75% en peso o hasta 70% en peso o hasta 65% en peso o hasta 60% en peso o hasta 55% en peso o hasta 50% en peso o hasta 45% en peso o hasta 40% en peso o hasta 35% en peso o hasta 30% en peso o hasta 25% en peso o hasta 20% en peso o hasta 15% en peso o hasta 10% en peso o hasta 5% en peso, de uno o más materiales aglutinantes. Preferiblemente, los moldeados de la presente invención contienen de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 40% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso de aglutinante, lo más preferiblemente un aglutinante de sílice.

55 Aunque generalmente es concebible que los moldeados de la presente invención contengan un compuesto adicional además del ZnTiMWW que está contenido en los moldeados, por ejemplo, como micropolvos que a su vez preferiblemente consiste esencialmente en el ZnTiMWW, y además del aglutinante, preferiblemente el aglutinante de sílice, se prefiere especialmente que los moldeados de la presente invención consistan esencialmente en el ZnTiMWW y en el aglutinante, preferiblemente el aglutinante de sílice. Por lo tanto, la presente invención se refiere

también al moldeado como se ha definido anteriormente, en el que el ZnTiMWW, preferiblemente el micropolvo junto con el aglutinante, preferiblemente el aglutinante de sílice, constituyen al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, al menos el 99.9% en peso del moldeado.

5 Por consiguiente, los moldeados de la presente invención pueden contener, con respecto al peso de los moldeados, hasta 5% en peso o hasta 10% en peso o hasta 15% en peso o hasta 20% en peso o hasta 25% en peso o hasta 30% en peso o hasta 35% en peso o hasta 40% en peso o hasta 45% en peso o hasta 50% en peso o hasta 55% en peso o hasta 60% en peso o hasta 65% en peso o hasta 70% en peso o hasta 75% en peso o hasta 80% en peso o hasta 85% en peso o hasta 90% en peso o hasta 95% en peso de ZnTiMWW, por ejemplo en forma de micropolvos. Preferiblemente, los moldeados de la presente invención contienen de 50 a 90% en peso, preferiblemente de 60 a 10 85% en peso, más preferiblemente de 70 a 80% en peso de ZnTiMWW, por ejemplo en forma de micropolvo.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere también al moldeado como se ha definido anteriormente, conteniendo dicho moldeado de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 40% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso, más preferiblemente un aglutinante de sílice, y de 50 a 90% en peso, preferiblemente de 60 a 85% en peso, más preferiblemente de 70 a 80% en peso de ZnTiMWW, por ejemplo en forma de micropolvo como se ha definido anteriormente.

20 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al moldeado como se ha definido anteriormente, conteniendo dicho moldeado de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 40% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso de aglutinante, más preferiblemente de un aglutinante de sílice, y de 50 a 90% en peso, preferiblemente de 60 a 85% en peso, más preferiblemente de 70 a 80% en peso de ZnTiMWW, preferiblemente en forma de micropolvos como se definió anteriormente, en donde el ZnTiMWW, preferiblemente el micropolvo, con el aglutinante, preferiblemente el aglutinante de sílice, constituyen al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de moldeado.

25 Preferiblemente, los moldeados de la presente invención se utilizan como catalizadores, en particular en reacciones de epoxidación tales como, por ejemplo, para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno. Para tales reacciones catalíticas, se encontró sorprendentemente que la concentración de los grupos silanol tiene una influencia decisiva en las propiedades catalíticas. Sorprendentemente, se encontró que se obtienen excelentes propiedades catalíticas en el caso de que la concentración de los grupos silanol esté en el intervalo de hasta 6%. Mientras que las concentraciones del grupo silanol en el intervalo de más de 3 a 6% representan ya muy buenos catalizadores, se encontró que los catalizadores excepcionalmente buenos tenían concentraciones de grupos silanol 30 en el intervalo de hasta 3%, tales como en el intervalo de 1 a 3% o de 2 a 3%. En cuanto a la determinación específica de la concentración del grupo silanol, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 3.

35 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al moldeado como se ha definido anteriormente, que comprende el ZnTiMWW, preferiblemente el micropolvo como se ha definido anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad del 30 al 20% en peso, el micropolvo junto con el aglutinante de sílice constituyendo al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99.9 del moldeado, en el que el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo 6%, preferiblemente como máximo 3%, según se determina según MAS RMN <sup>29</sup>Si.

40 En cuanto a la geometría de los moldeados de la presente invención, no existen restricciones específicas. En particular, la geometría respectiva puede elegirse dependiendo de las necesidades específicas del uso específico de los moldeados. En el caso de que los moldeados se usen como catalizadores, son posibles geometrías tales como hebras, que tienen por ejemplo rectangulares, hexagonales triangulares, cuadrados, ovalados o circulares, estrellas, pastillas, esferas, cilindros huecos y similares. Una de las geometrías preferidas de los moldeados de la presente invención es una hebra que tiene sección transversal circular. Tales geometrías se prefieren si los moldeados de la presente invención se emplean, por ejemplo, como catalizadores de lecho fijo, lo más preferiblemente en reacciones 45 de tipo continuo. El diámetro de estas hebras que tienen una sección transversal circular que puede prepararse, por ejemplo, a través de procesos de extrusión, está preferiblemente en un intervalo de 1 a 4 mm, más preferiblemente de 1 a 3 mm, más preferiblemente de 1 a 2 mm, más preferiblemente de 1.5 a 2 mm, más preferiblemente de 1.5 a 1.7 mm.

50 Para los moldeados de la presente invención, en particular si se usan como catalizadores tales como catalizadores de lecho fijo, lo más preferiblemente en reacciones de tipo continuo, generalmente es necesario que los moldeados tengan una resistencia mecánica superior con el fin de permitir un uso a largo plazo en el reactor. Sorprendentemente, se encontró que los moldeados de la presente invención, preferiblemente en forma de hebras que tienen sección transversal circular y un diámetro de 1.5 a 1.7 mm, exhiben excelentes propiedades mecánicas. Aunque se encontró que tales hebras de acuerdo con la presente invención tienen una resistencia al aplastamiento 55 de al menos 5 N y, por tanto, generalmente buenas propiedades mecánicas, las hebras especialmente preferidas de la presente invención exhiben una resistencia al aplastamiento de hasta 20 N, tal como de 10 a 20 N, en particular de 11 a 20 N.

Por lo tanto, la presente invención se refiere también a que el moldeado descrito anteriormente es una hebra con sección transversal circular de un diámetro en el intervalo de 1.5 a 1.7 mm y que tiene una resistencia al

aplastamiento de al menos 5 N, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferiblemente en el intervalo de 11 a 20 N, determinándose la resistencia al aplastamiento mediante la máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en la descripción. En cuanto a la determinación específica de la resistencia al aplastamiento, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 2.

5 Además, se encontró en el contexto de la presente invención que se prefieren moldeados, en particular si se utilizan como catalizadores, que contienen ZnTiMWW, preferiblemente en forma de micropolvos y que están esencialmente libres de metales nobles. Por lo tanto, de acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, el moldeado comprende, con base en el peso total del moldeado y calculado como elemento, menos de 0.001% en peso, preferiblemente menos de 0.0001% en peso de un metal noble, preferiblemente seleccionado del grupo constituido por oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de ellos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de ellos.

#### 1. Procedimiento para la preparación del moldeado

15 Generalmente, no existen restricciones específicas relativas a un procedimiento concebible para la preparación de los moldeados de la presente invención, siempre que se puedan obtener las características anteriormente definidas. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ZnTiMWW comprendido en el moldeado está presente en forma de un micropolvo, preferiblemente en forma del micropolvo como se ha definido anteriormente.

Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento, en particular a un procedimiento para la preparación de moldeado, comprendiendo el proceso

20 (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

(ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

(iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii),

(iv) conformar el micropolvo obtenido en (ii) o (iii) para obtener un moldeado;

(v) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en (iv).

25 Más preferiblemente, el micropolvo obtenido de (ii), preferiblemente de (iii), es el micropolvo como se ha definido anteriormente. De acuerdo con esta realización, la presente invención se refiere a un procedimiento, en particular a un procedimiento para la preparación de moldeado, comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

30 (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

(iii) calcinación del micropolvo obtenido en (ii) para obtener un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor de  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 2 A 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW)

35 (iv) conformar el micropolvo obtenido en (iii) para obtener un moldeado;

(v) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en (iv).

40 La conformación de acuerdo con (iv) se puede realizar de acuerdo con cualquier forma imaginable siempre que se obtiene un moldeado que comprende el micropolvo como se indica, preferiblemente el moldeado que tiene características definidas anteriormente. Preferiblemente, en una primera etapa (aa), se prepara una masa formable a partir del micropolvo, y en una etapa subsiguiente (bb), la masa formable se procesa adicionalmente a un moldeado con la geometría deseada.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que la conformación de acuerdo con (iv) comprende

45 (aa) mezclar el micropolvo con un aglutinante o un precursor de aglutinante, para obtener una mezcla;

(bb) conformar la mezcla obtenida en (aa) para obtener el moldeado.

Según (aa), el micropolvo se mezcla con un aglutinante o un precursor de aglutinante para obtener una mezcla. Ejemplos de tales aglomerantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  o  $MgO$  o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos o óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Los minerales de arcilla y la alúmina natural o sintética, tal como, por ejemplo, alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi o

50

theta-álumina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o triaalcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de  $Al_2O_3$ . Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglomerantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolina, hectorita, bentonitas, halositas, dickitas, nacritas o anaxitas. Se prefieren especialmente los aglutinantes de sílice.

Estos aglutinantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, bien durante el pulverizado y/o la posterior calcinación formen el aglutinante deseado. Ejemplos de tales precursores de aglutinantes son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxitanatos, tetraalcoxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxietanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxitanato o al menos un tetraalcoxizirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxizirconato o al menos un tetraalcoxitanato y al menos un tetraalcoxizirconato. En el contexto de la presente invención, se pueden preferir los aglutinantes que comprenden total o parcialmente  $SiO_2$ , o que son un precursor de  $SiO_2$ , a partir del cual se forma  $SiO_2$ . En este contexto, tanto la sílice coloidal como la denominada sílice de "procedimiento en húmedo" y la denominada sílice de "proceso seco" pueden ser utilizadas. De manera especialmente preferente, esta sílice es sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice por ejemplo en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500  $m^2/g$ . La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está comercialmente disponible, entre otros, por ejemplo como Ludox<sup>®</sup>, Syton<sup>®</sup>, Nalco<sup>®</sup> o Snowtex<sup>®</sup>. La sílice "proceso húmedo" está comercialmente disponible, entre otros, por ejemplo como Hi-Sil<sup>®</sup>, Ultrasil<sup>®</sup>, Vulcasil<sup>®</sup>, Santocel<sup>®</sup>, Valron-Estersil<sup>®</sup>, Tokusil<sup>®</sup> o Nipsil<sup>®</sup>. La sílice de "proceso seco" está comercialmente disponible, entre otros, por ejemplo como Aerosil<sup>®</sup>, Reolosil<sup>®</sup>, Cab-O-Sil<sup>®</sup>, Fransil<sup>®</sup> o ArcSilica<sup>®</sup>. Entre otras cosas, en la presente invención se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal.

Los precursores de aglutinante o aglutinante especialmente preferidos son aglutinantes de sílice o precursores de aglutinante de sílice.

En cuanto a la relación de la cantidad de micropolvo con respecto a la cantidad de sílice contenida o resultante del aglutinante de sílice empleado en (aa), generalmente se puede elegir libremente. Sin embargo, se encontró que una relación específica en peso de micropolvos con respecto a sílice contenida en el aglutinante de sílice (precursor) o resultante del mismo, permite preparar mezclas especialmente ventajosas. Generalmente, la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo en relación con la sílica contenida en el aglutinante de sílice o que resulta del mismo está en el intervalo de 1:1 a 1:9, preferiblemente de 2:3 a 1.51:8.5, más preferiblemente de 3:7 a 1:4.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento definido anteriormente en el que (aa) comprende

(aa) mezclar el micropolvo con un aglutinante de sílice o un precursor de aglutinante de sílice, en donde la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo en relación con la sílice contenida en o resultante del aglutinante de sílice está en el intervalo de 3:7 a 1:4 para obtener una mezcla.

En la etapa (aa), se prefiere además añadir al menos un agente de adhesión para proporcionar una procesabilidad mejorada de la mezcla en (bb). Los agentes de adhesión preferidos son, entre otros, polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como, por ejemplo, carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa, y almidón, tal como por ejemplo almidón de patata, yeso, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. El uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tales como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agente de adhesión pueden mencionarse. Preferiblemente, se utilizan como agentes de adhesión carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, el al menos un agente de adhesión se elimina por secado y/o calcinación, como se describe adicionalmente a continuación.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso definido anteriormente en el que en (aa) se añade un carbohidrato y/o un agua como agente de adhesión.

Preferiblemente, la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo en relación con la suma del peso de los agentes de adhesión, preferiblemente agua y/o carbohidrato, está en el intervalo de 1:1 a 1:4, preferiblemente de 3:4 a 1:3. Si se emplea una combinación de agua y un carbohidrato como agente de adhesión, la relación en peso preferida de carbohidrato con relación al agua está en el intervalo de 1:20 a 1:30, más preferiblemente de 1:25 a 1:30.

El orden de mezcla de los componentes respectivos de la mezcla de acuerdo con (aa) puede elegirse de acuerdo con las necesidades específicas. Si, por ejemplo, se emplea una combinación del micropolvo, un aglutinante y un agente de adhesión, es posible, en primer lugar, añadir el micropolvo, luego el agente de adhesión y finalmente el

aglutinante e intercambiar la secuencia con respecto al micropolvo, el agente de adhesión y el aglutinante. De acuerdo con una realización preferida, el micropolvo y el carbohidrato se mezclan y el aglutinante o precursor de aglutinante se añade antes de que se añada el agua.

5 Sorprendentemente, se encontró que la procesabilidad de la mezcla obtenida de la mezcla según (aa) se puede optimizar eligiendo adecuadamente la duración del proceso de mezcla. Se obtuvieron mezclas especialmente preferidas si la duración del proceso de mezclado se encontraba entre un valor mínimo y máximo específico, prefiriéndose un intervalo de 15 a 60 min, siendo más preferido un intervalo de 30 a 55 min, siendo especialmente preferido un intervalo de 40 a 50 min.

10 Como ya se ha comentado anteriormente, los moldeados de la presente invención pueden estar conformados en (bb) en todas las geometrías concebibles tales como hebras, por ejemplo, con sección transversal rectangular, triangular hexagonal, cuadrática, oval o circular, estrellas, pastillas, esferas, cilindros huecos, y similares. Una de las geometrías preferidas de los moldeados de la presente invención es una hebra que tiene sección transversal circular. Tales geometrías se prefieren si los moldeados de la presente invención se emplean, por ejemplo, como catalizadores de lecho fijo, lo más preferiblemente en reacciones de tipo continuo. Los diámetros de estas hebras que tienen sección transversal circular están preferiblemente en un intervalo de 1 a 4 mm, más preferiblemente de 1 a 3 mm, más preferiblemente de 1 a 2 mm, más preferiblemente de 1.5 a 2 mm, más preferiblemente de 1.5 a 1.7 mm. Dependiendo de la geometría específica, se elegirá el proceso de conformación según (bb). Si, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se preparan hebras, la conformación de acuerdo con (bb) comprende preferiblemente someter la mezcla obtenida en (aa) a la extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4ª edición, vol. 2, páginas 295 y siguientes, 1972. Además del uso de un extrusor, también se puede usar una prensa de extrusión para la preparación de los moldeados. Si es necesario, el extrusor puede enfriarse adecuadamente durante el proceso de extrusión. De acuerdo con la presente invención, se prefieren los procesos de extrusión en los que por lote, el consumo de energía está en el intervalo de 1 a 10 A, preferiblemente de 1.5 a 6 A, más preferiblemente de 2 a 4 A. Las hebras que salen de la extrusora a través de la cabeza del troquel del extrusor se puede cortar mecánicamente mediante un alambre adecuado o por medio de una corriente de gas discontinua.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que la conformación de acuerdo con (iv) comprende

30 (aa) mezclar el micropolvo con un aglutinante o un precursor de aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice o un precursor de aglutinante de sílice, en el que la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo en relación con la sílice contenida o resultante del aglutinante de sílice está en el intervalo de 3:7 a 1:4 para obtener una mezcla, en la que la duración del proceso de mezclado está preferiblemente en el intervalo de 15 a 60 min;

35 (bb) conformación de la mezcla obtenida en (aa) para obtener el moldeado, preferiblemente dicha conformación consiste en someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión a partir de la cual se obtienen preferiblemente hebras que tienen un diámetro preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0 mm, más preferiblemente de 1.5 a 1.7 mm.

40 Generalmente, es concebible que un agente formador de poros, en particular un agente formador de mesoporos, se emplee adicionalmente en (aa) o se añade a la mezcla obtenida de (aa) antes de (bb). Tales agentes formadores de poros habitualmente empleados son preferiblemente compuestos vinílicos poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Tales agentes formadores de poros se pueden emplear si, por ejemplo, se emplea un micropolvo que contiene ZnTiMWW, que difiere del micropolvo según la presente invención, en particular con respecto a la presencia de los mesoporos, o si ZnTiMWW se emplea en una forma diferente de un micropolvo. Como ya se ha discutido anteriormente, sin embargo, el micropolvo de la presente invención que se usa preferiblemente como material de partida para la preparación del moldeado de la invención presenta los valores Dv10 específicos y las características específicas del mesoporo que permiten un proceso de conformación en el que ninguno de los poros se emplea como compuesto de la mezcla obtenida de (aa) ni como aditivo añadido a la mezcla obtenida de (aa) antes de (bb), ni como aditivo añadido durante el proceso de conformación según (bb).

50 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que en (iv) no se selecciona ningún agente formador de mesoporos del grupo constituido por óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, preferiblemente en donde en (iv) no se añade agente formador de mesoporos.

El moldeado obtenido a partir de la conformación tal como de la extrusión se seca y/o se calcina preferiblemente. No existen restricciones específicas relativas a las condiciones de secado y calcinación siempre que se obtenga un moldeado que presente preferiblemente características definidas anteriormente.

55 El secado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 80 a 160°C, más preferiblemente de 90 a 155°C, más preferiblemente de 100 a 150°C, y preferiblemente durante una duración en el intervalo de desde 6 a 24 h, más preferiblemente de 10 a 20 h. El secado puede efectuarse en cualquier atmósfera de gas adecuada tal como aire, aire limpio, o nitrógeno tal como nitrógeno técnico, en el que se prefieren aire y/o aire limpio.

La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 400 a 650°C, más preferiblemente de 450 a 625°C, más preferiblemente de 500 a 600°C, y preferiblemente durante una duración en el intervalo de 0.25 a 6 h, más preferiblemente de 0.5 a 2 h. La calcinación puede efectuarse en cualquier atmósfera de gas adecuada tal como aire, aire limpio, o nitrógeno tal como nitrógeno técnico, en el que se prefieren aire y/o aire limpio.

- 5 Preferiblemente, se obtienen moldeados a partir de secado y calcinación que ya presentan muy buenas características, en particular si se usan como catalizadores como se ha descrito anteriormente. En particular, los moldeados obtenidos de acuerdo con el procedimiento anteriormente definido comprenden preferiblemente el ZnTiMWW, preferiblemente el micropolvo como se ha definido anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad de 30 a 20% en peso, el micropolvo junto con el aglomerante de sílice constituyendo al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99.9 del moldeado, en el que el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si en el intervalo de más de 3 a 6% según se determina de acuerdo con MAS RMN <sup>29</sup>Si. Además, los moldeados obtenidos de acuerdo con el procedimiento anteriormente definido están preferiblemente en forma de hebras que tienen sección transversal circular y un diámetro de 1.5 a 1.7 mm y tienen una resistencia al aplastamiento de al menos 5 N, preferiblemente en el intervalo de 5 a 10 N.

Además, la presente invención se refiere a un moldeado, obtenible u obtenido mediante El proceso definido anteriormente, que comprende las etapas (iv) y preferiblemente (v), preferiblemente (i), (ii), (iii), (iv) y preferiblemente (v).

Postratamiento con agua

- 20 Otro aspecto importante de la presente invención es el hecho de que se ha encontrado sorprendentemente que mediante un postratamiento adecuado del moldeado que contiene el ZnTiMWW, las características de los moldeados tales como la concentración de grupos silanol y la resistencia al aplastamiento que son decisivas en particular en el caso de que los moldeados se empleen como catalizador, preferiblemente en reacciones de epoxidación tales como la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, todavía se puede mejorar notablemente.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento definido anteriormente, que comprende además

(vi) someter el moldeado obtenido en (iv) o (v), preferiblemente en (v), a un tratamiento de agua;

(vii) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua.

- 30 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un moldeado, comprendiendo dicho procedimiento

(i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

(ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

- 35 (iii) calcinar el micropolvo obtenido en (ii) para obtener un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor de Dv10 de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

(iv) conformar el micropolvo obtenido en (iii) para obtener un moldeado;

- 40 (v) preferiblemente secar y calcinar el moldeado obtenido en (iv);

(vi) someter el moldeado obtenido en (iv) o (v), preferiblemente en (v), a un tratamiento de agua;

(vii) preferiblemente secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua.

- 45 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho tratamiento de agua según (vi) comprende tratar el moldeado con agua líquida a una presión superior a la presión ambiente. Más preferiblemente, el tratamiento de agua se lleva a cabo a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, preferiblemente en el intervalo de 100 a 200°C, más preferiblemente de 125 a 175°C, más preferiblemente de 130 a 160°C, más preferiblemente de 135 a 155°C más Preferiblemente de 140 a 150°C. Además, preferiblemente, el tratamiento de agua se lleva a estas temperaturas bajo presión autógena. Todavía más preferiblemente, el tratamiento de agua del moldeado se lleva a cabo en un autoclave. Estas temperaturas se entienden como las temperaturas en el recipiente donde se lleva el tratamiento de agua, por ejemplo en el autoclave.

- 50 Con respecto a la duración, se prefiere llevar a cabo el tratamiento de agua durante un tiempo en el intervalo de 1 a 48 h, más preferiblemente de 2 a 24 h, más preferiblemente de 3 a 18 h, más preferiblemente de 4 a 16 h, más

preferiblemente de 5 a 12 h, más preferiblemente de 6 a 10 h. Se encontró sorprendentemente que duraciones tan bajas como de 6 a 10 h eran suficientes para aumentar la calidad de los moldeados en gran medida.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que en (vi), el tratamiento con agua comprende tratar el moldeado con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200°C, preferiblemente de 125 a 175°C, más Preferiblemente de 140 a 150°C durante un período de 2 a 24 horas, preferiblemente de 6 a 10 horas.

10 El tiempo en el que el agua y el moldeado se calientan a las temperaturas preferidas definidas anteriormente no está generalmente sujeto a restricciones específicas. Preferiblemente, la rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura preferida está en el intervalo de 0.25 a 6 h, preferiblemente de 0.5 a 3 h, más preferiblemente de 1 a 2 h. Después del tratamiento con agua, la suspensión obtenida del tratamiento de agua se enfría adecuadamente, preferiblemente dentro de 0.25 a 6 h, más preferiblemente de 0.5 a 4 h, más preferiblemente de 1 a 3 h.

15 Generalmente, no existen restricciones específicas con respecto a la cantidad de agua utilizada para el tratamiento de agua del moldeado. Sin embargo, se encontró que la relación en peso de los moldeados con respecto al agua utilizada para el tratamiento de agua está preferiblemente en el intervalo de 0.001:1 a 1:1, más preferiblemente de 0.005:1 a 0.5:1, más preferiblemente de 0.01:1 a 0.1:1. Aún más preferiblemente, la relación en peso de los moldeados con respecto al agua utilizada para el tratamiento de agua está en el intervalo de 0.02:1 a 0.08:1, más preferiblemente de 0.03: 1 a 0.07:1, más preferiblemente de 0.04:1 a 0.06:1.

20 Con respecto al orden de mezcla, no existen restricciones específicas. Es concebible cargar los moldeados en el recipiente, por ejemplo el autoclave, utilizado para el tratamiento de agua, y posteriormente cargar el agua en el recipiente. Preferiblemente, el agua se carga al menos parcialmente en el recipiente, y posteriormente, los moldeados se cargan en el recipiente.

25 Aunque puede ser generalmente concebible que, además del moldeado y del agua, se puedan añadir otros compuestos para el tratamiento de agua, se prefiere especialmente que no se emplee dicho compuesto adicional para el tratamiento de agua de la invención. Así, la suspensión del moldeado y el agua de acuerdo con (vi) consiste esencialmente en los moldeados y el agua. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la suspensión de acuerdo con (vi) moldeado y el agua utilizada para el tratamiento del agua.

30 De acuerdo con la presente invención, puede ser concebible someter adicionalmente el moldeado a por lo menos una etapa de vaporización, tal como al vaporizado usando vapor de agua, antes o después de (vi). Sin embargo, se prefiere especialmente evitar dicha etapa de vaporización durante el proceso de la presente invención. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento más completo, en el que el moldeado no está sometido a vaporización. Así, Preferiblemente, el moldeado de la presente invención no se somete a vaporización antes, durante o después de (vi).

35 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que (vi), el tratamiento con agua consiste en tratar el moldeado con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 140 a 150°C durante un período de 6 a 10 h, en el que, en el autoclave, la relación en peso del moldeado con relación al agua está en el intervalo de 0.04 a 0.06, y en el que durante el tratamiento con agua, la suspensión del moldeado en el agua no se agita.

Preferiblemente, el moldeado obtenido del tratamiento con agua se seca y/o se calcina, más preferiblemente se seca y se calcina de acuerdo con (vii). No existen restricciones específicas relativas a las condiciones de secado y calcinación siempre que se obtenga un moldeado que presente preferiblemente características especialmente preferidas anteriormente definidas.

45 El secado de acuerdo con (vii) se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 80 a 160°C, más preferiblemente de 90 a 155°C, más preferiblemente de 100 a 150°C, y preferiblemente durante una duración en el intervalo de 6 a 24 h, más preferiblemente de 10 a 20 h. El secado se puede efectuar en cualquier atmósfera de gas adecuada, en la que se prefieren aire y/o aire limpio.

50 La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 300 a 600°C, más preferiblemente de 350 a 550°C, más preferiblemente de 400 a 500°C, y preferiblemente durante una duración en el intervalo de entre 0.25 a 6 h, más preferiblemente de 1 a 3 h. La calcinación puede efectuarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, tal como aire, aire limpio o nitrógeno tal como nitrógeno técnico, en el que se prefieren aire y/o aire limpio.

55 El tiempo en el que el moldeado se calienta a las temperaturas preferidas definidas anteriormente no está generalmente sujeto a restricciones específicas. Preferiblemente, la rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura preferida está en el intervalo de 0.25 a 10 h, preferiblemente de 1 a 8 h, más preferiblemente de 3 a 6 h. Después de la calcinación, el moldeado se enfría adecuadamente.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento definido anteriormente, en el que (vii), el moldeado tratado con agua se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C durante una duración en el intervalo de 10 a 20 h y se calcinan a una temperatura en el intervalo de 400 a 500°C durante una duración en el intervalo de 1 a 3 h.

- 5 Sorprendentemente, se encontró que el tratamiento de agua discutido anteriormente tiene una influencia significativa sobre las características de los moldeados, en particular las características de los moldeados si se usan como catalizadores como se ha descrito anteriormente. En particular, los moldeados obtenidos de acuerdo con el procedimiento anteriormente definido comprenden preferiblemente el ZnTiMWW, preferiblemente el micropolvo como se ha definido anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad de 30 a 20% en peso, el micropolvo junto con el aglutinante de sílice constituyendo al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99.9% en peso del moldeado, en el que el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de al más 3%, preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 3%, más preferiblemente de 1 a 3%, según se determina de acuerdo con <sup>29</sup>Si MAS RMN. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 3.
- 10
- 15 Además, los moldeados obtenidos de acuerdo con el proceso definido anteriormente están preferiblemente en forma de hebras que tienen sección transversal circular y un diámetro de 1.5 a 1.7 mm tienen preferiblemente una resistencia al aplastamiento en el intervalo de más de 10 N, más preferiblemente de más de 10 a 20 N, más preferiblemente de 11 a 20 N, más preferiblemente de 12 a 20 N. Como referencia a la respectiva medición, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 2.
- 20 Además, se encontró que el uso del tratamiento de agua de la invención tiene un efecto sobre el moldeado relacionado con las estructuras Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup>. Como se describe en el Ejemplo de Referencia 4, los experimentos de RMN de estado sólido <sup>29</sup>Si realizados para el material de los moldeados de la presente invención mostraron que la intensidad de las señales atribuidas a las estructuras Q<sup>3</sup> (ya las estructuras Q<sup>4</sup> influenciadas por las estructuras Q<sup>3</sup>) a las intensidades de las señales atribuidas a las estructuras Q<sup>4</sup> disminuyó si el moldeado no tratado con agua de la presente invención se somete al tratamiento de agua de la invención. Específicamente, después del tratamiento de agua de la invención, se observó una disminución de la intensidad de la señal en el lado izquierdo del espectro de RMN de estado sólido <sup>29</sup>Si, una región que incluye estructuras de silanol Q<sup>3</sup>. De acuerdo con ejemplos especialmente preferidos, este lado izquierdo del espectro está en o por encima de aproximadamente -104 ppm. Además, se observó un aumento de las señales en el lado derecho del espectro, que comprende exclusivamente estructuras Q<sup>4</sup>. De acuerdo con ejemplos especialmente preferidos, este lado derecho del espectro está por debajo de aproximadamente -110 ppm. Tal disminución de la relación de intensidad de las señales atribuidas a estructuras de silanol que incluyen estructuras Q<sup>3</sup> con respecto a que las señales atribuidas a estructuras de silanol atribuidas a estructuras Q<sup>4</sup> indican que el tratamiento de agua de la invención tiene una influencia significativa sobre la estructura de estructura zeolítica, que el cambio proporciona, como se muestra en los ejemplos de la invención, para un moldeado que tenga mejores propiedades catalíticas, en particular en el caso de que el moldeado se utilice como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 4.
- 25
- 30
- 35

40 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al moldeado como se ha descrito anteriormente, teniendo el espectro de <sup>29</sup>Si-RMN de dicho moldeado seis picos en la siguiente posición

Pico 1 a -98 +/- x ppm

Pico 2 a -104 +/- x ppm

Pico 3 a -110 +/- x ppm

Pico 4 a -113 +/- x ppm

45 Pico 5 a -115 +/- x ppm

Pico 6 a -118 +/- x ppm

con x en cualquiera de los picos de 1.5, preferiblemente 1.0, más preferiblemente 0.5,

donde Q que es definida como

$$Q = 100 * \{ [a_1+a_2] / [a_4+a_5+a_6] \} / a_3$$

50 es como máximo de 1.6, preferiblemente como máximo 1.4 y más preferiblemente como máximo 1.3, siendo [a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub>] la suma de las áreas de pico de los picos 1 y 2, y siendo [a<sub>4</sub>+a<sub>5</sub>+a<sub>6</sub>] la suma de las áreas de pico de los picos 4, 5 y 6 y siendo a<sub>3</sub> el área de pico del pico 3.

La presente invención se refiere también al moldeado como se ha descrito anteriormente, teniendo el espectro de

<sup>29</sup>Si-RMN de dicho moldeado seis picos en las siguientes posiciones

Pico 1 a -98 +/- x ppm

Pico 2 a -104 +/- x ppm

Pico 3 a -110 +/- x ppm

5 Pico 4 a -113 +/- x ppm

Pico 5 a -115 +/- x ppm

Pico 6 a -118 +/- x ppm

con x en cualquiera de los picos de 1.5, preferiblemente 1.0, más preferiblemente 0.5,

donde Q que se define como

$$10 \quad Q = 100 * \{ [a_1+a_2] / [a_4+a_5+a_6] \} / a_3$$

es como máximo 2.5, preferiblemente como máximo 1.6, preferiblemente como máximo 1.4, siendo  $[a_1+a_2]$  la suma de las áreas de pico de los picos 1 y 2 y  $[a_4+a_5+a_6]$  la suma de las áreas de pico de los picos 4, 5 y 6 y siendo  $a_3$  el área de pico del pico 3.

15 Además, se encontró que usando el tratamiento de agua de la invención, se puede aumentar la hidrofobicidad del moldeado. Tal aumento de la hidrofobicidad y el cambio respectivo de las propiedades químicas del moldeado proporciona indica que el tratamiento de agua de la invención tiene una influencia significativa sobre las propiedades de los cuerpos moldeados de la invención, como se muestra en los ejemplos de la invención, en particular en el caso de que el moldeado se utiliza como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente. El término "hidrofobicidad" tal como se utiliza en este contexto de la presente solicitud se determina de acuerdo con la medición de isotermas de adsorción/desorción de agua. A partir de estas isotermas, se puede determinar la absorción del moldeado dado, y cuanto menor sea la absorción de agua, mayor será la hidrofobicidad. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 6. Generalmente, un moldeado del presente tiene una absorción de agua en el intervalo de hasta 8% en peso, más preferiblemente de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 3 a 8% en peso. Los moldeados más preferidos de acuerdo con la presente invención tienen preferiblemente una captación de agua en el intervalo de 4 a 7% en peso, tal como de 4.5 a 6.5% en peso.

25 Además, se encontró que el tratamiento del agua de la invención tenía una influencia sobre las características del grupo silanol. En particular, en el espectro IR (infrarrojo) de los moldeados de la presente invención, un primer tipo de grupos silanol está representado por una banda en la región de  $(377-3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ , y un segundo tipo de grupos silanol está representada por una banda en la región de  $(3670-3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con la presente invención, se encontró que la relación de intensidad del pico de IR que representa los grupos silanol del primer tipo con relación al pico de IR que representa los grupos silanol del segundo tipo se reduce preferiblemente por el tratamiento de agua de la invención a valores de más 1.5, más preferiblemente de como máximo 1.4. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 5.

30 Además, se encontró que el tratamiento con agua de la invención tenía una influencia sobre las características del grupo silanol. En particular, en el espectro IR (infrarrojo) de los moldeados de la presente invención, un primer tipo de grupos silanol está representado por una banda en la región de  $3746 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ , y un segundo tipo de grupos silanol es representado por una banda en la región de  $3678 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con la presente invención, se encontró que la relación de intensidad del pico de IR que representa los grupos silanol del primer tipo con relación al pico de IR que representa los grupos silanol del segundo tipo se reduce preferiblemente por el tratamiento de agua de la invención a valores de más 1.5, más preferiblemente de como máximo 1.4, más preferiblemente de como máximo 1.3, más preferiblemente de como máximo 1.2. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 5.

45 Tal disminución de la relación de intensidad indica que el tratamiento de agua de la invención tiene una influencia significativa sobre las propiedades químicas de los moldeados de la invención, como se muestra en los ejemplos de la invención, en particular en el caso de que se utilice el moldeado como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

50 Además, la presente invención se refiere a un moldeado, obtenible u obtenido mediante El proceso definido anteriormente, que comprende las etapas (vi) y preferiblemente (vii), más preferiblemente (iv) y preferiblemente (v), (vi) y preferiblemente (vii), preferiblemente (i), (ii), (iii), (iv) y preferiblemente (v), (vi) y preferiblemente (vii).

Generalmente, la presente invención también se refiere al uso de un tratamiento de agua como se ha definido



## ES 2 637 839 T3

- torre de pulverización de temperatura (salida): 157-167°C
- filtro de temperatura (entrada): 150-160°C
- depurador de temperatura (entrada): 40-48°C
- depurador de temperatura (salida): 34-36°C
- 5 filtro de diferencia de presión: 8.3-10.3 mbar
- boquilla:
  - boquilla de la parte superior proveedor Gerig; tamaño 0
  - temperatura del gas de la boquilla: temperatura ambiente
- 10 - presión del gas de la boquilla: 2.5 bar
- modo de operación: nitrógeno recto
- aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla
- configuración: torre de pulverización-filtro-depurador
- flujo de gas: 1.900 kg/h
- 15 material de filtro: Nomex<sup>®</sup> aguja-filtro 20 m<sup>2</sup>
- dosificación mediante bomba de tubo flexible: SP VF 15 (proveedor: Verder)
- La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechó cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.
- 20
- 25 El material secado por pulverización se sometió entonces a calcinación a 650°C durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de boro (B) de 1.9% en peso, un contenido de silicio (Si) de 41% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0.18% en peso.
- 1.2 Preparación de MWW desborado
- A) Desboración
- 30 Sobre la base del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 anterior, se prepararon 4 lotes de zeolita desborada MWW. En cada uno de los 3 primeros lotes, se emplearon 35 kg del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 y 525 kg de agua. En la cuarta carga, se emplearon 32 kg del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 y 480 kg de agua. En total, se emplearon 137 kg del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 y 2025 kg de agua.
- 35 Para cada lote, la cantidad respectiva de agua se hizo pasar a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., la cantidad dada del material secado por pulverización se suspendió en el agua. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100°C en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. A continuación, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura de menos de 50°C.
- 40 El material zeolítico desborado resultante de tipo de estructura MWW se separó de la suspensión por filtración bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtración se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.
- El material zeolítico desborado obtenido en 4 lotes (625.1 kg de torta de filtro secada con nitrógeno en total) tenía un contenido de humedad residual del 79%, según se determinó usando una escala IR (infrarroja) a 160°C.
- 45 b) Secado por pulverización de la torta de filtración secada con nitrógeno

A partir de la torta de filtración seca con nitrógeno que tiene un contenido de humedad residual del 79% obtenido según la sección a) anterior, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

- 5 gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico
- temperatura de secado de gas:
- torre de pulverización de temperatura (entrada): 304°C
  - torre de pulverización de temperatura (salida): 147-150°C
  - filtro de temperatura (entrada): 133-141°C
- 10 - depurador de temperatura (entrada): 106-114°C
- depurador de temperatura (salida): 13-20°C
- filtro de diferencia de presión: 1.3-2.3 mbar
- boquilla:
- 15
- boquilla de la parte superior proveedor Niro, diámetro 4 mm
  - flujo del gas de la boquilla: 23 kg/h
  - presión del gas de la boquilla: 2.5 bar
- modo de operación: nitrógeno recto
- 20 aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla
- configuración: torre de pulverización-filtro-depurador
- flujo de gas: 550 kg/h
- material de filtro: Nomex® aguja-filtro 10 m<sup>2</sup>
- dosificación mediante bomba de tubo flexible: VF 10 (proveedor: Verder)
- 25 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechó cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes).
- 30 El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla y el gas de la boquilla pasó a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura.
- El material de MWW secado por pulverización obtenido tenía un contenido de B de 0.08% en peso, un contenido de Si de 42% en peso y un TOC de 0.23% en peso.
- 1.3 Preparación de TiMWW
- 35 Basándose en el material MWW desborado obtenido de acuerdo con la sección 1.2, se preparó un material zeolítico de tipo estructural MWW que contenía titanio (Ti), denominado en lo sucesivo TiMWW. La síntesis se realizó en dos experimentos, descritos a continuación como a) y b):
- a) Primer experimento
- Materiales de partida:
- agua desionizada: 244.00 kg
  - 40 piperidina: 118.00 kg

## ES 2 637 839 T3

tetrabutyl ortotitanato:	10.90 kg
material zeolítico desborado:	54.16 kg

Se transfirieron 54.16 kg del material zeolítico desborado de tipo de estructura MWW a un primer recipiente A.

- 5 En un segundo recipiente B, se transfirieron 200.00 kg de agua desionizada y se agitaron a 80 r.p.m. Se añadieron 118.00 kg de piperidina bajo agitación, y durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó durante aproximadamente 15°C. Posteriormente, se añadieron 10.90 kg de ortotitanato de tetrabutyl y 20.00 kg de agua desionizada. La agitación se continuó entonces durante 60 minutos.

La mezcla del recipiente B se transfirió a continuación al recipiente A, y se inició la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se rellenaron 24.00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B.

- 10 La mezcla en el recipiente B se agitó a continuación durante 60 minutos a 70 r.p.m. Al comienzo de la agitación, el pH de la mezcla en el recipiente B fue 12.6, como se determinó con un electrodo de pH.

- 15 Después de dicha agitación a 70 r.p.m., la frecuencia se redujo a 50 r.p.m., y la mezcla en el recipiente B se calentó a una temperatura de 170°C en 5 h. A una velocidad de agitación constante de 50 r.p.m., la temperatura de la mezcla en el recipiente B se mantuvo a una temperatura esencialmente constante de 170°C durante 120 h bajo presión autógena. Durante esta cristalización de TiMWW, se observó un aumento de presión de hasta 10.6 bar. Posteriormente, la suspensión obtenida que contenía TiMWW con un pH de 12,6 se enfrió en 5 h.

La suspensión enfriada se sometió a filtración y el licor madre separado se transfirió a la descarga de aguas residuales. La torta de filtración se lavó cuatro veces con agua desionizada bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después la última etapa de lavado, la torta de filtración se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

- 20 A partir de 246 kg de dicha torta de filtración, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico

temperatura de secado de gas:

- 25 - torre de pulverización de temperatura (entrada): 304°C  
 - torre de pulverización de temperatura (salida): 147-152°C

- filtro de temperatura (entrada): 133-144°C

- depurador de temperatura (entrada): 111-123°C

- 30 - depurador de temperatura (salida): 12-18°C

filtro de diferencia de presión: 1.8-2.8 mbar

boquilla:

- boquilla de la parte superior proveedor Niro, diámetro 4 mm

- 35 - flujo del gas de la boquilla: 23 kg/h

- presión del gas de la boquilla: 2.5 bar

modo de operación: nitrógeno recto

aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla

- 40 configuración: torre de pulverización-filtro-depurador

flujo de gas: 550 kg/h

material de filtro: Nomex<sup>®</sup> aguja-filtro 10 m<sup>2</sup>

dosificación mediante bomba de tubo flexible: VF 10 (proveedor: Verder)

5 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechó cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

10 El material de TiMWW secado por pulverización obtenido del primer experimento tenía un contenido de Si de 37% en peso, un contenido de Ti de 2.4% en peso y un TOC de 7.5% en peso.

b) Segundo experimento

El segundo experimento se llevó a cabo de la misma manera que el primer experimento descrito en la sección a) anterior. El material de TiMWW secado por pulverización obtenido del segundo experimento tenía un contenido de Si de 36% en peso, un contenido de Ti de 2.4% en peso, un TOC de 8.0% en peso

15 1.4 Tratamiento ácido de TiMWW

20 Cada uno de los dos materiales de TiMWW secados por pulverización obtenidos en el primer y el segundo experimento descritos en las secciones 1.3 a) y 1.3 b) anteriores se sometió a un tratamiento con ácido como se describe a continuación en las secciones a) y b). En la sección c) a continuación, se describe cómo se seca por pulverización una mezcla de los materiales obtenidos de a) y b). En la sección d) a continuación, se describe cómo se calcina el material secado por pulverización.

a) Tratamiento con ácido del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.3 a)

Materiales de partida:	agua desionizada:	690.0 kg
	Ácido nítrico: (53%):	900.0 kg
	Ti-MWW secado por pulverización 1.3. a):	53.0 kg

25 Se llenaron 670.0 kg de agua desionizada en un recipiente. Se añadieron 900 kg de ácido nítrico y se añadieron 53.0 kg del TiMWW secado por pulverización con agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 min. Posteriormente, se aumentó la velocidad de agitación hasta 70 r.p.m.

En 1 h, la mezcla en el recipiente se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura y bajo presión autógena durante 20 h bajo agitación. La mezcla así obtenida se enfrió después en 2 h a una temperatura de menos de 50°C.

30 La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta de filtración se lavó seis veces con agua desionizada bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta de filtración se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. El agua de lavado después de la sexta etapa de lavado tenía un pH de aproximadamente 2.7. Se obtuvieron 225.8 kg de torta de filtración seca.

b) Tratamiento con ácido del material secado por pulverización obtenido según el punto 1.3 b)

35

Materiales de partida:	agua desionizada:	690.0 kg
	Ácido nítrico: (53%):	900.0 kg
	Ti-MWW secado por pulverización 1.3. b):	55.0 kg

40 El tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.3 b) se llevó a cabo del mismo modo que el tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.3 a) como se describe en la sección 1.4 a). El agua de lavado después de la sexta etapa de lavado tenía un pH de aproximadamente 2.7. Se obtuvieron 206.3 kg de torta de filtro seca.

c) Secado por pulverización de la mezcla de los materiales obtenidos de 1,4 a) y 1,4 b)

45 A partir de 462.1 kg de la mezcla de las tortas de filtración obtenidas a partir de 1,4 a) y 1,4 b), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico

temperatura de secado de gas:

## ES 2 637 839 T3

	- torre de pulverización de temperatura (entrada):	304-305°C
	- torre de pulverización de temperatura (salida):	151°C
	- filtro de temperatura (entrada):	141-143°C
	- depurador de temperatura (entrada):	109-118°C
5	- depurador de temperatura (salida):	14-15°C
	filtro de diferencia de presión:	1.7-3.8 mbar

boquilla:

10	- boquilla de la parte superior	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- flujo del gas de la boquilla:	23 kg/h
	- presión del gas de la boquilla:	2.5 bar
	modo de operación:	nitrógeno recto
	aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
15	configuración:	torre de pulverización-filtro-depurador
	flujo de gas:	550 kg/h
	material de filtro:	Nomex <sup>®</sup> aguja-filtro 10 m <sup>2</sup>
	dosificación mediante bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

20 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

25 El material de TiMWW tratado con ácido secado por pulverización tenía un contenido de Si de 42% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso y un TOC de 1.7% en peso

d) Calcinación del material secado por pulverización obtenido según 1.4. c)

30 El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 650°C en un horno rotatorio durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de Si de 42.5% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso y un contenido de TOC de 0.15% en peso. La superficie de Langmuir se determinó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según la norma DIN 66134 fue de 612 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según la DIN 66134 fue de 442 m<sup>2</sup>/g. El volumen de intrusión total determinado según porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 4.9 ml/g (mililitro/gramo), la superficie de poro total respectiva fue de 104.6 m<sup>2</sup>/g. El grado de cristalización determinado a través de XRD fue de 80%, el tamaño medio de cristalita 31 nm. La XRD del material se muestra en la Figura 1.

### 35 1.5 Impregnación de TiMWW con Zn

El material tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado tal como se obtuvo de acuerdo con 1.4 d) se sometió entonces a una etapa de impregnación.

40	Materiales de partida:	Agua desionizada:	2610.0 kg
		Acetato de zinc dihidratado:	15.93 kg
		Ti-MWW calcinado 1.4. d):	87.0 kg

La impregnación se llevó a cabo en 3 lotes a) a c) como sigue:

a) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 840 kg de agua desionizada y 5.13 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 min. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

5 b) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 840 kg de agua desionizada y 5.13 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

10 c) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 930 kg de agua desionizada y 5.67 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 31 kg del material Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

15 En todos los lotes a) hasta c), la mezcla en el recipiente se calentó a 100°C en 1 h y se mantuvo bajo reflujo durante 4 h a una velocidad de agitación de 70 r.p.m. A continuación, la mezcla se enfrió durante 2 h a una temperatura de menos de 50°C. Para cada lote a) hasta c), la suspensión enfriada se sometió a filtración y el licor madre se transfirió a la descarga de aguas residuales. La torta de filtración se lavó cinco veces con agua desionizada bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta de filtración se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h.

20 Para el lote a), finalmente se obtuvieron 106.5 kg de torta de filtración secada con nitrógeno. Para el lote b), finalmente se obtuvieron 107.0 kg de torta de filtración secada con nitrógeno. Para el lote c), finalmente se obtuvieron 133.6 kg de torta de filtración secada con nitrógeno.

El material de TiMWW impregnado con Zn así secado (ZnTiMWW), para cada lote, tenía un contenido de Si de 42% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso, un contenido de Zn de 1.4% en peso y un TOC De 1.4% en peso.

25 **Ejemplo de referencia 2:** Determinación de la resistencia al aplastamiento de los moldeados de la presente invención

30 La resistencia al aplastamiento a la que se hace referencia en el contexto de la presente invención debe entenderse como determinada a través de una máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1 S, proveedor Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Alemania. En cuanto a los fundamentos de esta máquina y su funcionamiento, se hace referencia al manual de instrucciones "Registro 1: Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine Z2.5/TS1 S", versión 1.5, diciembre de 2001 por Zwick GmbH & Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Alemania. La página de título del manual de instrucciones se muestra en la Figura 9.

35 Con dicha máquina, se somete una hebra dada como la descrita en los Ejemplos 2 y 3, que tiene un diámetro de 1,7 mm, a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que se tritura la hebra. La fuerza a la que la hebra tritura se denomina resistencia a la trituración de la hebra.

40 La máquina está equipada con una mesa horizontal fija en la que está colocada la hebra. Un émbolo que es movable libremente en dirección vertical acciona la hebra contra la mesa fija. El aparato se hizo funcionar con una fuerza preliminar de 0.5 N, una velocidad de cizallamiento con una fuerza preliminar de 10 mm/min y una velocidad de ensayo posterior de 1.6 mm/min. El émbolo movable verticalmente se conecta a una célula de carga para la recogida de fuerza y, durante la medición, se desplaza hacia la plataforma giratoria fija sobre la que se coloca el moldeado (hebra) que se va a investigar, actuando de este modo la hebra contra la mesa. El émbolo se aplicó a los soportes perpendicularmente a su eje longitudinal. El control del experimento se llevó a cabo mediante un ordenador que registró y evaluó los resultados de las mediciones. Los valores obtenidos son el valor medio de las mediciones para 10 hebras en cada caso.

45 **Ejemplo de referencia 3:** Determinación de la concentración de silanol de los moldeados de la presente invención

50 Para la determinación de la concentración de silanol, se realizaron los experimentos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 utilizando rotores de 5.0 mm de  $\text{ZrO}_2$ . Los espectros de MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  se tomaron a 79.5 MHz utilizando un  $1.9 \mu\text{s } \pi/4$  (microsegundo  $\pi/4$ ) pulso con 10 s retardo de reciclaje y 4000 exploraciones. Todos los espectros  $^{29}\text{Si}$  se registraron en las muestras sometidas a rotación a 6 kHz, y los cambios químicos se hacen referenciados a 4,4-dimetil-4-silapentano sulfonato de sodio (DSS).

Para la determinación de la concentración del grupo silanol, se desconvuelve un espectro MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  dado por las formas lineales Gaussianas-Lorentzianas. La concentración de los grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si se obtiene integrando los espectros MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  desconvueltos.

55 **Ejemplo de referencia 4:** Espectro de RMN de estado sólido  $^{29}\text{Si}$  con respecto a las estructuras  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^4$

El efecto del tratamiento de agua de la invención sobre el moldeado relacionado con las estructuras Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> en el material se caracterizó mediante la comparación de los cambios en los espectros de RMN de estado sólido <sup>29</sup>Si en condiciones comparables.

5 Todos los experimentos de RMN de estado sólido <sup>29</sup>Si se realizaron usando un espectrómetro Bruker Advance con frecuencia de Larmor de 300 MHz 1H (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empaquetaron en rotores de ZrO<sub>2</sub> de 7 mm y se midieron en hilatura de ángulo mágico de 5 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa de <sup>29</sup>Si se obtuvieron utilizando una excitación de impulsos (π/2) con anchura de impulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora de <sup>29</sup>Si correspondiente a -65 ppm en el espectro y un retardo de reciclado de exploración de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms bajo 45 kHz de alto poder de desacoplamiento de protones, y se acumuló durante 10 a 17 horas. Los espectros se procesaron utilizando Bruker Topspin con ampliación exponencial de la línea de 30 Hz, enfasado manual y corrección manual de la línea de base en toda la anchura del espectro. Los espectros se referenciaron con el polímero Q8M8 como un estándar secundario externo, ajustando la resonancia del grupo trimetilsililo M a 12.5 ppm.

15 A continuación, los espectros se ajustaron con un conjunto de formas de línea Gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. En relación con los espectros actualmente evaluados, se utilizaron 6 líneas en total, que representaban los cinco picos máximos distinguibles (aproximadamente -118, -115, -113, -110 y -104 ppm) más el hombro claramente visible a -98 ppm (Véase la figura 10 para el moldeado del Ejemplo 2).

20 El ajuste se realizó usando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) pp 70-76). Los picos se fijaron manualmente en los picos máximos visibles o en el hombro. Tanto la posición del pico como el ancho de la línea se dejaron entonces sin restricción, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una cierta posición. El resultado de ajuste fue numéricamente estable, es decir, las distorsiones en la configuración de ajuste inicial como se describió anteriormente condujeron a resultados similares. Las áreas de los picos ajustados se utilizaron adicionalmente normalizadas como se hizo por DMFit.

25 Después del tratamiento de agua de la invención, se observó una disminución de la intensidad de la señal en el lado izquierdo del espectro, una región que incluye estructuras de silanol Q<sup>3</sup> (aquí especialmente: alrededor y por encima de -104 ppm, es decir, "izquierda" de -104 ppm). Además, se observó un aumento de la señal en el lado derecho del espectro (aquí: por debajo de -110 ppm, es decir, "derecha" de -110 ppm), región que comprende exclusivamente estructuras Q<sup>4</sup>.

30 Para la cuantificación de los cambios de espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de los picos "mano izquierda" y "mano derecha", como sigue. Los seis picos descritos en la figura 10 se marcaron con 1, 2, 3, 4, 5 y 6, y la relación Q se calculó con la fórmula  $100 * \{[a_1+a_2]/[a_4+a_5+a_6]\}/A_3$ . En esta fórmula, a<sub>i</sub>, i=1..6 representa el área del pico ajustado al que se atribuyó este número.

#### Ejemplo de Referencia 5: Mediciones FT-IR

35 Las mediciones FT-IR (Infrarrojo con Transformadas de Fourier) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. El moldeado se pulverizó y después se prensó en una pastilla autoportante sin el uso de aditivos. La pastilla se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra se pretrató a alto vacío (10<sup>-5</sup> mbar) durante 3 h a 300°C. Los espectros se recogieron después de enfriar la célula a 50°C. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 800 cm<sup>-1</sup> a una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>. Los espectros obtenidos se representan en un gráfico que tiene sobre el eje x el número de onda (cm<sup>-1</sup>) y sobre el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias, a.u.). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre estos picos, se llevó a cabo una corrección de la línea de base. Se analizaron los cambios en la región de 3000-3900 cm<sup>-1</sup> y para comparar muestras múltiples, como referencia la banda a 1880±5 cm<sup>-1</sup> tal como se tomó.

#### Ejemplo de Referencia 6: Adsorción/Desorción de Agua

45 Las mediciones de isothermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isoterma de etapas. El experimento consistió en una ejecución o una serie de ejecuciones realizadas sobre un material de muestra que se ha colocado en la bandeja de microbalanzas dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentando la muestra a 100°C (rampa de calentamiento de 5°C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N<sub>2</sub>. Después del programa de secado, la temperatura en la célula se redujo a 25°C y se mantuvo isotérmica durante las mediciones. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación máxima de masa 0.01% en peso). La absorción de agua por la muestra se midió como el aumento de peso sobre el de la muestra seca. En primer lugar, se midió una curva de adsorción aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como% en peso de agua en la atmósfera dentro de la célula) a la que se expusieron las muestras y midiendo la absorción de agua por la muestra en equilibrio. La RH se aumentó con un paso de 10% en peso del 5 al 85% y en cada paso el sistema controlaba la HR y controlaba el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio y registrar la absorción de peso. 50 La cantidad total de agua adsorbida por la muestra se tomó después de que la muestra se expusiera al 85% en peso de HR. Durante la medición de la desorción se disminuyó la RH de 85% en peso a 5% en peso con un paso del 10% y se monitorizó y registró el cambio en el peso de la muestra (captación de agua).

**Ejemplo de referencia 7: Prueba PO**

5 En la prueba de PO, los moldeados de la presente invención se ensayan como catalizadores en un miniautoclave por reacción de propeno con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30% en peso) para producir óxido de propileno. En particular, se introdujeron 0.63 g de los moldeados de la invención junto con 79.2 g de acetonitrilo y 12.4 g de propeno a temperatura ambiente y 22.1 g de peróxido de hidrógeno (30% en peso en agua) en un autoclave de acero. Después de un tiempo de reacción de 4 horas a 40°C, la mezcla se enfrió y se despresurizó, y la fase líquida se analizó por cromatografía de gases con respecto a su contenido de óxido de propileno.

El contenido de óxido de propileno de la fase líquida (en% en peso) es el resultado del ensayo de PO.

**Ejemplo de referencia 8: Determinación de valores de Dv10, Dv50 y Dv90**

## 10 1. Preparación de la muestra

Se suspenden 1.0 g del micropolvo en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 min.

## 2. Aparatos y parámetros respectivos utilizados

- Mastersizer S lecho largo versión 2.15, ser. No. 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania

15 - Anchura focal: 300RF mm

- longitud de la viga: 10.00 mm

- módulo: MS17

- sombreado: 16.9%

- modelo de dispersión: 3\$\$D

20 - modelo de análisis: polidisperso

- corrección: ninguno

**Ejemplo de referencia 9: Determinación de la resistencia a la filtración de una suspensión y de la resistencia al lavado de una torta de filtración**

La resistencia de filtración R(F) de una suspensión dada se determinó de acuerdo con la fórmula:

$$25 \quad R(F) = [2 * t(\text{final}) * A * \text{delta } p] / [V(F, \text{final}) * H(\text{final})]$$

donde

t (final) = punto final de la filtración (en s) (tiempo después del inicio de la filtración cuando el nivel del líquido en el dispositivo de filtración tiene la misma altura que la torta del filtro)

A = área del filtro (en m<sup>2</sup>)

30 delta p = presión de filtración (en Pa) (diferencia de presión sobre la torta de filtro)

V(F, final) = volumen del filtrado en t (extremo) (en m<sup>3</sup>)

H (extremo) = altura de la torta del filtro en t (extremo) (en m)

La resistencia de lavado R(W) de una torta de filtro dada se determinó de acuerdo con la fórmula:

$$R(W) = [t(\text{final}) * A * \text{delta } p] / [V(F, \text{final}) * H(\text{final})]$$

35 donde

t (extremo) = punto final del lavado (en s) (tiempo después del inicio del lavado cuando el nivel de fluido del agente de lavado en el dispositivo de filtración tiene la misma altura que la torta de filtro)

A = área del filtro (en m<sup>2</sup>)

- delta p = presión de filtración (en Pa) (diferencia de presión sobre la torta del filtro)
- V(F, final) = volumen del filtrado en t (extremo) (en m<sup>3</sup>)
- H (extremo) = altura de la torta del filtro en t (extremo) (en m)

**Ejemplo de Referencia 10:** Determinación de la cristalinidad a través de XRD

5 El tamaño de partícula y la cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinaron por análisis de XRD. Los datos se recogieron utilizando un difractómetro Bragg-Brentano estándar con una fuente de rayos X de Cu y un detector de puntos de dispersión de energía. Se exploró el intervalo angular de 2° a 70° (2 theta) con un escalón de 0.02°, mientras que la ranura de divergencia variable se ajustó a una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm. Los datos se analizaron a continuación utilizando el software TOPAS V4, en el que los picos de difracción agudos se modelaron usando un ajuste de Pawley que contenía una célula unitaria con los siguientes parámetros de partida: a = 14.4 Angstrom y c = 25.2 Angstrom en el grupo espacial P6/mmm. Estos fueron refinados para ajustarse a los datos. Los picos independientes se insertaron en las posiciones siguientes. 8.4°, 22.4°, 28.2° y 43°. Estos se usaron para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina a la intensidad total dispersada. Se incluyeron en el modelo también un fondo lineal, Lorentz y correcciones de polarización, parámetros de red, grupo espacial y tamaño de cristalita.

**Ejemplo 1** Preparación de un micropolvo

20 A partir de 347.1 kg de la mezcla de las tortas de filtración obtenidas del Ejemplo de Referencia 1.5, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

- aparatos utilizados: torre de pulverización con una boquilla
- modo de funcionamiento: nitrógeno recto
- configuración: deshumidificador - filtro - depurador
- dosificación: bomba de tubo flexible VF 10 (proveedor: Verder)
- 25 boquilla con un diámetro de 4 mm (proveedor: Niro)
- Material del filtro: Nomex® aguja-filtro 10 m<sup>2</sup>

Tiempo de ejecución/h		0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
Rata de flujo gas/(kg/h)		550	550	550	550	550
Temperatura de secado de gas/°C	Torre de pulverización (entrada)	305	305	305	305	305
	Torre de pulverización (salida)	151	151	151	151	151
	Filtro (entrada.)	140	137	130	127	126
	Depurador (entrada)	110	110	110	108	105
	Depuradora (salida)	14	14	15	15	15
Presión diferencial/mbar	Torre de pulverización	3.1	3	3	2.8	2.9
	Filtro	1.7	1.7	1.8	1.8	2.1
	Depurador	3.8	4.1	4.2	4.2	4.2
Presión/mbar	torre de pulverización	-103	-1.2	-0.9	-0.9	-1.1

Gas de boquilla	Flujo kg/h	23	23	23	23	23
	Temperatura/°C	r.t. *)				
	Presión/bar	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Producto secado por pulverización	Temperatura/°C	r.t. *)				
*) temperatura ambiente						

- 5 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.
- 10 El material secado por aspersión así obtenido tenía un contenido de Zn de 1.4% en peso, un contenido de Ti de 1.7% en peso, un contenido de Si de 40% en peso y un contenido de TOC de 0.27% en peso.
- El producto secado por pulverización se sometió entonces a calcinación durante 2 h a 650°C bajo aire en un horno rotatorio, produciendo 76.3 kg de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado.
- Caracterización del micropolvo calcinado secado por pulverización:
- 15 El material secado por aspersión calcinado así obtenido tenía un contenido de Zn de 1.4% en peso, un contenido de Ti de 1.7% en peso, un contenido de Si de 42% en peso y un contenido de C de 0.14% en peso.
- La densidad aparente del ZnTiMWW secado por pulverización calcinado fue de 90 g/l (gramos/litro).
- Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 27.2 nm según se determinó por porosimetría de Hg según DIN 66133.
- 20 Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 95.6 nm determinado por porosimetría de Hg según DIN 66133.
- Los microporos del ZnTiMWW contenida en el micropolvo tenían un diámetro medio de poro de 1.13 nm, determinado por adsorción de nitrógeno según DIN 66134 (método de Horward-Kawazoe).
- 25 El valor de  $Dv_{10}$  de las partículas del micropolvo según se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 8 fue de 5.18 micrómetros. El valor de  $Dv_{50}$  de las partículas del micropolvo según se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 8 fue de 24.8 micrómetros. El valor de  $Dv_{90}$  de las partículas del micropolvo según se determinó según el Ejemplo de Referencia 8 fue de 93.53 micrómetros. El resultado respectivo se ilustra adicionalmente en la Fig. 12.
- 30 El grado de cristalización determinado a través de XRD fue 86% +/-10%, el tamaño medio de cristalita 38.5 nm +/-10%. La XRD del material se muestra en la figura 2. Se encontró que la fase cristalina exhibe una estructura MWW pura. No se pueden detectar otras fases cristalinas de titania tales como anatasa, rutilo o brookita, o silicato de zinc cristalino ( $Zn_2SiO_4$ ) tal como willemita.
- 35 Las imágenes SEM de una muestra representativa del material secado por pulverización calcinado se muestran en las figuras 5-8. Las figuras 5 y 6, en particular, dan una visión general de los tamaños de partícula y la distribución de tamaños respectivos del micropolvo de la presente invención. La figura 7 ilustra bien el hecho de que las partículas del micropolvo de la invención son altamente porosas, mientras que la figura 8 muestra claramente la subestructura de plaquetas de una partícula de micropolvo típica de acuerdo con la presente invención, en la que las plaquetas son típicas de un material zeolítico que tiene estructura MWW.
- Otras características:
- 40 La superficie de Langmuir se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 586  $m^2/g$ , la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66134 fue de 423  $m^2/g$ . El volumen de intrusión total determinado según porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 4.3 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva de 80.7  $m^2/g$ .

**Ejemplo 2:** Preparación de un moldeado

Partiendo del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido en el Ejemplo 1, se preparó un moldeado, se secó y se calcinó. De este modo, se prepararon 22 lotes, partiendo cada uno de 3.4 kg del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización obtenido en el Ejemplo 1, 0.220 kg de Walocel™ (Walocel MW 15000 GB, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Alemania), 2.125 kg de Ludox® AS-40 y 6.6 l de agua desionizada, como sigue:

3.4 kg de ZnTiMWW y 0.220 kg de Walocel se sometieron a amasado en un molino de borde durante 5 min. A continuación, durante el amasado adicional, se añadieron continuamente 2.125 kg de Ludox. Después de otros 10 minutos, se inició la adición de 6 l de agua desionizada. Después de otros 30 minutos, se añadieron más 0.6 l de agua desionizada. Después de un tiempo total de 50 min, la masa amasada se había hecho extrudible. Posteriormente, la masa amasada se sometió a extrusión bajo 65-80 bars en donde el extrusor se enfrió con agua durante el proceso de extrusión. Por lote, el tiempo de extrusión estaba en el intervalo de 15 a 20 min. El consumo de energía por lote durante la extrusión fue de 2.4 A. Se empleó una cabeza de matriz que permitía producir hebras cilíndricas que tenían un diámetro de 1.7 mm. En la salida de la cabeza de matriz, las hebras no se sometieron a un corte a la longitud.

Las hebras así obtenidas se secaron durante 16 h a 120°C en una cámara de secado bajo aire.

En total (suma de los 22 lotes), se obtuvieron 97.1 kg de hebras blancas con un diámetro de 1.7 mm.

Se sometieron 65.5 kg de las hebras secadas a calcinación en un horno rotatorio a 550°C durante 1 h bajo aire, dando 62.2 kg de hebras calcinadas. A continuación, se tamizaron las hebras (tamaño de malla 1.5 mm), y el rendimiento, después de tamizar, fue de 57.7 kg.

Caracterización de las hebras obtenidas según el Ejemplo 2:

Los moldeados así obtenidos exhibían una densidad aparente de 322 g/l (gramo por litro) y tenían un contenido de Zn de 1.2% en peso, un contenido de Ti de 1.4% en peso, un contenido de Si de 43% en peso, y un contenido en C de 0.13% en peso. El contenido de sodio (Na) fue 0.07% en peso.

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 20.1 nm según se determinó por porosimetría de Hg según DIN 66133.

Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 46.8 nm, determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

El grado de cristalización determinado a través de XRD fue del 74% +/-, el tamaño medio de los cristalitas 38.0 nm +/-10%. La XRD del material se muestra en la figura 3.

La resistencia al aplastamiento de los moldeados según se determinó de acuerdo con el método que utiliza una máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S como se describe en el Ejemplo de Referencia 2 fue de 5.3 N (desviación estándar: 1.31 N). El valor mínimo encontrado al probar las 10 muestras fue 4.13 N, el valor máximo 8.13 N.

La concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de los moldeados, según se determinó de acuerdo con MAS RMN <sup>29</sup>Si, fue del 5.2% en peso. En cuanto a la determinación específica de la concentración de silanol, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 3. La MAS RMN <sup>29</sup>Si se muestra en la figura 10. Después de que la curva se había desconvuelto por las formas de línea Gaussiana-Lorentziana apropiadas, seis picos se observaron claramente.

Se encontró que el parámetro Q, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4, era 1.65.

La cantidad total de agua adsorbida según se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 6 del moldeado fue 7.5% en peso. En la figura 13, se muestran las isotermas.

Otras características:

La superficie de Langmuir se determina por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de 499 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66133 fue de 361 m<sup>2</sup>/g. El volumen de intrusión total (por favor explicar) determinado según la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue 1.2 ml/g (mililitro/gramo), con un área total de poros respectiva de 92.2 m<sup>2</sup>/g.

Se encontró que la fase cristalina de los moldeados exhibe una estructura MWW esencialmente pura. En particular, ninguna otra fase de titanina cristalina tal como anatasa, rutilo o brookita, o silicato de zinc cristalino (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) tal como willemita podría ser detectada vía XRD.

**Ejemplo 3:** Postratamiento del moldeado

A partir de las hebras calcinadas obtenidos según el Ejemplo 2, se realizó una etapa de postratamiento de la siguiente manera:

5 Se llenaron 590 kg de agua desionizada en un recipiente. A continuación, se añadieron 29.5 kg de los moldeados calcinados obtenidos según el Ejemplo 2. El recipiente se cerró (a presión) y la mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 145°C en 1.5 horas y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena (aproximadamente 3 bar) durante 8 h. A continuación, la mezcla se enfrió durante 2 h.

Las hebras tratadas con agua se sometieron a filtración y se lavaron con agua desionizada.

10 Las hebras obtenidas se calentaron en una cámara de secado bajo aire durante 1 hora a una temperatura de 120°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 16 h. Posteriormente, el material seco se calentó bajo aire a una temperatura de 450°C en 5.5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. A continuación, se tamizaron las hebras (tamaño de malla 1.5 mm), y el rendimiento, después de tamizar, fue de 27.5 kg.

Caracterización de las hebras obtenidas según el Ejemplo 3:

15 Los moldeados tratados con agua así obtenidos exhibían una densidad aparente de 340 g/l (gramo por litro) y tenían un contenido de Zn de 1.3% en peso, un contenido de Ti de 1.4% en peso, un contenido de Si de 43% en peso, y un contenido en C de 0.10% en peso.

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 20.2 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua de la invención prácticamente no tiene influencia sobre las características del mesoporo del moldeado (véase el moldeado según el Ejemplo 2, que tiene un diámetro medio de poro respectivo de 20.1 nm).

20 Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 45.9 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua de la invención prácticamente no tiene influencia sobre las características de los macroporos del moldeado (véase el moldeado según el Ejemplo 2, que tiene un diámetro medio de poro respectivo de 46.8 nm).

25 El grado de cristalización determinado a través de XRD fue 64% +/-10%, el tamaño medio de cristalita 39.4 nm +/-10%. El XRD del material se muestra en la figura 4. Por lo tanto, aunque no tiene una influencia significativa sobre el tamaño medio de cristalita (véase Ejemplo 2: 38.0 nm +/-10%), el tratamiento de agua de la invención tuvo una influencia considerable en el grado de cristalización que se reduce de un valor de 74% (véase Ejemplo 2) a un valor de 64%.

30 La resistencia al aplastamiento de los moldeados según se determinó de acuerdo con el método que utiliza una máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S como se describe en el Ejemplo de Referencia 2 fue de 12.71 N (desviación estándar: 2.06). El valor mínimo encontrado al ensayar las 10 muestras fue 9.87 N, el valor máximo 15.59 N. Estos valores muestran claramente que el tratamiento con agua de la invención del moldeado con micropolvo ZnTiMWW conduce a un aumento significativo de la resistencia mecánica del moldeado (véase los moldeados no tratados con agua de acuerdo con el Ejemplo 2 que tienen una resistencia al aplastamiento de sólo 5.3 N). Debido al hecho de que en los procesos a escala industrial en los que tales moldeados se emplean preferiblemente como catalizadores en procesos continuos y debido al hecho de que el uso preferido de los moldeados en estos procesos está en forma de catalizadores de lecho fijo expuestos a un esfuerzo mecánico continuo, el tratamiento de agua de la invención permite mejorar significativamente la aptitud mecánica de los moldeados.

40 La concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de los moldeados, según se determinó de acuerdo con MAS RMN <sup>29</sup>Si, fue 2.5% en peso. En cuanto a la determinación específica de la concentración de silanol, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 3. La MAS RMN de <sup>29</sup>Si se muestra en la figura 11. Después de que la curva había sido deconvuelta por las formas de línea Gaussian-Lorentzian apropiadas, se observaron claramente seis picos.

45 Se encontró que el parámetro Q, determinado según el Ejemplo de Referencia 4, era 1.03. Claramente, el Q fue considerablemente disminuido por el tratamiento de agua de la invención de 1.65 a 1.03.

La cantidad total de agua adsorbida según se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 6 del moldeado fue 6.2% en peso. Por lo tanto, se muestra claramente que el tratamiento de agua de la invención aumenta la hidrofobicidad del moldeado. En la figura 13, se muestran las isotermas.

50 La relación de intensidad de la banda infrarroja en la región de 3746 +/-20 cm<sup>-1</sup> atribuida al primer tipo de grupos silanol, con relación a la banda infrarroja en la región de 3678 +/-20 cm<sup>-1</sup> atribuida a el segundo tipo de grupos silanol era menor que 1.2. En comparación con la relación de intensidad respectiva del moldeado no tratado con agua según el Ejemplo 2, la relación de intensidad se redujo. El espectro IR del moldeado según el Ejemplo 2 se muestra en la figura 14, el espectro de IR del moldeado según el Ejemplo 3 se muestra en la figura 15.

## Otras características

5 La superficie de Langmuir se determina por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de 418.1 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66133 fue de 299.8 m<sup>2</sup>/g. El volumen de intrusión total determinado según porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 1.1322 ml/g (mililitro/gramo), el área total de poros respectiva 92.703 m<sup>2</sup>/g.

Se encontró que la fase cristalina de los moldeados presenta una estructura MWW pura. Ninguna otra fase cristalina de titania, como anatasa, rutilo o brookita, o silicato de zinc cristalino (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), como la willemita, podría detectarse mediante DRX.

**Ejemplo 4:** Ensayo de los moldeados como catalizador para la epoxidación de propeno

## 10 4.1 Ensayo catalítico del micropolvo según la presente invención

El micropolvo obtenido del Ejemplo 1 se sometió a la prueba de PO como se describe en el Ejemplo de Referencia 7. Se obtuvo el siguiente valor:

Ensayo de PO: 12.4% en peso de PO

15 Claramente, la prueba PO muestra que el micropolvo según el presente puede servir como un buen catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

## 4.2 Reacción continua de epoxidación con el moldeado del Ejemplo 2

## a) Configuración experimental

20 La reacción de epoxidación continua se llevó a cabo en un reactor de tubo de acero dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 1200 mm y un diámetro interior de 7 mm. El tubo se equipó con una camisa de refrigeración a través de la cual se hizo circular un medio termostado de transferencia de calor (ya sea agua o mezcla de agua/glicol) para controlar la temperatura. El flujo del medio de transferencia de calor se eligió de tal manera que la diferencia entre la temperatura de entrada y de salida era inferior a 1°C y el medio se hizo circular en cocorriente con respecto al medio de reacción. La temperatura de entrada del medio de transferencia de calor se utilizó como temperatura de control para el termostato. El reactor se cargó con perlas de vidrio a una altura de 10 mm, luego con 15 g de los moldeados obtenidos según el Ejemplo 2 (moldeado no tratado con agua) y se llenó cualquier espacio en la parte superior del reactor con perlas de vidrio, Obteniendo así un reactor de lecho fijo. Como materiales de partida, se obtuvieron acetonitrilo (*puriss.*), peróxido de hidrógeno (solución acuosa, concentración de peróxido de hidrógeno 40% en peso, producto comercial de Solvay) y propeno (grado polimérico, 99.3% en peso de propeno, 0.7% en peso de propano) fueron alimentados continuamente a un punto de mezclado utilizando tres bombas dosificadoras separadas con los siguientes flujos:

peróxido de hidrógeno:	16.7 g/h
acetonitrilo:	68 g/h
propeno:	10.8 g/h

35 La corriente mixta se alimentó al fondo del reactor. En la parte superior del reactor se controló la presión mediante una válvula de control de presión ajustada a 20 bars. La presión se escogió de manera que no hubiera gas presente en la mezcla del producto. Con el fin de proporcionar resultados comparables, el experimento se llevó a cabo a una conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante de (90+/-3)% que se logró ajustando la temperatura del agua de refrigeración dependiendo de la conversión de peróxido de hidrógeno que a su vez se calculó midiendo colorimétricamente la cantidad de peróxido de hidrógeno contenido en la salida del reactor (método de sulfato de titanilo) con respecto a la cantidad de peróxido de hidrógeno introducida en el reactor.

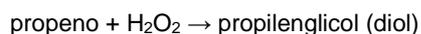
40 La temperatura, T, a la que se hace referencia en lo que sigue y que se muestra en las figuras respectivas tal como se discute en la presente memoria, debe entenderse como la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa de refrigeración.

45 Con el fin de analizar la descarga del reactor, la descarga se expandió y la fase gaseosa se separó de la fase líquida. La cantidad de fase gaseosa y la fase líquida se dosificaron y se analizaron ambas mediante cromatografía de gases calibrada con respecto a sus respectivos contenidos de óxido de propileno, propeno, hidroperoxipropanoles (ROOH, mezcla de dos 1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-1-propanol), oxígeno, y propilenglicol (denominado "diol" para abreviar en las figuras). El contenido de ROOH se determinó reduciendo el ROOH con trifetilfosfina (TEPP) y determinando el contenido de propilenglicol antes y después de la reducción. El peróxido de hidrógeno contenido se determinó usando el método colorimétrico de sulfato de titanilo.

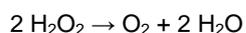
## b) Resultados

Los resultados que se discuten a continuación se muestran en las figuras 16 y 17.

Después de un tiempo de flujo de aproximadamente 100 h, el sistema de reacción era esencialmente estable, y la conversión de peróxido de hidrógeno estaba en el intervalo de aproximadamente (90 +/- 2%). Con el fin de mantener la conversión en este intervalo, la temperatura del medio de transferencia de calor, que era de aproximadamente 48°C después de 100 horas, se aumentó a aproximadamente 57°C después de 330 horas, es decir, en una ventana de temperatura relativamente estrecha de aproximadamente 9°C. Desde un tiempo de flujo de 100 h hasta un tiempo en flujo de 330 horas, la selectividad de óxido de propileno con respecto al propeno exhibió valores excelentes y esencialmente constantes de aproximadamente 98%. La selectividad del óxido de propileno con relación al peróxido de hidrógeno también mostró valores muy buenos de aproximadamente 95%. El uso del moldeado del Ejemplo 2 permitió además selectividades de oxígeno en el intervalo de aproximadamente 1 a 2%, selectividades de ROOH de aproximadamente 3 a 3.6% y selectividades de diol de como máximo aproximadamente 0.6%. Las selectividades de oxígeno, ROOH y diol deben entenderse como selectividades relativas al peróxido de hidrógeno, basándose en las siguientes estequiometrías:



15  $\text{propeno} + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{hidroperoxipropanoles (ROOH)} + \text{H}_2\text{O}$



La reacción de epoxidación continua, es decir, la reacción de epoxidación llevada a cabo en un modo que es especialmente adecuado en procesos a escala industrial y, por lo tanto, interesante para fines comerciales, mostró de manera convincente que el moldeado de la presente invención tal como se obtuvo del Ejemplo 2 es un catalizador ideal, que permite, con una conversión constantemente elevada de peróxido de hidrógeno de aproximadamente (90 +/-2%), excelentes selectividades con respecto al óxido de propileno, en particular con respecto al óxido de propileno a base de propeno. Por lo tanto, el moldeado según el Ejemplo 2 permite una utilización excelente de los materiales de partida peróxido de hidrógeno y propeno, siendo la utilización de propeno incluso mejor que la utilización de peróxido de hidrógeno.

25 4.3 Reacción de epoxidación continua con el moldeado tratado con agua del Ejemplo 3

a) Configuración experimental

La configuración experimental utilizada para la reacción de epoxidación continua con el moldeado tratado con agua del Ejemplo 3 fue idéntico al montaje descrito en 4.2 a) anteriormente.

b) Resultados para un tiempo en flujo entre 100 y 330 h - comparación con 4.2

30 Los resultados expuestos a continuación se muestran en las figuras 18 y 19.

Después de un tiempo de funcionamiento de aproximadamente 100 h, el sistema de reacción era estable, y la conversión de peróxido de hidrógeno estaba en el intervalo de aproximadamente (92 +/-2%) y, por lo tanto, a valores ligeramente superiores a los valores de 4.2 anteriores.

35 Con el fin de mantener esta conversión, la temperatura del medio de transferencia de calor que era de aproximadamente 45°C después de 100 horas no tuvo que aumentarse en absoluto hasta que se alcanzaron las 330 horas de tiempo en flujo. Por lo tanto, en comparación con los moldeados según el Ejemplo 2, el moldeado tratado con agua, después del mismo tiempo de 330 horas, no requirió ningún aumento de temperatura con el fin de mantener una conversión de peróxido de hidrógeno que era incluso ligeramente superior a la conversión obtenida al usar el moldeado por agua. Por lo tanto, la velocidad de desactivación del catalizador,  $\Delta T/\Delta t$  (en °C/h), es esencialmente de 0°C/h, mientras que en el ejemplo 4.2 la velocidad de desactivación respectiva es de 9°C/230 h = 0.039°C/h. Sin ninguna duda, el catalizador tratado con agua representa una realización altamente ventajosa de la presente invención.

45 Además, durante las primeras 330 horas, tanto la selectividad de óxido de propileno con respecto al propeno como la selectividad del óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno son superiores a los valores respectivos conseguidos con los moldeados no tratados con agua, aunque, como se ha mencionado, la conversión y, por lo tanto, la actividad del moldeado tratado con agua es mayor. En particular, la selectividad del óxido de propileno con respecto al propeno está en un valor esencialmente constante de aproximadamente 99% (moldeado no tratado con agua: aproximadamente 98%) y la selectividad del óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno es esencialmente valor constante de aproximadamente 98% (moldeado no tratado con agua: aproximadamente 95%).

50 Además, el uso del moldeado del Ejemplo 3 y, por lo tanto, del tratamiento de agua específico de la invención también permitió mejorar significativamente, es decir, disminuir las selectividades con respecto a los subproductos ROOH, diol y oxígeno. Específicamente, se encontró que las selectividades de oxígeno estaban en el intervalo de aproximadamente 0.5 a menos de 1% (moldeado no tratado con agua: aproximadamente 1-2%), selectividad ROOH de aproximadamente 0.5 a 1% (moldeado no tratado con agua: aproximadamente 3 a 3.5%) y una selectividad de

dioles muy por debajo del 0.5% (moldeado no tratado con agua: como máximo 0.5%). Todas las selectividades deben entenderse como selectividades relativas al peróxido de hidrógeno.

En la tabla siguiente, se resumen los resultados para tiempos en flujo hasta 330 h. Esta tabla muestra directamente la mejora significativa lograda según el tratamiento de agua de la invención específico si se aplica a un moldeado según la invención:

5

Tabla

Comparación de los moldeados según los Ejemplos 2 y 3 y tiempo de ejecución hasta 330 h			
propiedad catalítica	Ejemplo de moldeado de 2	Ejemplo de moldeado de 3	mejora
Conversión de peróxido de hidrógeno	90 +/- 2 %	92 +/- 2 %	Sí
Basado en propeno	98 %	99 %	Sí
selectividad óxido propileno con base en peróxido de hidrógeno	95 %	98 %	Sí
selectividad oxígeno con base en peróxido de hidrógeno	0.5 - 1 %	1-2 %	Sí
selectividad peróxidos con base en peróxido de hidrógeno	0.5 - 1 %	3 - 3.5 %	Sí
selectividad diol con base en peróxido de hidrógeno	<< 0.5 %	< 0.5 %	Sí

c) Tiempo de ejecución de más de 330 h

10 Más sorprendentemente, se encontró además que estas características extremadamente ventajosas de los moldeados tratados con agua de acuerdo con la presente invención se mantienen esencialmente a tiempos de funcionamiento más prolongados, en particular a tiempos de funcionamiento de hasta 720 h.

15 En primer lugar, para mantener la conversión de (92 +/-2)%, la temperatura del medio de enfriamiento tuvo que aumentarse sólo durante aproximadamente 2°C, que es una ventana de temperatura muy estrecha en términos de un catalizador de epoxidación utilizado en una fase líquida epoxidación de propeno. En particular, se observa que después de 720 h, la velocidad de desactivación  $\Delta T/\Delta t = 2^\circ\text{C}/720 \text{ h} = 0.003^\circ\text{C}/\text{h}$  y, por lo tanto, más de un orden de magnitud menor que la velocidad de desactivación del agua no tratada con agua después de sólo 230 h ( $0.039^\circ\text{C}/\text{h}$ ).

20 En segundo lugar, la selectividad del óxido de propileno con respecto al propeno permaneció esencialmente constante en 720 h, y la selectividad del óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno sólo disminuyó ligeramente en las 390 horas siguientes a las primeras 330 horas en curso.

En tercer lugar, las selectividades de oxígeno aumentaron a valores que estaban todavía por debajo de 1.5% después de 720 h (el moldeado no tratado con agua exhibió conversión de oxígeno de aproximadamente 2 ya después de 330 h) mientras que las selectividades de ROOH incluso disminuyeron ligeramente y las selectividades de diol sólo aumentaron ligeramente y, después de 720 h, todavía estaban por debajo del 0.5%.

25 En otras palabras: además de las características extremadamente ventajosas dentro de las primeras 330 h que muestran que los moldeados tratados con agua son catalizadores significativamente mejores que los moldeados no tratados con agua, los moldeados tratados con agua muestran adicionalmente una estabilidad a largo tiempo con esencialmente ninguna desactivación del catalizador para tiempos de funcionamiento de más de 330 h.

#### 4.4 Resumen

30 En comparación con el moldeado no tratado con agua según el Ejemplo 2 que ya exhibía unas buenas propiedades

5 catalíticas, el moldeado tratado con agua según el Ejemplo 3, es decir, el moldeado del Ejemplo 2 que ha sido sometido al tratamiento específico de agua de la invención, se encontró que era un catalizador casi perfecto, en particular para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Por lo tanto, se encontró que el tratamiento de agua específico de la invención permite mejorar significativamente las propiedades catalíticas de un catalizador ya bueno. En particular, se encontró que las propiedades del moldeado tratado con agua tales como la resistencia específica al aplastamiento, las estructuras Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup>, la hidrofobicidad caracterizada por la absorción/desorción de agua, así como la concentración de silanol y la relación de intensidad del FT-IR tal como se ha discutido anteriormente, cuyos parámetros están todos influenciados por el tratamiento de agua de la invención específico, definen de hecho las extraordinarias propiedades catalíticas del moldeado tratado con agua de la invención.

**Ejemplo 5:** Preparación de un moldeado que contiene ZnTiMWW polvo de pulverización

**Ejemplo 5.1:** Preparación de un pulverizador BMW

a) Síntesis hidrotérmica

15 Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (revoluciones por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se añadieron 278 kg de piperidina, y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante se añadieron 400 kg de Ludox<sup>®</sup> AS-40 y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora.

20 En esta mezcla de síntesis, el ácido bórico fuente de boro, calculado como boro elemental, con relación a la fuente de silicio Ludox<sup>®</sup> AS-40, calculado como silicio elemental, estaba presente en una relación molar de 1:1; el agua relativa a la fuente de silicio Ludox<sup>®</sup> AS-40, calculada como silicio elemental, estaba presente en una relación molar de 10:1; y el compuesto de plantilla piperidina con respecto a la fuente de silicio Ludox<sup>®</sup> AS-40, calculado como silicio elemental, estaba presente en una relación molar de 1.2:1.

25 La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 175°C en 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 175°C se mantuvo esencialmente constante durante 60 h; durante estas 60 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50-60°C en 5 h.

El licor madre que contenía el precursor de BMWW cristalizado tenía un pH de 11.3 como se determinó mediante la medición con un electrodo de pH.

b) Ajuste del pH

30 Al licor madre obtenidos en a), se añadieron 1400 kg de una solución acuosa de HNO<sub>3</sub> al 10% en peso con agitación a 50 r.p.m. (revoluciones por minuto). La adición se llevó a cabo a una temperatura de la suspensión de 40°C.

Después de la adición de la solución acuosa de HNO<sub>3</sub> al 10% en peso, la suspensión resultante se agitó adicionalmente durante 5 h bajo agitación a 50 r.p.m. a una temperatura de la suspensión de 40°C.

El pH del licor madre así ajustado al pH como se determinó mediante la medición con un electrodo de pH fue de 7.

35 El valor de Dv10 de las partículas contenidas en el licor madre ajustado por pH, determinado según se describe en el Ejemplo de Referencia 8 anterior, era de 3.0 micrómetros, el valor respectivo de Dv50 era de 4.9 micrómetros y el valor respectivo de Dv90 era 8.1 micrómetros.

c) Separación

40 A partir del licor madre ajustado por pH obtenido en b), el precursor B-MWW se separó por filtración utilizando diferentes tipos de dispositivos de filtración (filtro de succión con material filtrante Sefar Tetex<sup>®</sup> Mono 24-1100-SK 012, filtro centrífugo, filtro de la vela). Para todos los dispositivos de filtración, la resistencia a la filtración del licor madre ajustado al pH obtenido en b) fue (30+/-10) mPa\*s/m<sup>2</sup> como se determinó según se describe en el Ejemplo de Referencia 9 anterior.

45 Después, la torta de filtración se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm.

La resistencia al lavado del licor madre ajustado al pH obtenido en b) fue (30+/-10) mPa\*s/m<sup>2</sup> como se determinó según se describe en el Ejemplo de Referencia 9 anterior.

d) Secado por pulverización y calcinación

Condiciones de secado

50 A partir de la torta de filtración lavada obtenida de acuerdo con c) se preparó una suspensión acuosa que tenía un

contenido en sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

	gas de secado, gas de inyección:	nitrógeno técnico
	Temperatura de secado de gas:	
5	- torre de pulverización de temperatura (entrada):	270-340°C
	- torre de aspersion de temperatura (salida):	150-167°C
	- filtro de temperatura (entrada):	140-160°C
	- depurador de temperatura (entrada):	50-60°C
	- depurador de temperatura (salida):	34-36°C
10	Filtro de diferencia de presión:	8.3-10.3 mbar
	boquilla:	
	- boquillas de dos componentes	proveedor Gerig; tamaño 0
	- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
	- presión del gas de la boquilla:	2.5 bar
15	modo de operación:	nitrógeno recto
	aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
	configuración:	torre de pulverización - filtro – depurador
	rata de flujo de gas:	1900 kg/h
	Material de filtro:	Nomex® aguja-filtro 20 m <sup>2</sup>
20	Dosificación mediante bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechó cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

El material secado por pulverización se sometió entonces a calcinación a 650°C en un calcinador rotatorio con un rendimiento en el intervalo de 0.8 a 1.0 kg/h.

El material zeolítico obtenido BMWW tenía un contenido de boro de 1,3% en peso, un contenido de silicio de 45% en peso, un contenido total de carbono orgánico (TOC) de <0.1% en peso y una cristalinidad de 82%, determinado por XRD de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10. El área de superficie específica BET determinada a través de adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 era 463 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 5.2 mL/g, la distribución del tamaño de partícula Dv10 era 5.7 micrómetros, Dv50 era 10.56 micrómetros y Dv90 era 18.8 micrómetros.

**Ejemplo 5.2:** Preparación de un polvo en aerosol con BMWW desborado

a) Desboración

Se pasaron 1485 kg de agua a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 rpm, se suspendieron en el agua 99 kg del material secado por pulverización obtenido según el Ejemplo 5.1. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100°C en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. A continuación, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura de menos de 50°C.

El material zeolítico desborado resultante que tiene un marco de estructura MWW se separó de la suspensión por filtración bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtración se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

## ES 2 637 839 T3

El material zeolítico desborado obtenido que tiene un marco de estructura MWW tenía un contenido de humedad residual del 80%, como se determinó usando una escala IR (infrarroja) a 160°C.

### b) Secado por pulverización y calcinación

- 5 A partir de la torta de filtración secada con nitrógeno que tiene un contenido de humedad residual del 79% obtenido según la sección c) anterior, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico

Temperatura de secado de gas:

- 10 - torre de pulverización de temperatura (entrada): 290-310°C  
- torre de aspersión de temperatura (salida): 140-160°C  
- filtro de temperatura (entrada): 140-160°C  
- depurador de temperatura (entrada.): 40-60°C  
- depurador de temperatura (salida): 20-40°C
- 15 Filtro de diferencia de presión: 6.0-10.0 mbar

boquilla:

- boquilla bicomponente: proveedor Niro, diámetro 4 mm
- 20 - presión del gas de la boquilla: 2.5 bar
- modo de operación: nitrógeno recto
- aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla
- configuración: torre de pulverización - filtro - depurador
- flujo de gas: 1900 kg / h
- 25 material de filtro: Nomex<sup>®</sup> aguja-filtro 20 m<sup>2</sup>
- dosificación mediante bomba de tubo flexible: VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes).

- 30 El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla y el gas de la boquilla pasó a través de la hendidura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

Caracterización

- 35 El material zeolítico seco por pulverización obtenido que tiene un marco de estructura MWW tenía un contenido de boro de 0.08% en peso, un contenido de silicio de 45% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) <0.1% en peso, y una cristalinidad del 79%, determinada a por XRD de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10. La superficie específica BET determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 451 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro determinado según porosimetría de Hg según DIN 66133 fue de 4.99 mL/g. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por Dv10 de 5.6 micrómetros, Dv50 de 11.1 micrómetros y Dv90 de 24.1 micrómetros.
- 40

### Ejemplo 5.3: Preparación de un polvo en aspersión TiMWW

#### a) Síntesis hidrotérmica

## ES 2 637 839 T3

Sobre la base del material zeolítico que tiene un marco de estructura MWW tal como se obtiene según el Ejemplo 5.2, se preparó un material zeolítico de titanio que tenía un marco de estructura MWW.

Materiales de partida:	agua desionizada:	263 kg
	piperidina:	97 kg
5	tetrabutyl ortotitanato:	13.8 kg
	material zeolítico	
	Obtenido según 5.2:	64 kg

Se transfirieron 64 kg del material zeolítico que tenía un marco de estructura MWW a un primer recipiente A.

10 En un segundo recipiente B, se transfirieron 150 kg de agua desionizada y se agitaron a 80 r.p.m. Se añadieron 97 kg de piperidina bajo agitación y durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó durante aproximadamente 15°C. Posteriormente, se añadieron 12.8 kg de ortotitanato de tetrabutyl y 23 kg de agua desionizada. La agitación se continuó entonces durante 60 minutos.

La mezcla del recipiente B se transfirió entonces al recipiente A, y se inició la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se llenaron 90.00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B.

15 Después de dicha agitación a 70 r.p.m., la frecuencia se redujo a 50 r.p.m., y la mezcla en el recipiente B se calentó a una temperatura de 170°C en 5 h. A una velocidad de agitación constante de 50 r.p.m., la temperatura de la mezcla en el recipiente B se mantuvo a una temperatura esencialmente constante de 170°C durante 48 h bajo presión autógena. Durante esta cristalización de material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW, se observó un aumento de presión de hasta 10 bars. Posteriormente, la suspensión obtenida que  
20 contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene un marco de estructura MWW se enfrió en 5 h.

### b) Secado por aspersión

La suspensión obtenida se diluyó con agua para tener una concentración de agua del 85% en peso y se sometió directamente a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

25	gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura de secado de gas:	
	- torre de pulverización de temperatura (entrada):	290-310°C
	- torre de aspersión de temperatura (salida):	150-170°C
	- filtro de temperatura (entrada):	150-170°C
30	- depurador de temperatura (entrada.):	30-50°C
	- depurador de temperatura (salida):	30-50°C
	Filtro de diferencia de presión:	6.0-10.0 mbar

### boquilla:

35	- boquilla bicomponente:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- presión del gas de la boquilla:	1.5 bar
	modo de operación:	nitrógeno recto
	aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
40	configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
	flujo de gas:	1800 kg / h
	material de filtro:	Nomex <sup>®</sup> aguja-filtro 20 m <sup>2</sup>

dosificación mediante bomba de tubo flexible: SP VF 15 (proveedor: Verder)

5 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

Caracterización

10 El material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene un marco de estructura MWW tenía un contenido de silicio de 36% en peso, un contenido de titanio de 2.4% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) del 11% en peso, un contenido de nitrógeno de 2.3% en peso, y una cristalinidad de 79%, determinada por XRD de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10. La distribución de tamaño de partícula Dv10 era de 5.3 micrómetros, Dv50 de 11.8 micrómetros y Dv90 de 44.0 micrómetros.

15 c) Tratamiento con ácido

El material zeolítico que contiene titanio secado por pulverización que tiene un marco de estructura MWW tal como se obtiene en b) se sometió a tratamiento ácido como se describe en lo siguiente

20	Materiales de partida:	agua desionizada:	1233 kg
		ácido nítrico	
		(Solución acuosa al 10%)	287 kg
		Ti-MWW secado por pulverización	
		Obtenido de acuerdo con b):	76 kg

25 Se rellenaron 1233 kg de agua desionizada en un recipiente. Se añadieron 287 kg de ácido nítrico y se añadieron 76 kg del material zeolítico que contenía titanio secado por aspersión con un marco de estructura MWW bajo agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 minutos. Posteriormente, se aumentó la velocidad de agitación hasta 70 r.p.m.

La mezcla en el recipiente se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura y bajo presión autógena durante 1 h bajo agitación. La mezcla así obtenida se enfrió después en 1 h a una temperatura de menos de 50°C.

d) Separación

30 La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta de filtración se lavó seis veces con agua desionizada bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar.

e) Secado por pulverización

35 A partir de la torta de filtración obtenida de v), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos de 85% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

	gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura de secado de gas:	
	- torre de pulverización de temperatura (entrada):	200-330°C
	- torre de aspersión de temperatura (salida):	140-165°C
40	- filtro de temperatura (entrada):	140-160°C
	- depurador de temperatura (entrada.):	50-60°C
	- depurador de temperatura (salida):	20-40°C
	Filtro de diferencia de presión:	7.0-11.0 mbar

45 boquilla:

	- boquilla bicomponente:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- flujo del gas de la boquilla:	23 kg/h
	- presión del gas de la boquilla:	2.5 bar
5	modo de operación:	nitrógeno recto
	aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
	configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
	flujo de gas:	1900 kg/h
	material de filtro:	Nomex <sup>®</sup> aguja-filtro 20 m <sup>2</sup>
10	dosificación mediante bomba de tubo flexible:	S VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

15 **Caracterización**

El material zeolítico que contiene titanio tratado con ácido secado por pulverización que tiene un material de estructura de estructura MWW tenía un contenido de silicio de 40% en peso, un contenido de titanio de 1.6% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 2.0% en peso.

20 **f) Calcinación**

El material secado por pulverización se sometió entonces a calcinación a 650°C en un calcinador rotatorio con un flujo de 0.8-1.0 kg / h.

25 **Caracterización**

El material calcinado tenía un contenido de silicio de 44% en peso, un contenido de titanio de 1.8% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) inferior al 0.1% en peso. El parámetro c de red de la estructura de estructura tiene un valor de  $25.2 \pm 0,2$  Angstrom, como se determina mediante XRD. El espectro UV/VIS mostró una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 215 nm, donde el espectro UV/VIS no mostró banda con un máximo en el intervalo de más de 250 nm. La superficie de Langmuir se determina por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 634 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66134 fue de 458 m<sup>2</sup>/g. El grado de cristalización determinado a través de XRD fue 84% de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10, el tamaño medio de cristalita 30.5 nm. La distribución del tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula Dv10 era 4.5 micrómetros, Dv50 era 8.5 micrómetros y Dv90 era 14.6 micrómetros.

30 **Ejemplo 5.4: Preparación de un polvo de pulverización ZnTiMWW**

El material tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado obtenido en el Ejemplo 5.3 (TiMWW) se sometió luego a una etapa de impregnación.

40	Materiales de partida:	agua desionizada:	1566.0 kg
		Acetato de zinc dihidratado:	9.58 kg
		TiMWW calcinado:	52.2 kg

La impregnación se llevó a cabo en 2 lotes a) hasta b) como sigue:

45 a) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 981 kg de agua desionizada y 6.0 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 32.7 kg del material TiMWW calcinado. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

## ES 2 637 839 T3

b) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 585 kg de agua desionizada y 3.58 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 19.5 kg del material TiMWW calcinado. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

5 En todos los lotes a) y b), la mezcla en el recipiente se calentó a 100°C en 1 h y se mantuvo bajo reflujo durante 2 h a una velocidad de agitación de 70 r.p.m. A continuación, la mezcla se enfrió durante 2 h a una temperatura de menos de 50°C. Para cada lote a) y b), la suspensión enfriada se sometió a filtración, y el licor madre se transfirió a la descarga de desechos. La torta de filtración se lavó cinco veces con agua desionizada bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta de filtración se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h.

En total se obtuvieron 297 kg de torta de filtración seca con nitrógeno.

El material de TiMWW impregnado con Zn así secado (ZnTiMWW), tenía un contenido de Si de 42% en peso, un contenido de Ti de 1.8% en peso, un contenido de Zn de 1.3% en peso.

15 A partir de 297 kg de la mezcla de la torta de filtro obtenida anteriormente, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido en sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

- aparatos utilizados: torre de pulverización con una boquilla

- modo de funcionamiento: nitrógeno recto

20

- configuración: deshumidificador - filtro - depurador

- dosificación: bomba de tubo flexible VF 10 (proveedor: Verder)

25

boquilla con un diámetro de 4 mm (proveedor: Niro)

- Material del filtro: Nomex<sup>®</sup> aguja-filtro 10 m<sup>2</sup>

Tiempo de ejecución/h		0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
Flujo gas/(kg/h)		550	550	550	550	550
Temperatura de secado de gas/°C	Torre de pulverización (entrada)	305	305	305	305	305
	Torre de pulverización (salida)	151	151	151	151	151
	Filtro (entrada)	140	137	130	127	126
	Depurador (entrada)	110	110	110	108	105
	Depuradora (fuera)	14	14	15	15	15
Presión diferencial/mbar	Torre de pulverización	3.1	3	3	2.8	2.9
	Filtro	1.7	1.7	1.8	1.8	2.1
	Depurador	3.8	4.1	4.2	4.2	4.2

Presión/mbar	torre de pulverización	-103	-1.2	-0.9	-0.9	-1.1
Gas de boquilla	Flujo kg/h	23	23	23	23	23
	Temperatura/°C	r.t. *)				
	Presión/bar	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Producto secado por pulverización	Temperatura/°C	r.t. *)				
*) temperatura ambiente						

5 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechó cónicamente en el fondo. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un lavador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodeaba la abertura.

10 El material secado por aspersión así obtenido tenía un contenido de Zn de 1.4% en peso, un contenido de Ti de 1.7% en peso, un contenido de Si de 41% en peso y un contenido de TOC <0.5% en peso.

El producto secado por pulverización se sometió a continuación a calcinación durante 2 h a 650°C bajo aire en un horno rotatorio, produciendo 43.8 kg de ZnTiMWW calcinado y secado por pulverización.

Caracterización del micropolvo calcinado secado por pulverización:

15 El material secado por aspersión calcinado así obtenido tenía un contenido de Zn de 1.3% en peso, un contenido de Ti de 1.8% en peso, un contenido de Si de 42.5% en peso y un contenido de C <0.1% en peso.

La densidad aparente del ZnTiMWW secado por pulverización calcinado fue de 90 g/l (gramos/litro).

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 27.2 nm, determinado por porosimetría de Hg según DIN 66133.

20 Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 95.6 nm según se determinó por porosimetría de Hg según DIN 66133.

Los microporos del ZnTiMWW contenidos en el micropolvo tenían un diámetro medio de poro de 1.06 nm, determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66134 (método de Horward-Kawazoe).

25 El valor de Dv10 de las partículas del micropolvo según se determinó según el Ejemplo de Referencia 8 fue de 4.10 micrómetros. El valor Dv50 de las partículas del micropolvo, determinado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 8, fue de 8.19 micrómetros. El valor de Dv90 de las partículas del micropolvo, determinado según el Ejemplo de Referencia 8, era de 14.04 micrómetros.

30 El grado de cristalización determinado mediante XRD de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10 fue de 77% +/- 10%, el tamaño medio de cristalita 35.0 nm +/- 10%. Se encontró que la fase cristalina presenta una estructura MWW pura. No se pueden detectar otras fases cristalinas de titania tales como anatasa, rutilo o brookita, o silicato de zinc cristalino (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) tal como willemita.

El espectro XRD del micropolvo ZnTiMWW calcinado secado por pulverización se muestra en la figura 20.

Otras características:

35 La superficie de Langmuir se determina por adsorción de nitrógeno a 77 K según la norma DIN 66134 es de 610 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66134 es 440 m<sup>2</sup>/g. El volumen de intrusión total determinado según porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 5.1 ml/g (mililitro/gramo), con un área total de poros respectiva de 88.6 m<sup>2</sup>/g.

**Ejemplo 5.5:** Preparación de un moldeado que contiene el polvo de pulverización ZnTiMWW

Partiendo del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido anteriormente, se preparó un

moldeado, se secó y se calcinó. De este modo, se prepararon 12 lotes, partiendo cada uno de 3.5 kg del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización obtenido según el Ejemplo 5.4, 0.226 kg de Walocel™ (Walocel MW 15000 GB, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Alemania), 2.188 kg de Ludox® AS-40 y 6.6 l de agua desionizada, como sigue:

- 5 3.5 kg de ZnTiMWW y 0.226 kg de Walocel se sometieron a amasado en un molino de borde durante 5 min. A continuación, durante el amasado adicional, se añadieron continuamente 2.188 kg de Ludox. Después de otros 10 minutos, se inició la adición de 6 l de agua desionizada. Después de otros 30 minutos, se añadieron más 0.6 l de agua desionizada. Después de un tiempo total de 50 min, la masa amasada se había hecho extrudible.
- 10 Posteriormente, la masa amasada se sometió a extrusión bajo 65-80 bars en donde el extrusor se enfrió con agua durante el proceso de extrusión. Por lote, el tiempo de extrusión estaba en el intervalo de 15 a 20 min. El consumo de energía por lote durante la extrusión fue de 2.4 A. Se empleó una cabeza de matriz que permitía producir hebras cilíndricas que tenían un diámetro de 1.7 mm. En la salida de la cabeza de matriz, las hebras no se sometieron a un corte a la longitud.

Las hebras así obtenidas se secaron durante 16 h a 120°C en una cámara de secado bajo aire.

- 15 En total (suma de los 12 lotes), se obtuvieron 56 kg de hebras blancas con un diámetro de 1.7 mm.

Se sometieron 56 kg de las hebras secadas a calcinación en un horno rotatorio a 550°C durante 1 h bajo aire, dando 52 kg de hebras calcinadas. A continuación, se tamizaron las hebras (tamaño de malla 1.5 mm), y el rendimiento, después de tamizar, fue de 50.0 kg.

Caracterización de las hebras

- 20 Los moldeados así obtenidos exhibían una densidad aparente de 322 g/l (gramos por litro) y tenían un contenido de Zn de 1.1% en peso, un contenido de Ti de 1.4% en peso, un contenido de Si de 43% en peso, y un contenido de C <0.1% en peso.

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 20.9 nm según se determinó por porosimetría de Hg según DIN 66133.

- 25 Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 50.0 nm, determinado por porosimetría de Hg según DIN 66133.

El grado de cristalización determinado a través de XRD fue del 70% +/-, el tamaño medio de los cristalitas 32.5 nm +/-10%.

El diagrama de difracción XRD del material se muestra en la figura 25.

- 30 La resistencia al aplastamiento de los moldeados según se determinó de acuerdo con el método utilizando una máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S fue 4.4 N (desviación estándar: 0.5 N). El valor mínimo encontrado al probar las 10 muestras fue de 3.5 N, el valor máximo de 5.1 N.

La MAS RMN de <sup>29</sup>Si se muestra en la figura 21. Después de que la curva se había desconformado por las formas de línea Gaussianas-Lorentzianas adecuadas, se observaron claramente seis picos.

- 35 Se encontró que la relación Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> determinada según el Ejemplo de Referencia 4 era 2.2.

La cantidad total de agua adsorbida según se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 6 del moldeado fue de 6.9% en peso. Las isotermas de adsorción/desorción respectivas se muestran en la figura 27.

Otras características:

- 40 La superficie de Langmuir se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue 518 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66133 fue de 373 m<sup>2</sup>/g. El volumen de intrusión total (por favor explique) determinado según la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 1.3 ml/g (mililitro/gramo), la superficie de poro total respectiva de 100.2 m<sup>2</sup>/g.

- 45 Se encontró que la fase cristalina de los moldeados presenta una estructura MWW pura. Ninguna otra fase cristalina de titanio, como anatasa, rutilo o brookita, o silicato de zinc cristalino (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), como la willemita, podría detectarse mediante DRX.

**Ejemplo 5.6:** Tratamiento de agua de la moldura que contiene el polvo de pulverización ZnTiMWW

Partiendo de las hebras calcinadas, se realizó una etapa de postratamiento de la siguiente manera:

- 50 Se llenaron 1000 kg de agua desionizada en un recipiente. A continuación, se añadieron 50 kg de los moldeados calcinados. El recipiente se cerró (a presión) y la mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 145°C en 1.5 horas y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena (aproximadamente 3 bar) durante 8 h. A continuación,

la mezcla se enfrió durante 2 h.

Las hebras tratadas con agua se sometieron a filtración y se lavaron con agua desionizada.

5 Las hebras obtenidas se calentaron en una cámara de secado bajo aire durante 1 hora a una temperatura de 120°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 16 h. Posteriormente, el material seco se calentó bajo aire a una temperatura de 450°C en 5.5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. A continuación, se tamizaron las hebras (tamaño de malla 1.5 mm), y el rendimiento, después de tamizar, fue de 49.1 kg.

Caracterización de las hebras obtenidas según postratamiento:

10 Los moldeados tratados con agua así obtenidas exhibían una densidad aparente de 332 g/l (gramos por litro) y tenían un contenido de Zn de 1.1% en peso, un contenido de Ti de 1.4% en peso, un contenido de Si de 42% en peso, y un contenido de C <0.10% en peso.

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 22.1 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua de la invención prácticamente no tiene influencia sobre las características del mesoporo del moldeado (véase el moldeado según el Ejemplo 5.4, que tiene un diámetro medio de poro respectivo de 20.9 nm).

15 Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro medio de poro (4V/A) de 52.0 nm determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133. Así, el tratamiento de agua de la invención prácticamente no tiene influencia sobre las características de los macroporos del moldeado (véase el moldeado según el Ejemplo 5.4, que tiene un diámetro medio de poro respectivo de 50.0 nm).

20 El grado de cristalización determinado a través de XRD fue de 69% +/-10%, el tamaño medio de cristalita 30.5 nm +/-10%. Por lo tanto, aunque no tiene una influencia significativa sobre el tamaño medio de cristalita (véase Ejemplo 5.5:32.0 nm +/-10%), el tratamiento de agua de la invención influyó en el grado de cristalización que se reduce de un valor del 70% (véase el Ejemplo 5.5) hasta un valor de 69%.

El diagrama de difracción XRD del material se muestra en la figura 26.

25 La resistencia al aplastamiento de los moldeados según se determinó de acuerdo con el método utilizando una máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S fue de 13.7 N (desviación estándar: 2.5). El valor mínimo encontrado al ensayar las 10 muestras fue 10.2 N, el valor máximo 17.6 N. Estos valores muestran claramente que el tratamiento con agua de la invención del moldeado con micropolvos ZnTiMWW conduce a un aumento significativo de la resistencia mecánica del moldeado (véase moldeados no tratados con agua de acuerdo con el Ejemplo 5.5 que tienen una resistencia al aplastamiento de sólo 4.4 N). Debido al hecho de que en los procesos a escala industrial en los que tales moldeados se emplean preferiblemente como catalizadores en procesos continuos y debido al hecho de que el uso preferido de los moldeados en estos procesos está en forma de catalizadores de lecho fijo expuestos a un esfuerzo mecánico continuo, el tratamiento de agua de la invención permite mejorar significativamente la aptitud mecánica de los moldeados.

35 La MAS RMN de <sup>29</sup>Si se muestra en la figura 22. Después de que la curva se había desconvoluido por las formas de línea Gaussiana-Lorentziana apropiadas, se observaron claramente seis picos.

Se encontró que la relación Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4 era 1.39. Claramente, el Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> se redujo considerablemente mediante el tratamiento de agua de la invención de 2.20 a 1.39.

40 La cantidad total de agua adsorbida determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 6 del moldeado fue de 6.7% en peso. Por lo tanto, se muestra claramente que el tratamiento de agua de la invención aumenta la hidrofobicidad del moldeado. Las isotermas de adsorción/desorción respectivas se muestran en la figura 27.

45 La relación de intensidad de la banda infrarroja en la región de 3708 +/-20 cm<sup>-1</sup> atribuida a los grupos silanol libres, con relación a la banda infrarroja en la región de 3688 +/-20 cm<sup>-1</sup> atribuida a los grupos de silanol vecinos fue menor de 1.35. En comparación con la relación de intensidad respectiva del moldeado no tratado con agua según el Ejemplo 5.4 (relación de intensidad respectiva de 1.9), la relación de intensidad disminuyó. El espectro IR del moldeado según el Ejemplo 5.5 se muestra en la figura 23, el espectro IR del moldeado según el Ejemplo 5.6 se muestra en la figura 24.

Otras características

50 La superficie de Langmuir se determina por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue 421 m<sup>2</sup>/g, la superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K según DIN 66133 fue de 303 m<sup>2</sup>/g. El volumen de intrusión total determinado según la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue 1.3 ml/g (mililitro/gramo), la superficie de poro total respectiva fue de 98.7 m<sup>2</sup>/g.

Se encontró que la fase cristalina de los moldeados presenta una estructura MWW pura. Ninguna otra fase cristalina de titanía, como anatasa, rutilo o brookita, o silicato de zinc cristalino (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), como la willemita, podría detectarse

mediante DRX.

**Ejemplo 5.7:** Ensayo de los moldeados como catalizador para la epoxidación de propeno

Prueba catalítica del micropolvo según la presente invención

El micropolvo Zn/Ti-MWW se sometió a la prueba de PO. Se obtuvo el siguiente valor:

5 Ensayo PO 14.6%

Claramente, la prueba PO muestra que el micropolvo según el presente puede servir como un buen catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Los extrudidos de Zn/Ti-MWW

10 El moldeado no tratado con agua que contiene el micropolvo Zn/Ti-MWW se sometió a la prueba PO. Se obtuvo el siguiente valor:

Prueba PO 8.1%

El moldeado tratado con agua que contiene el micropolvo Zn/Ti-MWW se sometió a la prueba PO. Se obtuvo el siguiente valor:

15 Prueba de PO de 8.4%

Claramente, la prueba PO muestra que tanto los moldeados no tratados con agua como los tratados con agua de acuerdo con la presente, sirven como un buen catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Aunque contiene material aglutinante, el moldeado no tratado con agua todavía exhibe un valor de prueba PO muy bueno comparado con el micropolvo puro. El moldeado tratado con agua presenta un valor de prueba PO aún mejor que muestra el impacto ventajoso del tratamiento de agua de la invención de los moldeados.

Breve descripción de las figuras

25 La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material TiMWW tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado según se obtiene según el Ejemplo de Referencia 1.4. En el eje x se muestran los valores en grados (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)).

La figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización según se obtiene según el Ejemplo 1. En el eje x, se muestran los valores en grados (2 Theta) en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)).

30 La figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldeado calcinado según se obtiene según el Ejemplo 2. En el eje x, los valores de grado (2 Theta) se muestran en el eje y, la intensidad Lin (Recuentos)).

La figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldeado calcinado y tratado con agua según se obtiene según el Ejemplo 3. En el eje x, se muestran los valores en grados (2 Theta) en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)).

35 La figura 5 muestra una imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrón secundario (SE) a 5 kV (kilovoltios)) de una muestra representativa del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización según se obtiene según el Ejemplo 1. La escala está indicada en la parte inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 200 micrómetros.

40 La figura 6 muestra una imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrón secundario (SE) a 5 kV (kilovoltio)) de una muestra representativa del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización según se obtiene según el Ejemplo 1. La escala se indica en la parte inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 20 micrómetros.

45 La figura 7 muestra una imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrón secundario (SE) a 5 kV (kilovoltios)) de una muestra representativa del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización según se obtiene según el Ejemplo 1. La escala se indica en la parte inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 5 micrómetros.

50 La figura 8 muestra una imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrón secundario (SE) a 5 kV (kilovoltios)) de una muestra representativa del material ZnTiMWW calcinado secado por pulverización según se obtiene según el Ejemplo 1. La escala se indica en la parte inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 500 nanómetros.

- La figura 9 muestra la página de título del manual de instrucciones de la máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento de Zwick a la que se hace referencia en el Ejemplo de Referencia 2.
- 5 La figura 10 muestra el espectro MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  del material tal como se obtiene del Ejemplo 2. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La figura 10 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber desconvolucionado por las formas de línea Gaussiana-Lorentziana apropiadas.
- La figura 11 muestra el espectro de MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  del material obtenido del Ejemplo 3. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La figura 11 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber desconvolucionado por las formas de línea Gaussiana-Lorentziana apropiadas.
- 10 La figura 12 muestra el resultado de la determinación de los valores de Dv10, Dv50 y Dv90 del micropolvo según se obtiene según el Ejemplo 1. En cuanto a los parámetros utilizados para la determinación, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 8. En el eje x, la partícula diámetro/micrómetro. En los ejes izquierdo y derecho, se muestra el % en volumen de las partículas del micropolvo. Los valores del eje y izquierdo se refieren a la distribución indicada por los rectángulos mientras que los valores del eje y derecho se refieren a la distribución como se indica por la curva integral.
- 15 La figura 13 muestra el resultado de las mediciones isotérmicas de adsorción/desorción de agua de los moldeados según el Ejemplo 2 y el Ejemplo 3. En el eje x, se muestra la humedad relativa (HR)/%. En el eje y, se muestra la absorción de Wáter (WU) en % en peso.
- La figura 14 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 2 (moldeado no tratado con agua). El eje x muestra el número de onda (WU) en  $\text{cm}^{-1}$ , el eje y muestra la absorbancia (A).
- 20 La figura 15 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 3 (moldeado tratado con agua). El eje x muestra el número de onda (wn) en  $\text{cm}^{-1}$ , el eje y muestra la absorbancia (A).
- La figura 16 muestra los resultados de la reacción de epoxidación continua según el Ejemplo 2 en términos del valioso óxido de propileno y la conversión de peróxido de hidrógeno. Los símbolos de la figura 16 tienen los siguientes significados:
- 25 S (PO)  $\text{H}_2\text{O}_2$  en % (eje y de la izquierda) (símbolo: triángulo no lleno) es la selectividad para el óxido de propileno con base en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definido como moles de óxido de propileno formados por unidad de tiempo dividido por moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo x 100
- 30 S (PO) C3" en % (eje de la izquierda) (símbolo: triángulo lleno) es la selectividad para el óxido de propileno a base de propileno definido como moles de óxido de propileno formado por unidad de tiempo dividido por moles de propileno consumido por unidad de tiempo x 100
- C en % (eje y de la izquierda) (símbolo: cuadrado no llenado) es la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo dividido por moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alimentados al reactor por unidad de tiempo x 100
- T en  $^{\circ}\text{C}$  (eje y de la derecha) (símbolo: círculo lleno) es la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor
- 35 t en horas (eje x) es el tiempo en flujo. El punto de partida (t=0) se toma como el momento en que la bomba dosificadora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se pone en marcha (todas las otras bombas se inician antes)
- La figura 17 muestra el resultado de la reacción de epoxidación continua según el Ejemplo 2 en términos de los subproductos oxígeno, hidroperóxidos y diol. Los símbolos de la figura 17 tienen los siguientes significados:
- 40  $\text{O}_2$  en % (eje y de la izquierda) (símbolo: estrella) es la selectividad para  $\text{O}_2$  basada en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como el doble del número de moles de  $\text{O}_2$  formado por unidad de tiempo dividido por los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo x 100
- ROOH en % (eje de la izquierda) (símbolo: cuadrado lleno) es la selectividad a los hidroperoxipropanoles basados en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como el doble del número de moles de hidroperoxipropanoles formados por unidad de tiempo dividido por los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo x 100
- 45 diol en % (eje izquierdo) (símbolo: círculo no llenado) es la selectividad a propilenglicol basada en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como el número de moles de propilenglicol formado por unidad de tiempo dividido por los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad tiempo x 100
- T en  $^{\circ}\text{C}$  (eje y derecho) (símbolo: círculo lleno) es la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor
- 50 t en horas (eje x) es el tiempo en flujo. El punto de partida (t = 0) se toma como el momento en que se inicia la bomba dosificadora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (todas las otras bombas se ponen en marcha antes)

La figura 18 muestra el resultado de la reacción de epoxidación continua de acuerdo con el Ejemplo 3 en términos del producto valioso óxido de propileno y la conversión de peróxido de hidrógeno. Los símbolos de la figura 18 tienen los siguientes significados:

5 S (PO)  $\text{H}_2\text{O}_2$  en % (eje y de la izquierda) (símbolo: triángulo no lleno) es la selectividad para el óxido de propileno con base en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definido como moles de óxido de propileno formados por unidad de tiempo dividido por moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo x 100

S (PO) C3" en % (eje y de la izquierda) (símbolo: triángulo lleno) es la selectividad para el óxido de propileno a base de propileno definido como moles de óxido de propileno formado por unidad de tiempo dividido por moles de propileno consumido por unidad de tiempo x 100

10 C en % (eje y de la izquierda) (símbolo: cuadrado no lleno) es la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo dividido por moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alimentados al reactor por unidad de tiempo X 100

T en °C (eje y de la derecha) (símbolo: círculo lleno) es la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor

15 t en horas (eje x) es el tiempo en flujo. Tomada como el momento en que la bomba dosificadora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se pone en marcha (todas las otras bombas se inician antes)

La figura 19 muestra el resultado de la reacción de epoxidación continua según el Ejemplo 3 en términos de los subproductos oxígeno, hidroperóxidos y diol. Los símbolos de la figura 19 tienen los siguientes significados:

20  $\text{O}_2$  en % (eje y de la izquierda) (símbolo: estrella) es la selectividad para  $\text{O}_2$  basada en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como el doble del número de moles de  $\text{O}_2$  formado por unidad de tiempo dividido por los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo x 100

ROOH en % (eje de la izquierda) (símbolo: cuadrado lleno) es la selectividad a los hidroperoxipropanoles basados en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como el doble del número de moles de hidroperoxipropanoles formados por unidad de tiempo dividido por los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad de tiempo x 100

25 diol en % (eje izquierdo) (símbolo: círculo no lleno) es la selectividad a propilenglicol basada en  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida como el número de moles de propilenglicol formado por unidad de tiempo dividido por los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumidos por unidad tiempo x 100

T en °C (eje y derecho) (símbolo: círculo lleno) es la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor

t en horas (eje x) es el tiempo en flujo. El punto de partida (t=0) se toma como el momento en que se inicia la bomba dosificadora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (todas las otras bombas se ponen en marcha antes)

30 La figura 20 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del micropolvo ZnTiMWW tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado, según se obtiene según el Ejemplo 5.4. En el eje x, se muestran los valores en grados (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)).

35 La figura 21 muestra el espectro MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  del material tal como se obtuvo del Ejemplo 5.5. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La figura 21 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber desconvolucionado por las formas de línea Gaussiana-Lorentziana apropiadas.

La figura 22 muestra el espectro de MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  del material tal como se obtuvo del Ejemplo 5.6. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La figura 22 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber desconvolucionado por las formas de línea Gaussiana-Lorentziana apropiadas.

40 La figura 23 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 5.5 (moldeado no tratado con agua). El eje x muestra el número de onda (wn) en  $\text{cm}^{-1}$ , el eje y muestra la absorbancia (A).

La figura 24 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 5.6 (moldeado tratado con agua). El eje x muestra el número de onda (wn) en  $\text{cm}^{-1}$ , el eje y muestra la absorbancia (A).

45 La figura 25 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldeado calcinado según se obtiene según el ejemplo 5.5. En el eje x, se muestran los valores en grados (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos))

La figura 26 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material de ZnTiMWW moldeado calcinado y tratado con agua, según se obtiene según el Ejemplo 5.6. En el eje x, se muestran los valores en grados (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos))

50 La figura 27 muestra el resultado de las mediciones isotérmicas de adsorción/desorción de agua de los moldeados según el Ejemplo 5.5 (círculos rellenos) y el Ejemplo 5.6 (círculos vacíos). En el eje x, se muestra la humedad

relativa (HR)/%. En el eje y, se muestra la absorción de agua (WU) en % en peso.

Literatura citada

- Chemistry Letters (2000) pp. 774-775
- J. Phys. Chem. B 105 (2001) p. 2897
- 5 - US 6,759,540
- US 7,608,728
- JP 2008-200553 A
- US 7,273,826
- US 7,476,770
- 10 - US 6,114,552

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor de  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, comprendiendo dicho micropolvo mesoporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría de Hg según DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, por lo menos 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo MWW de estructura que contiene titanio y zinc ( $ZnTiMWW$ ), donde el valor de  $Dv_{10}$  representa el tamaño medio de partícula donde el 10% en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño más pequeño.
2. El micropolvo de la reivindicación 1, que tiene un valor de  $Dv_{10}$  en el intervalo de 2 a 5.5 micrómetros, preferiblemente de 3 a 5.5 micrómetros.
- 10 3. El micropolvo de la reivindicación 1 o 2, que tiene un valor de  $Dv_{50}$  en el intervalo de 7 a 25 micrómetros, en el que el valor de  $Dv_{50}$  representa el tamaño medio de partícula en el que 50% en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño menor.
- 15 4. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los mesoporos tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferiblemente de 15 a 40 nm, más preferiblemente de 20 a 30 nm, según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.
- 20 5. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro medio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de más de 50 nm, teniendo dichos macroporos preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 0.05 a 3 micrómetros, según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.
6. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los microporos del  $ZnTiMWW$  tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.0 a 1.2 nanómetro como se determina por adsorción de nitrógeno según DIN 66135.
7. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99.7% en peso del  $ZnTiMWW$ .
- 25 8. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el  $ZnTiMWW$  contiene zinc en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn y con base en el peso de  $ZnTiMWW$ .
- 30 9. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el  $ZnTiMWW$  contiene titanio en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.8% en peso, calculado como Ti y con base en el peso de  $ZnTiMWW$ .
10. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene una cristalinidad, determinada por análisis de difracción de rayos X (XRD), de al menos (80 +/-10)%, preferiblemente de al menos (85 +/-10) %.
- 35 11. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.001% en peso, preferiblemente menos de 0.0001% en peso de un metal noble, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de ellos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de ellos.
- 40 12. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.1% en peso, preferiblemente menos de 0.01% en peso de boro.
13. El micropolvo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que es un polvo de pulverización, obtenible u obtenido por secado por pulverización.
14. Un moldeado, que comprende el micropolvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, comprendiendo además el moldeado preferiblemente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
- 45 15. El moldeado de la reivindicación 14, que comprende mesoporos que tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de 4 a 40 nm, preferiblemente de 20 a 30 nm según se determina por porosimetría de Hg según DIN 66133.
16. El moldeado según la reivindicación 14 o 15, que tiene una cristalinidad, determinada por análisis XRD, de al menos (55 +/-10)%, preferiblemente en el intervalo de (55 a 75) +/-10%.
- 50 17. El moldeado de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad en el intervalo de 30 a 20% en peso, constituyendo el micropolvo junto con el aglutinante de sílice al menos el 99% en peso del moldeado, en el que el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo

6%, preferiblemente como máximo 3%, determinado de acuerdo con MAS RMN <sup>29</sup>Si.

5 18. El moldeado de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, que es una hebra que tiene una sección transversal circular y un diámetro en el intervalo de 1.5 a 1.7 mm y que tiene una resistencia al aplastamiento de al menos 5 N, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 N, determinándose la resistencia al aplastamiento mediante la máquina de ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en la descripción.

19. El moldeado de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN de dicho moldeado comprende seis picos en las siguientes posiciones

Pico 1 a -98 +/- x ppm

10 Pico 2 a -104 +/- x ppm

Pico 3 a -110 +/- x ppm

Pico 4 a -113 +/- x ppm

Pico 5 a -115 +/- x ppm

Pico 6 a -118 +/- x ppm

15 con x en cualquiera de los picos de 1.5, preferiblemente 1.0, más preferiblemente 0.5,

donde Q que se define como

$$Q = 100 * \{ [a_1+a_2] / [a_4+a_5+a_6] \} / a_3$$

20 es como máximo 2.5, preferiblemente como máximo 1.6, preferiblemente como máximo 1.4, siendo [a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub>] la suma de las áreas de pico de los picos 1 y 2 y [a<sub>4</sub>+a<sub>5</sub>+ a<sub>6</sub>] la suma de las áreas de pico de picos 4, 5, y 6, y siendo a<sub>3</sub> el área de pico del pico 3.

20. El moldeado de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8% en peso, preferiblemente de 4 a 7% en peso.

25 21. El moldeado de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, comprendiendo el espectro infrarrojo de dicho moldeado una banda en la región de (3700-3750) +/-20 cm<sup>-1</sup> y una banda en la región de (3670-3690) +/-20 cm<sup>-1</sup>, en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700-3750) +/-20 cm<sup>-1</sup> con respecto a la banda en la región de (3670-3690) +/-20 cm<sup>-1</sup> es como máximo 1.5, preferiblemente como máximo 1.4.

22. Un proceso que comprende

(i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico microporoso libre de aluminio de tipo estructural MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

30 (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) al secado por pulverización para obtener un micropolvo;

(iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii),

en el que el micropolvo obtenido en (ii) o (iii), preferiblemente en (iii), es el micropolvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

35 23. El proceso de la reivindicación 22, en el que la suspensión proporcionada en (i) tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, siendo preferiblemente una suspensión acuosa.

24. El proceso de la reivindicación 22 o 23, en el que el ZnTiMWW de acuerdo con (i) contiene zinc en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn, y titanio en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.8% en peso, calculada como Ti y basada en el peso del ZnTiMWW.

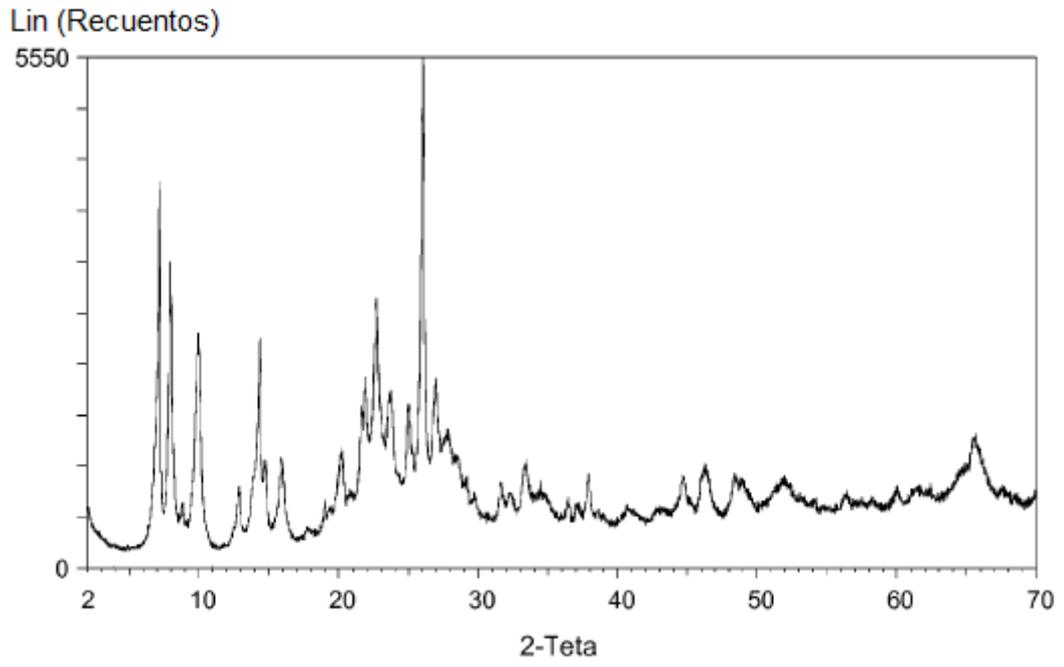
40 25. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en el que en (ii) se utiliza un aparato de pulverización, preferiblemente una torre de pulverización para pulverizar la suspensión, teniendo dicho aparato al menos una boquilla de pulverización, preferiblemente al menos una boquilla de dos componentes, teniendo dicha boquilla un diámetro en el intervalo de 3.5 a 4.5 mm.

45 26. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en el que en (ii) se utiliza un aparato de pulverización, preferiblemente una torre de pulverización para secar por pulverización la suspensión, funcionando dicho aparato con un gas de boquilla que tiene una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 30°C, y un gas de secado que tiene una temperatura en el intervalo de 250 a 350°C, preferiblemente de 275 a 325°C, siendo

preferiblemente dicho gas de boquilla un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico, y dicho gas de secado preferiblemente es un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico.

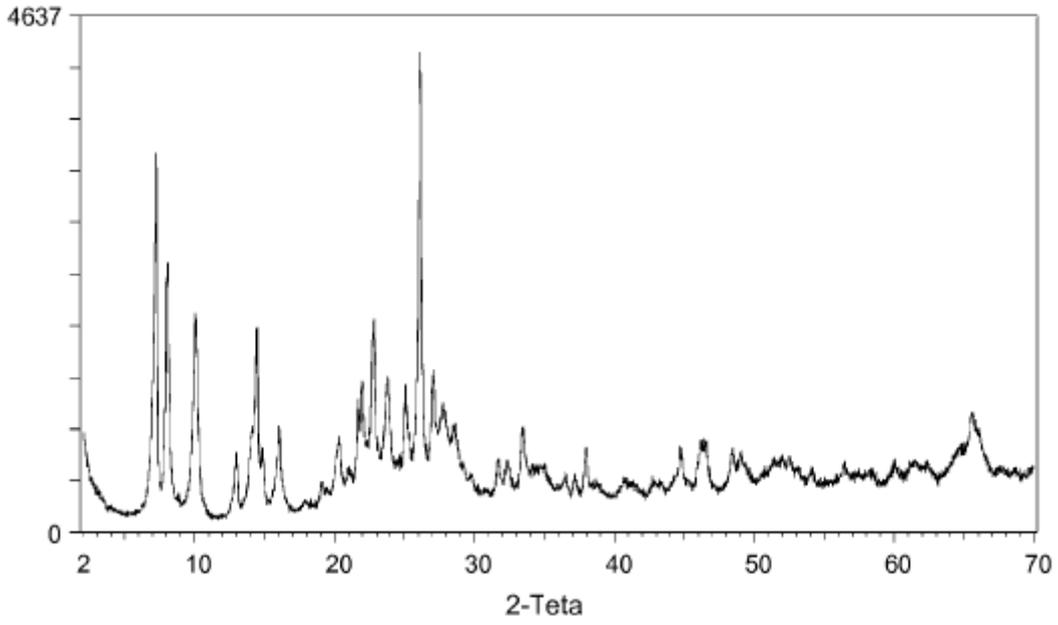
27. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, en el que en (iii), el micropolvo se calcina a una temperatura en el intervalo de 600 a 700°C durante una duración en el intervalo de 0.5 a 6 h.
- 5 28. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, que comprende además  
 (iv) conformar el micropolvo obtenido en (ii) o (iii) para obtener un moldeado;  
 (v) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en (iv).
29. El proceso de la reivindicación 28, en el que la conformación según (iv) comprende  
 10 (aa) mezclar el micropolvo con un aglutinante o un precursor de aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice o un precursor de aglutinante de sílice, en el que la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo en relación con la sílice contenida en o resultante del aglutinante de sílice está en el intervalo de 3:7 a 1:4, para obtener una mezcla;  
 15 (bb) conformación de la mezcla obtenida en (aa) para obtener el moldeado, preferiblemente dicha conformación consiste en someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión a partir de la cual se obtienen preferiblemente hebras que tienen un diámetro preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0 mm, más preferiblemente de 1.5 a 1.7 mm.
30. El proceso de la reivindicación 29, en el que en (aa), se añade un carbohidrato y/o agua como agente de adhesión.
31. El proceso de la reivindicación 29 o 30, en el que la mezcla en (aa) se lleva a cabo durante una duración en el intervalo de 15 a 60 min, preferiblemente de 30 a 55 min, más preferiblemente de 40 a 50 min.
- 20 32. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 28 a 31, en el que en (iv) no se añade ningún agente formador de mesoporos seleccionado del grupo que consiste en óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.
- 25 33. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en el que en (v), el moldeado se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C durante una duración en el intervalo de 10 a 20 horas y se calcina a una temperatura en el intervalo de 500 a 600°C durante una duración en el intervalo de 0.5 a 2 h.
34. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 28 a 33, que comprende además  
 (vi) someter el moldeado obtenido en (iv) o (v), preferiblemente en (v), a un tratamiento de agua;  
 (vii) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua,  
 30 en el que el moldeado obtenido en (vi) o (vii), preferiblemente en (vii), es preferiblemente el moldeado según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21.
35. El proceso de la reivindicación 34, en el que en (vi), el tratamiento con agua comprende tratar el moldeado con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200°C, preferiblemente de 125 bis 175°C, más preferiblemente de 140 a 150°C durante un período de 2 a 24 horas, preferiblemente de 6 a 10 h.
- 35 36. El proceso de la reivindicación 34 o 35, en el que en (vi), la relación en peso del moldeado con respecto al agua está en el intervalo de 0.02 a 0.08, preferiblemente de 0.03 a 0.07, más preferiblemente de 0.04 a 0.06.
37. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 34 a 35, en el que en (vii), el moldeado tratado con agua se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C durante una duración en el intervalo de 10 a 20 h y se calcinan a una temperatura en el intervalo de 400 a 500°C durante una duración en el intervalo de 1 a 3 h.
- 40 38. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 28 a 37, en el que el moldeado no está sometido a vaporización.
39. Uso del micropolvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o del moldeado según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, como catalizador, preferiblemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como solvente.

Figura 1

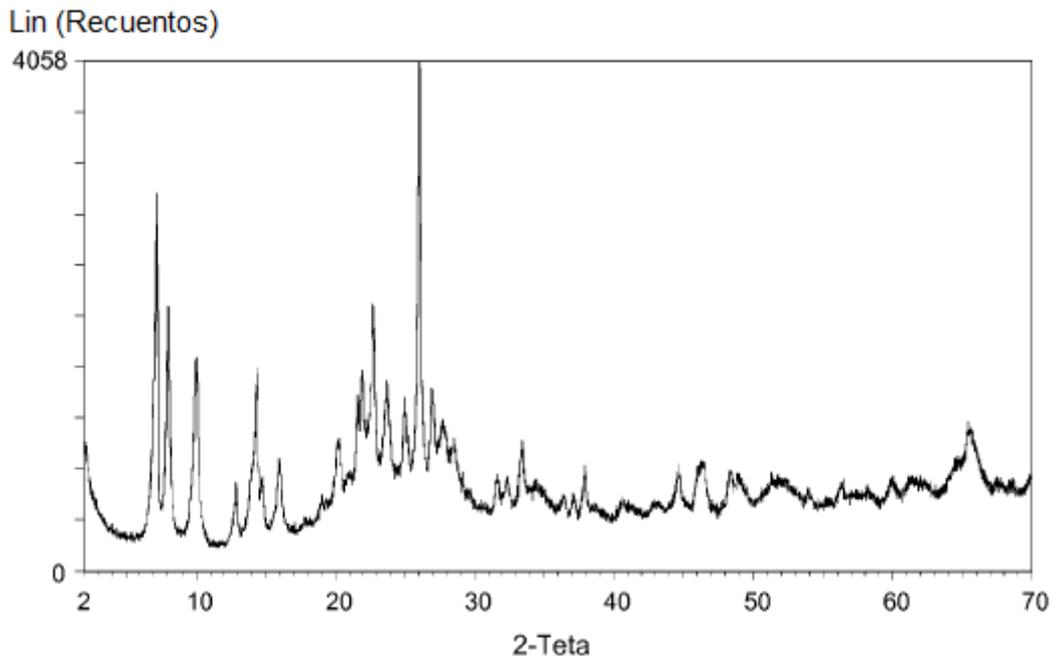


**Figura 2**

Lin (Recuentos)

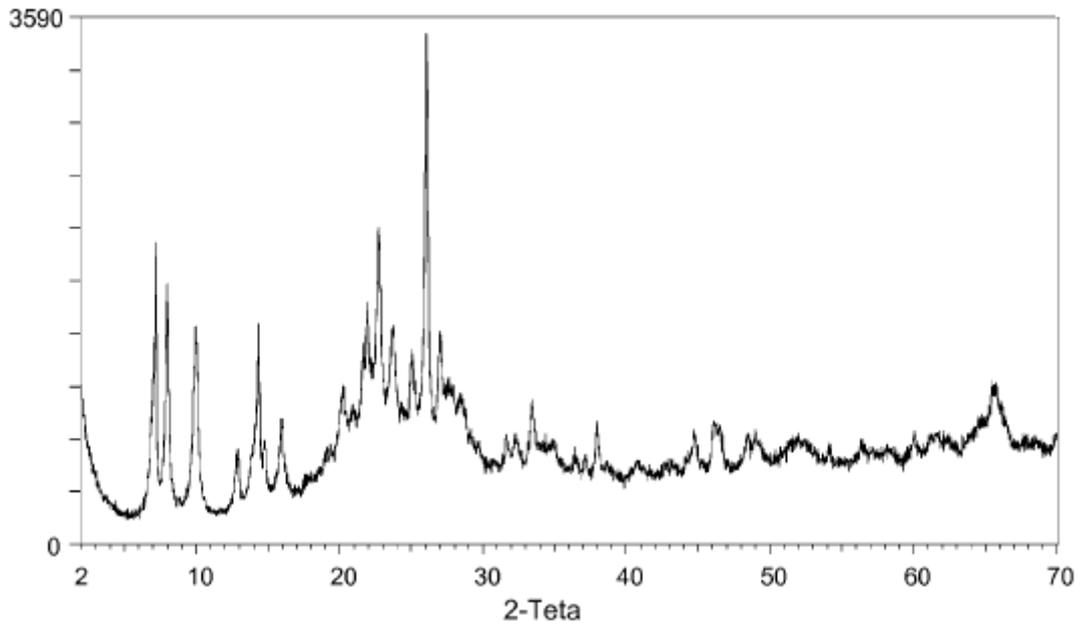


**Figura 3**

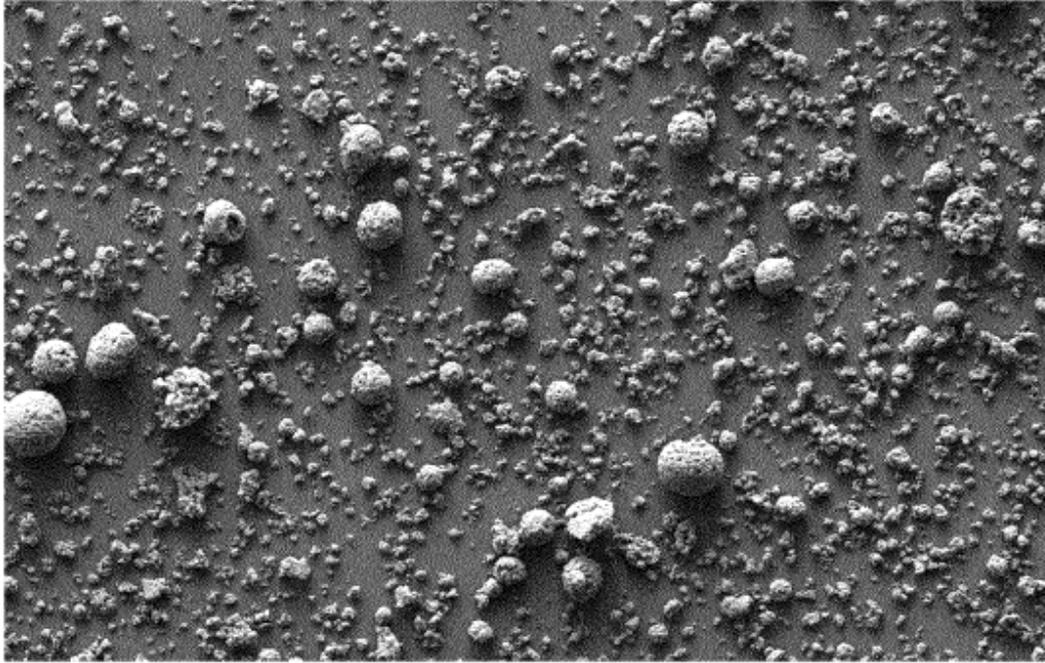


**Figura 4**

Lin (Recuentos)

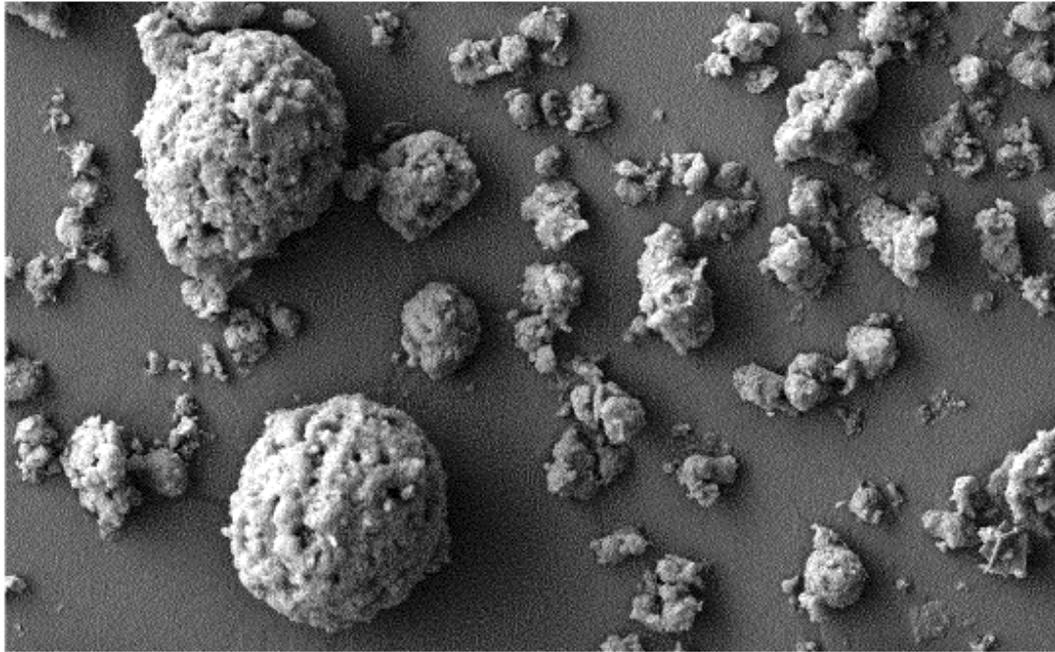


**Figura 5**



200 micrómetro

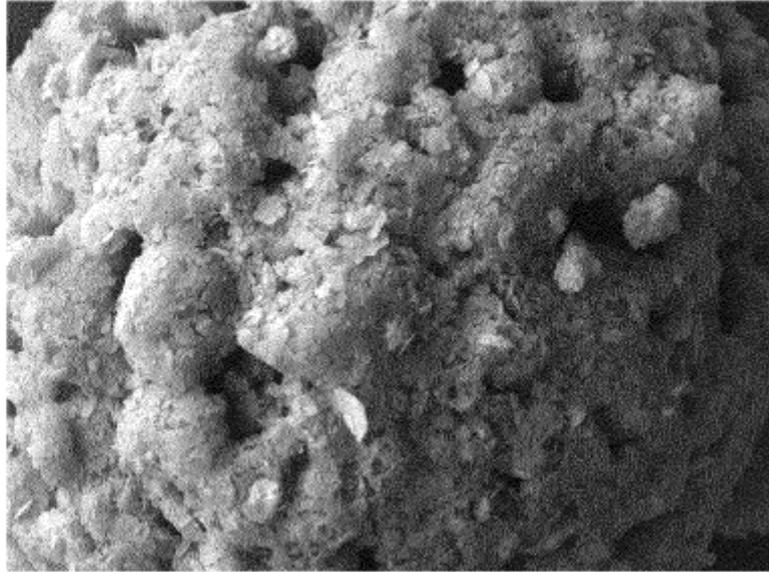
**Figura 6**



1500 : 1

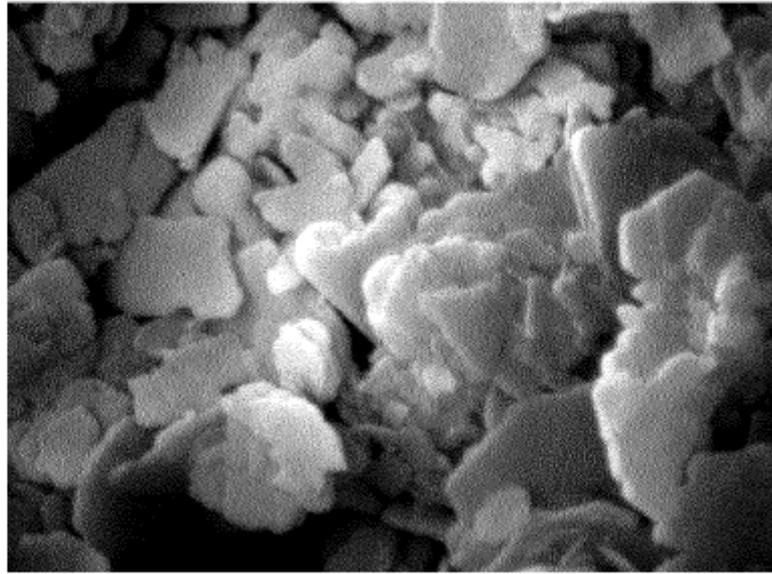
20 micrómetro

**Figura 7**



5 micrómetro

**Figura 8**



50000 : 1

500 nm

Figura 9

**Register 1: Betriebsanleitung  
Sicherheitshandbuch  
für die Material-Prüfmaschine  
Z2.5/TS1S**

imagen no reproducida

Copyright © 2000, Zwick GmbH & Co. D-89079 Ulm

Werk-Nummer: 141140  
AB-/ Dossier-Nummer: 441801

Figura 10

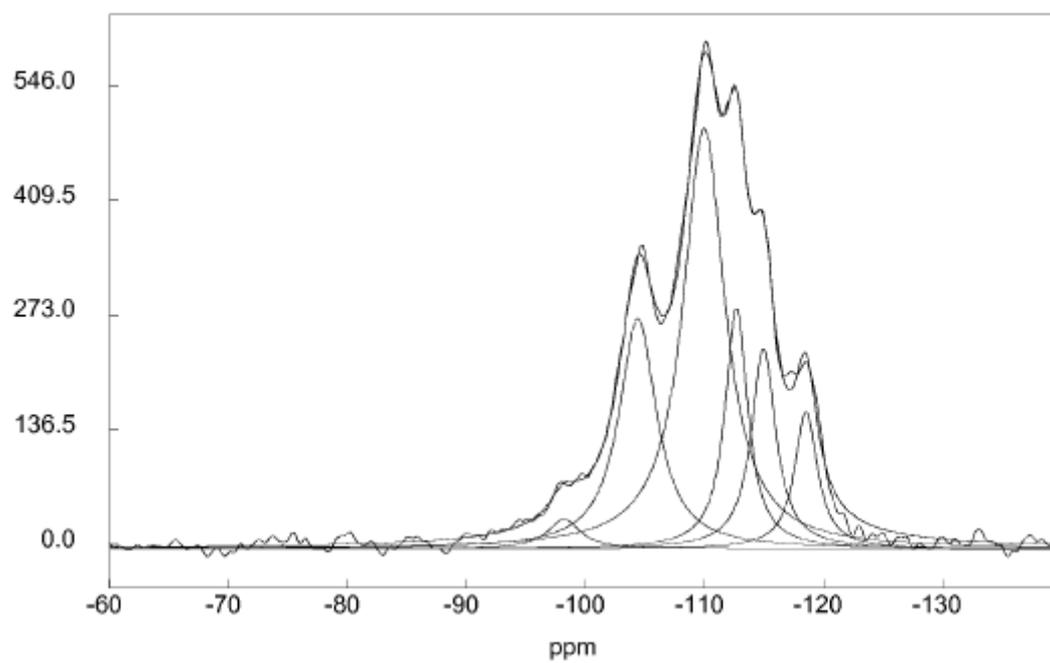


Figura 11

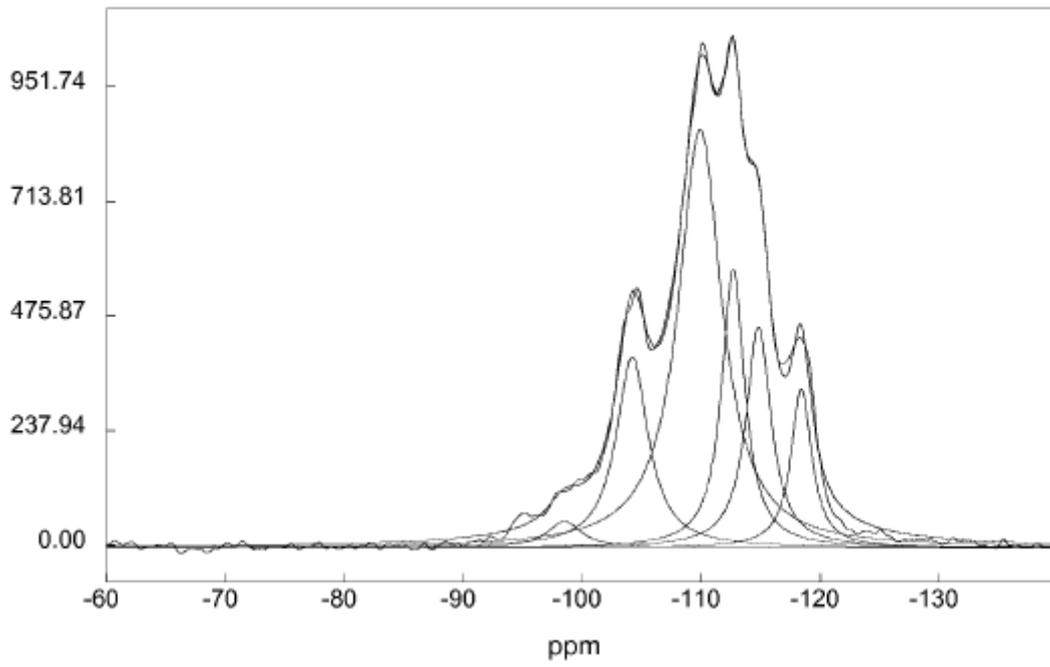


Figura 12

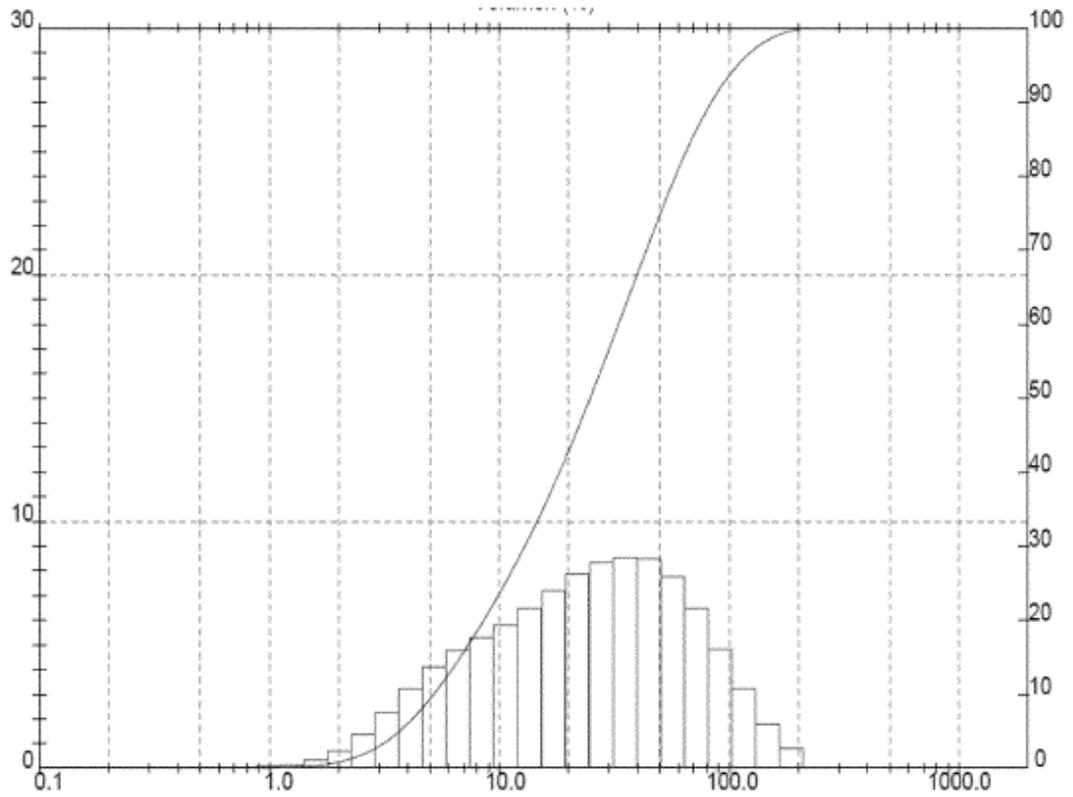


Figura 13

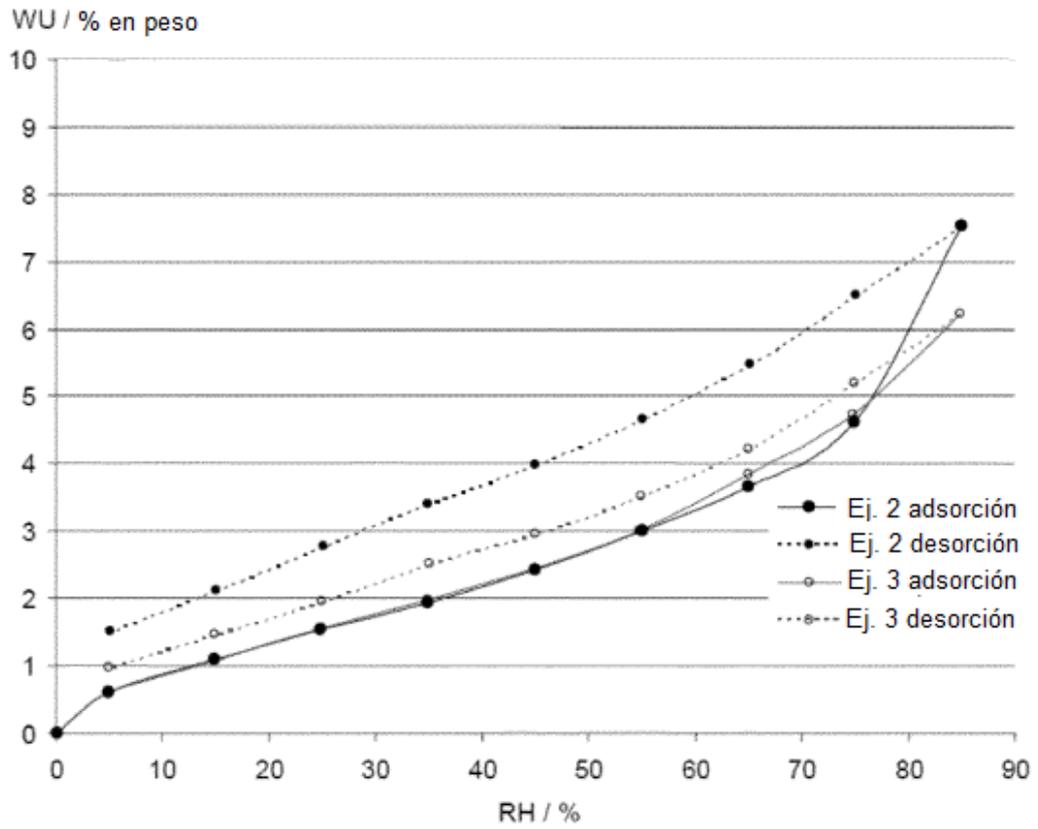


Figura 14

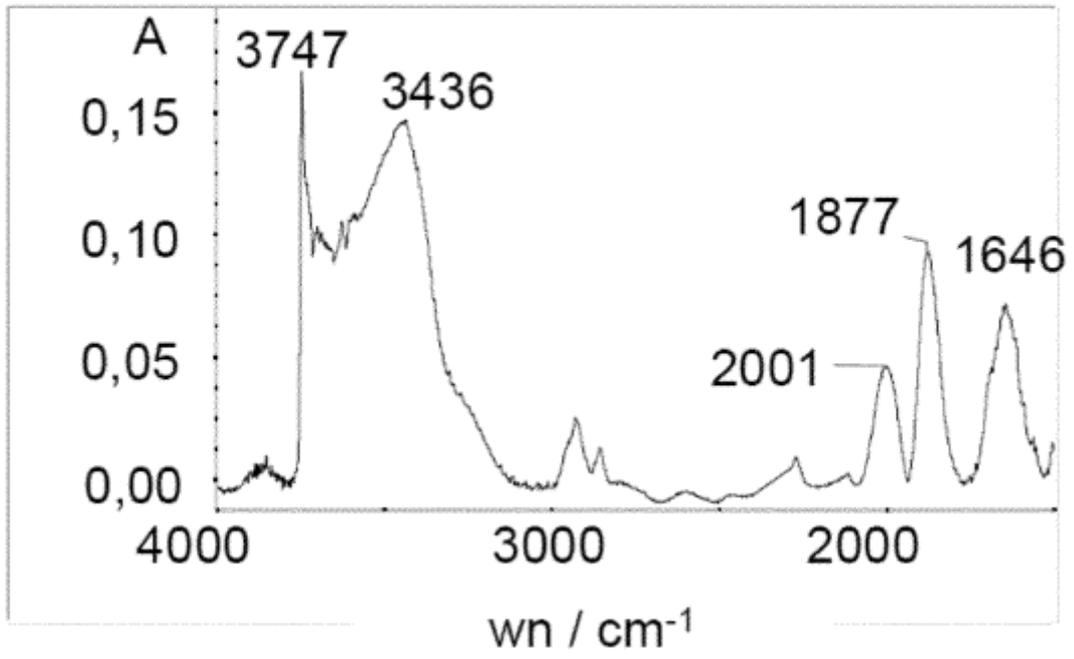


Figura 15

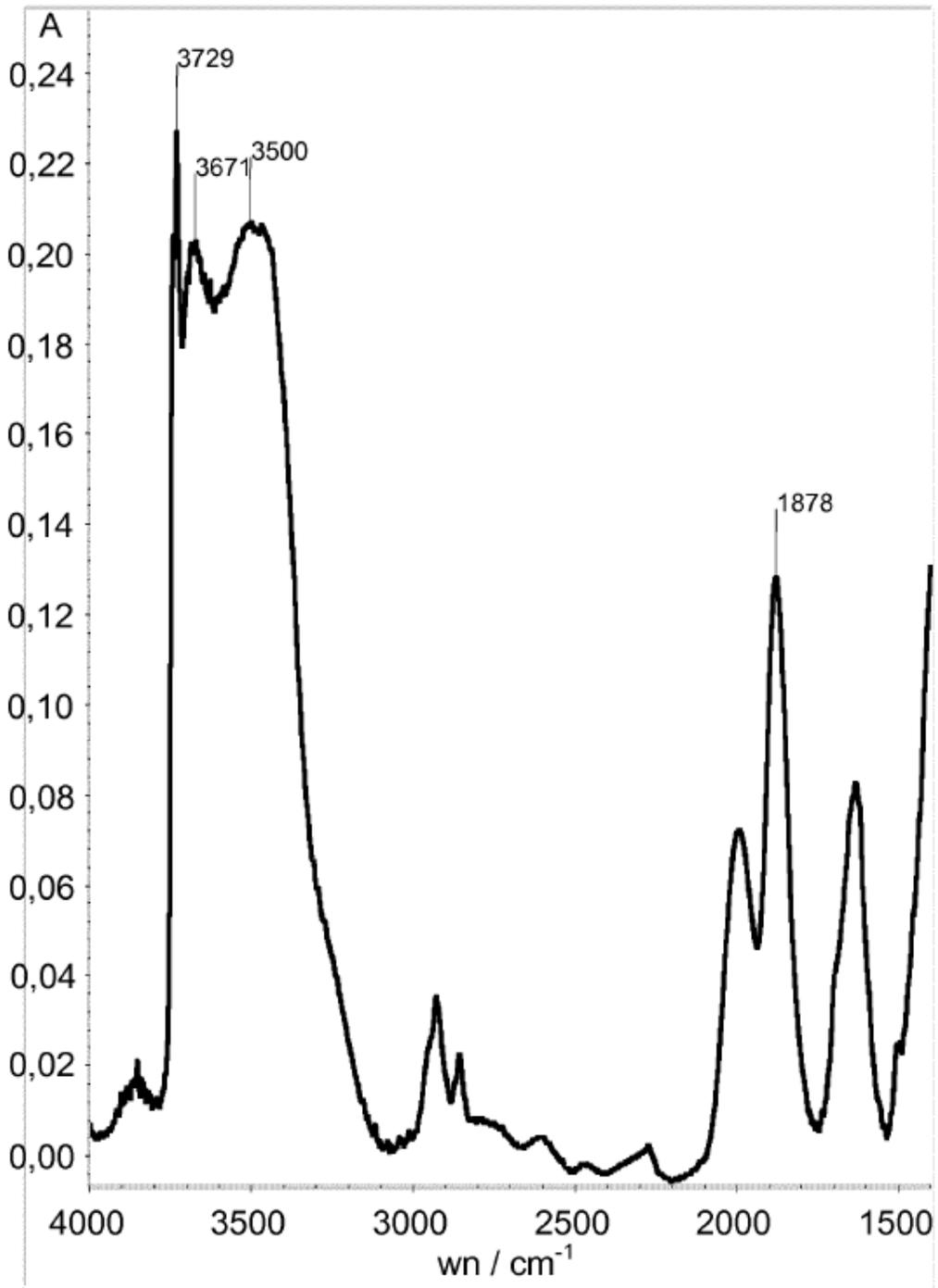


Figura 16

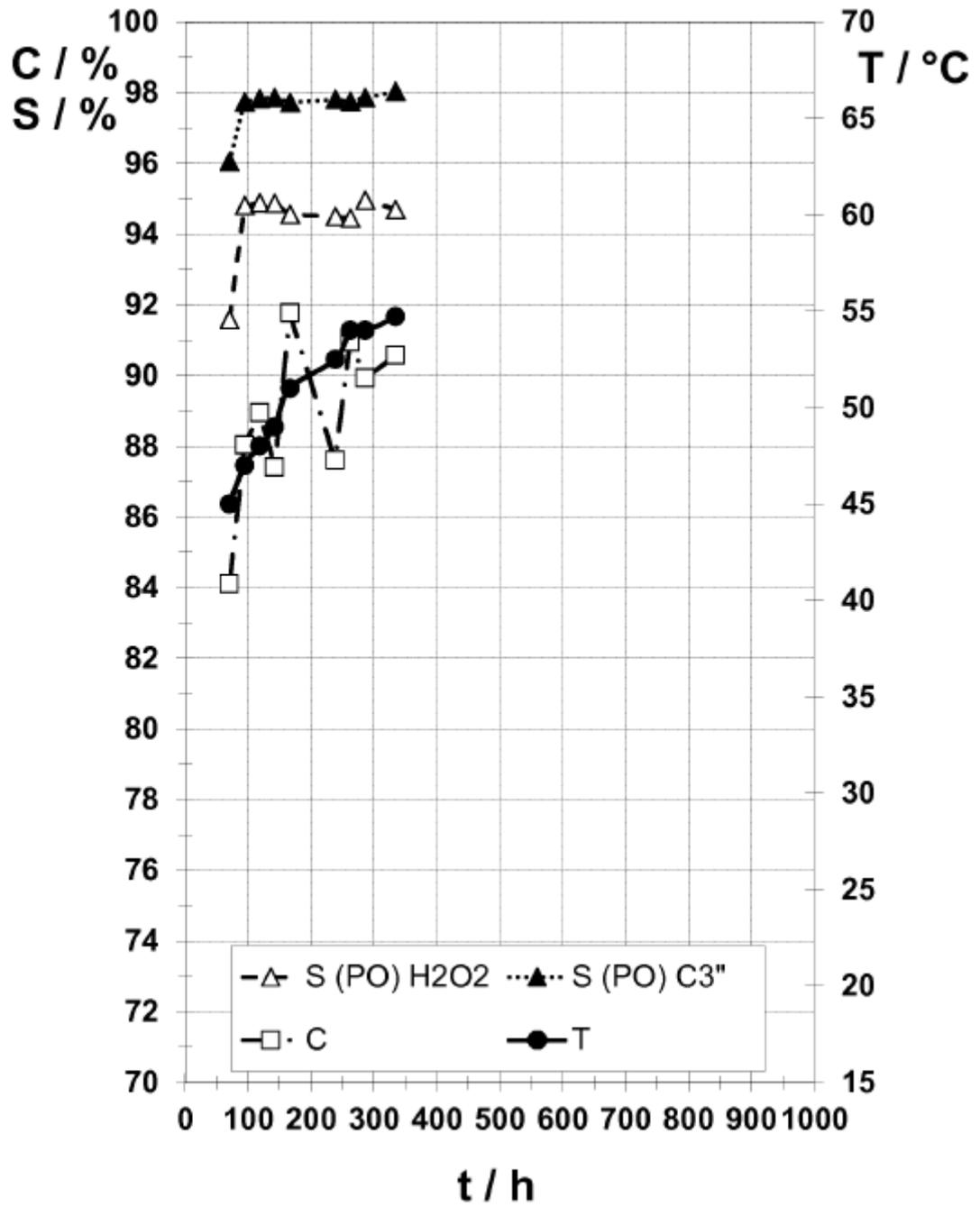


Figura 17

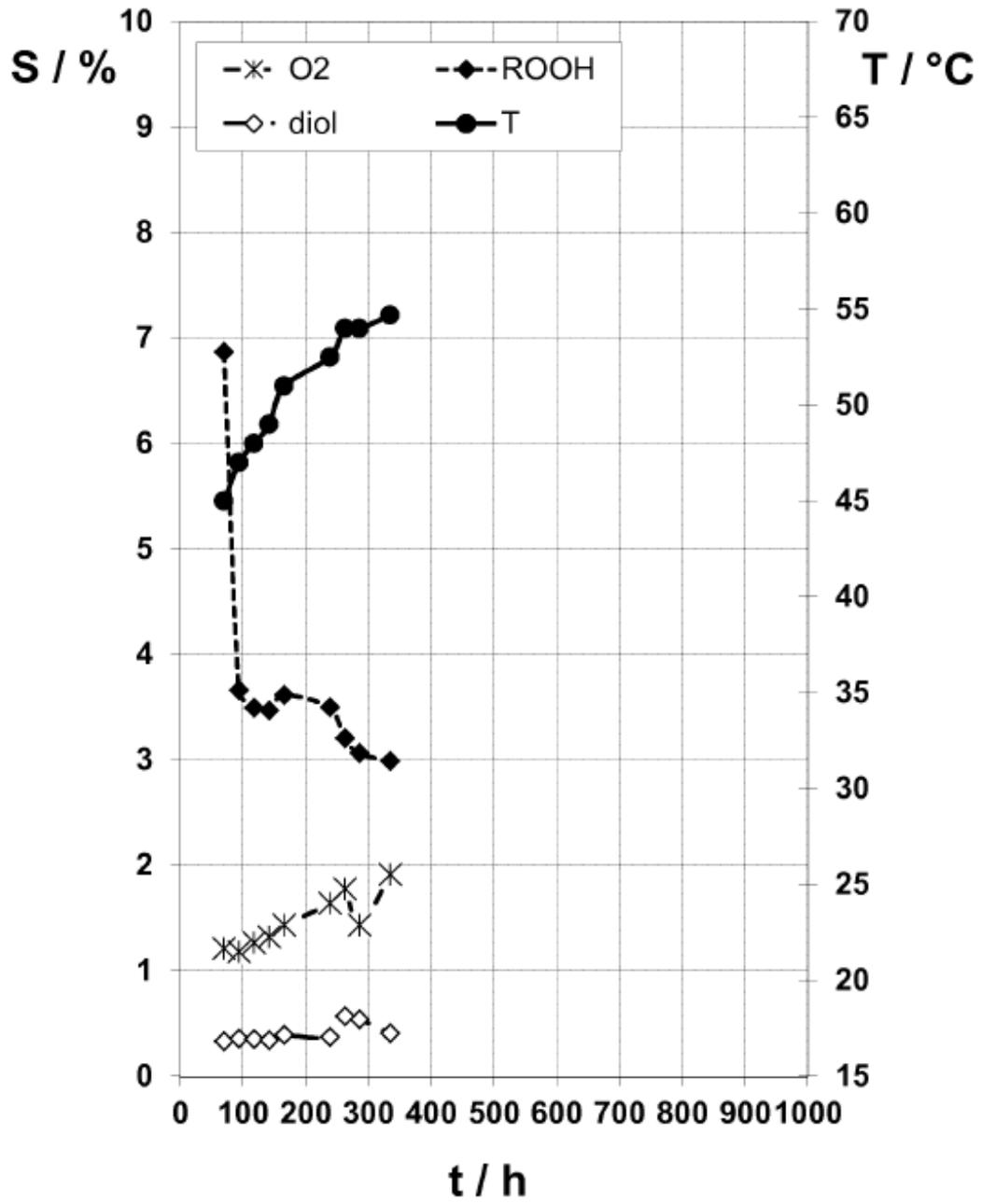


Figura 18

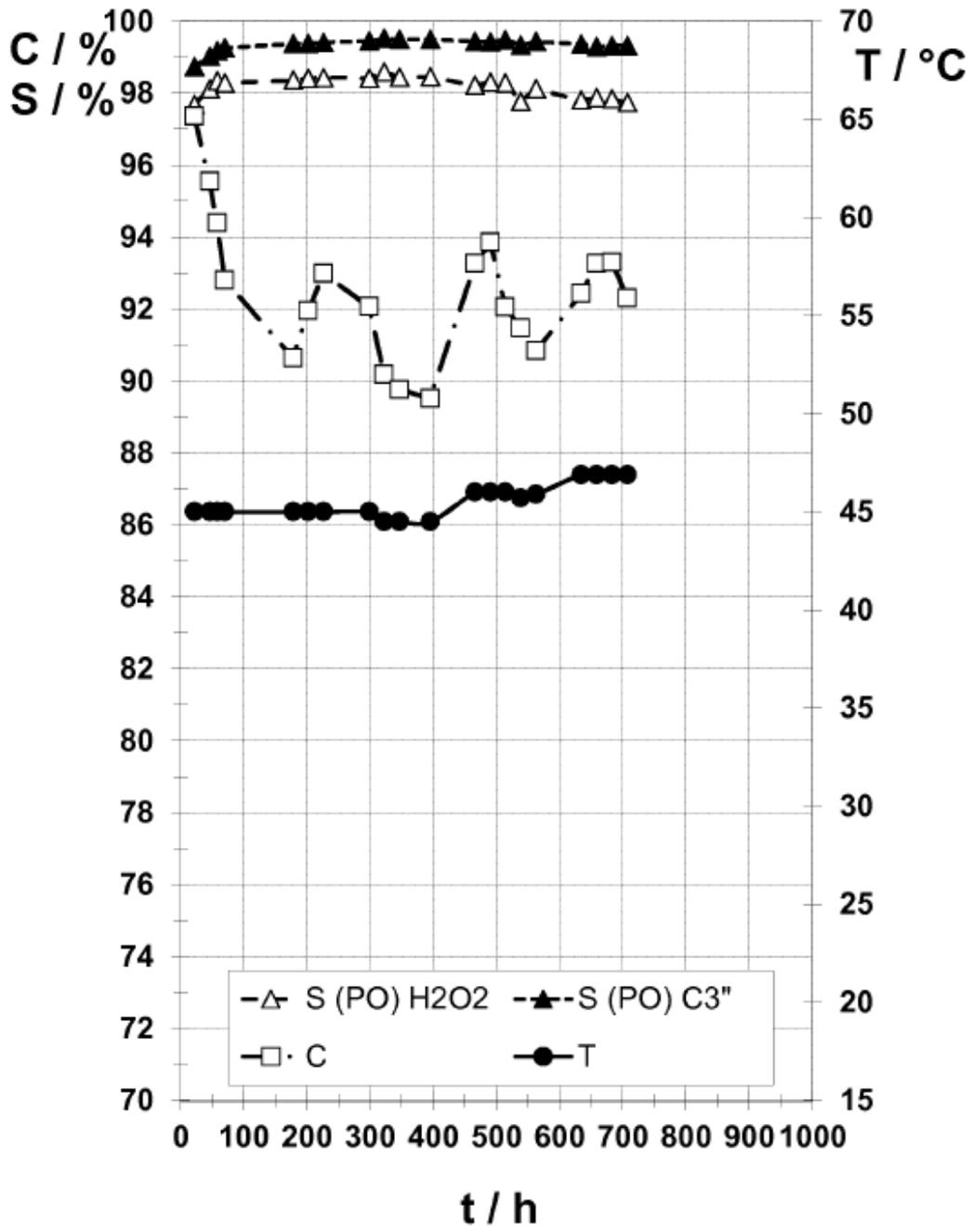


Figura 19

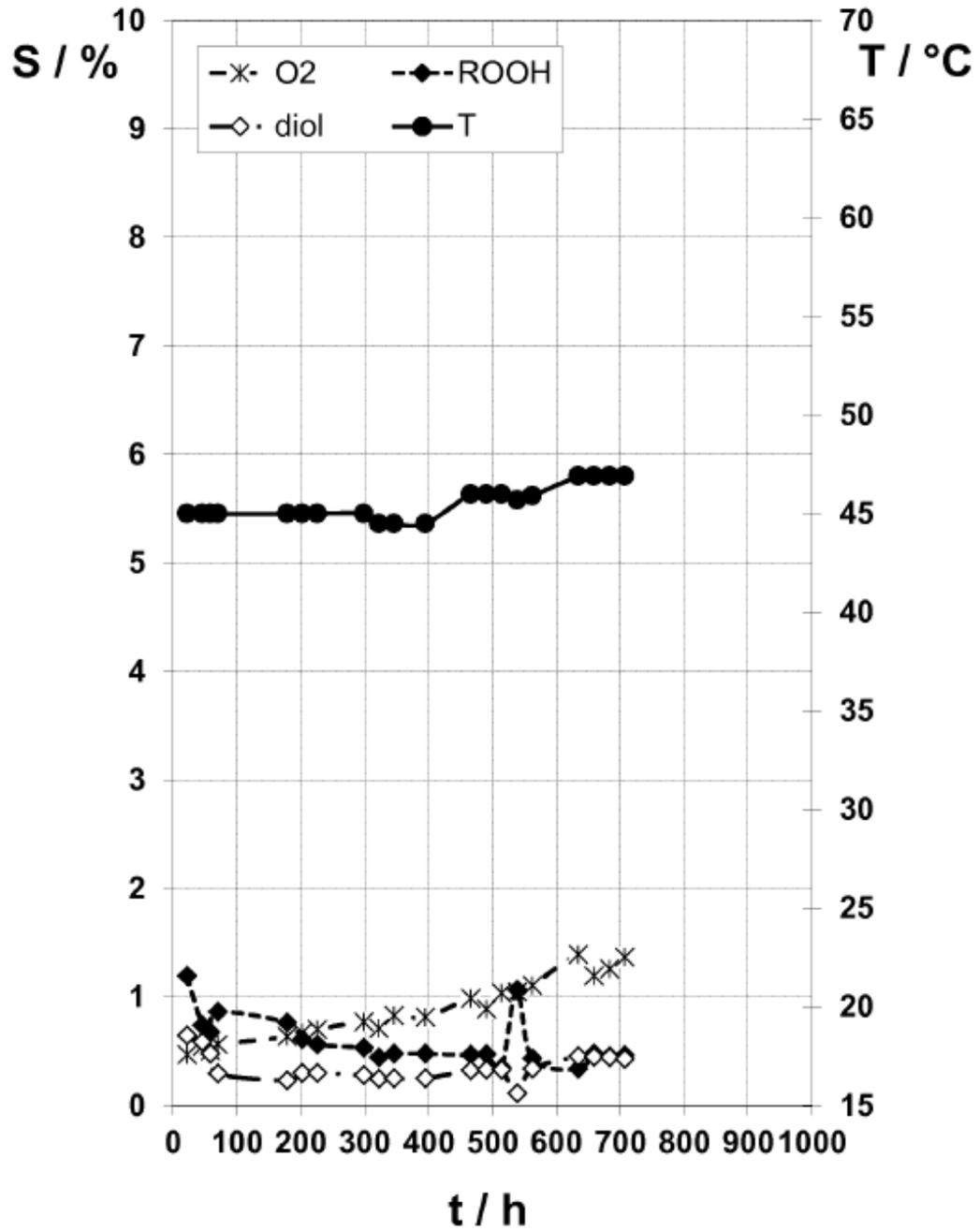


Figura 20

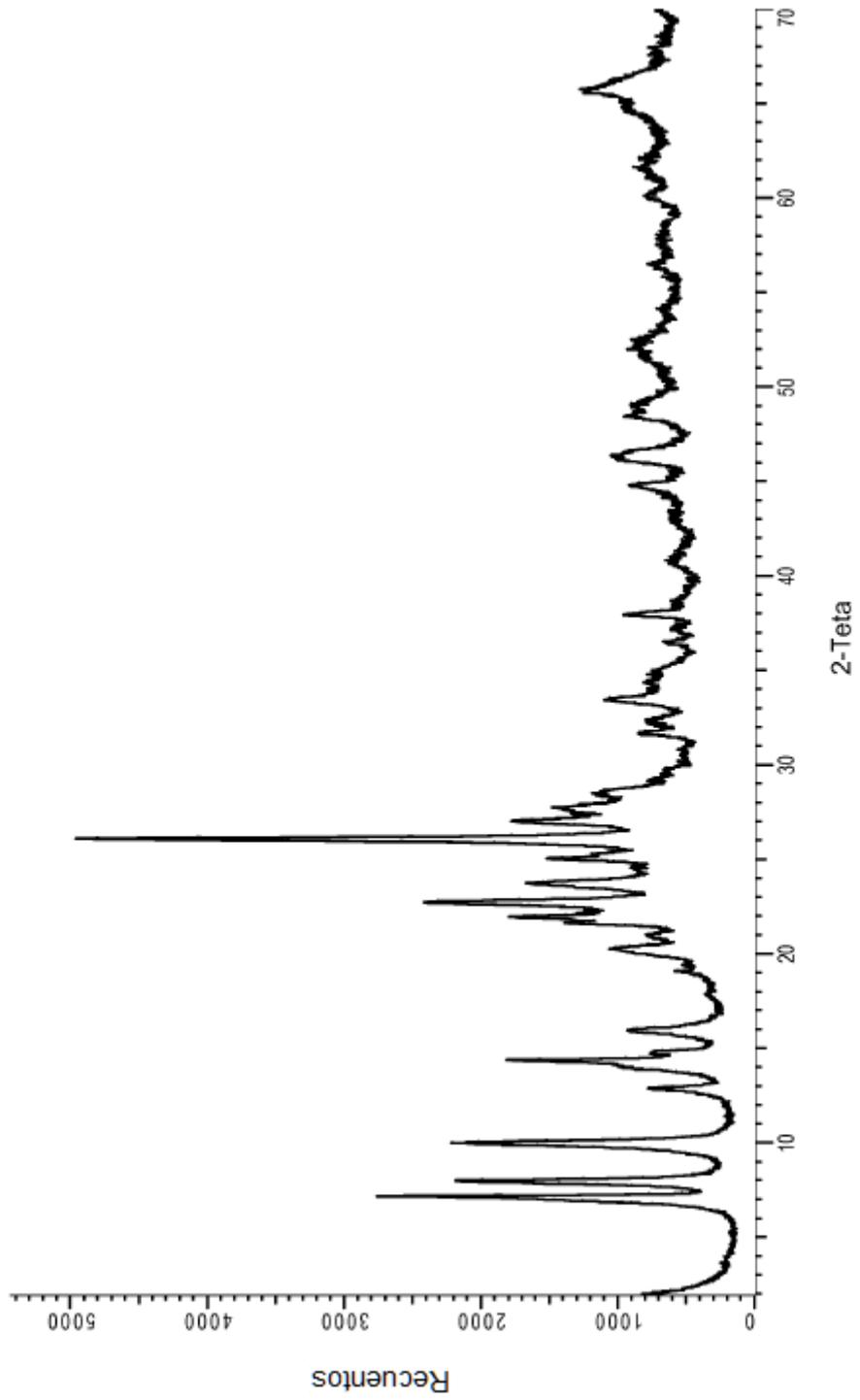
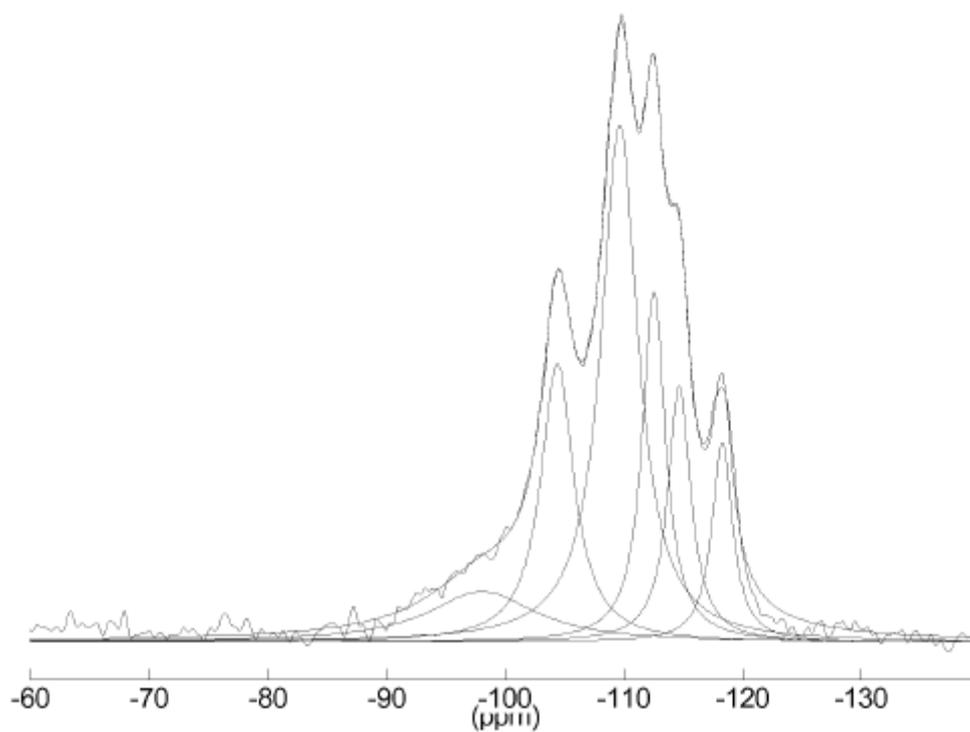


Figura 21



**Figura 22**

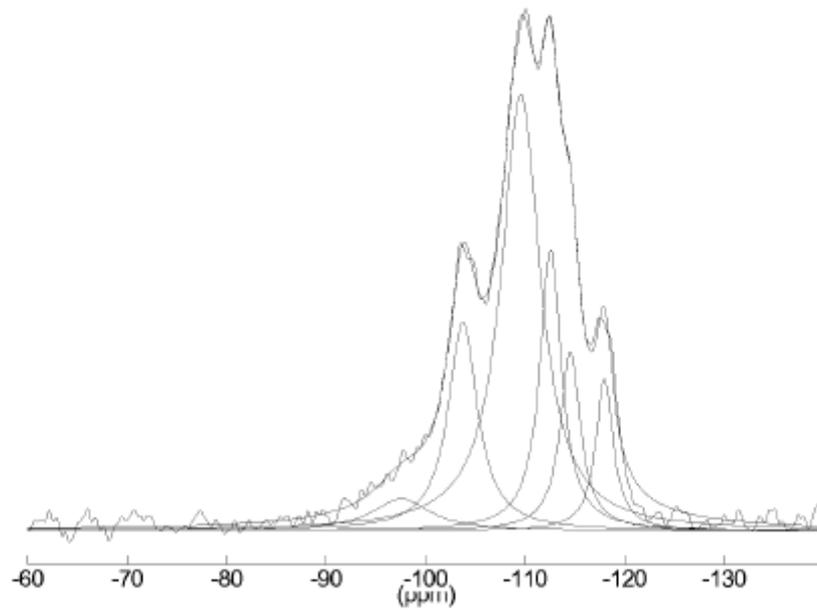


Figura 23

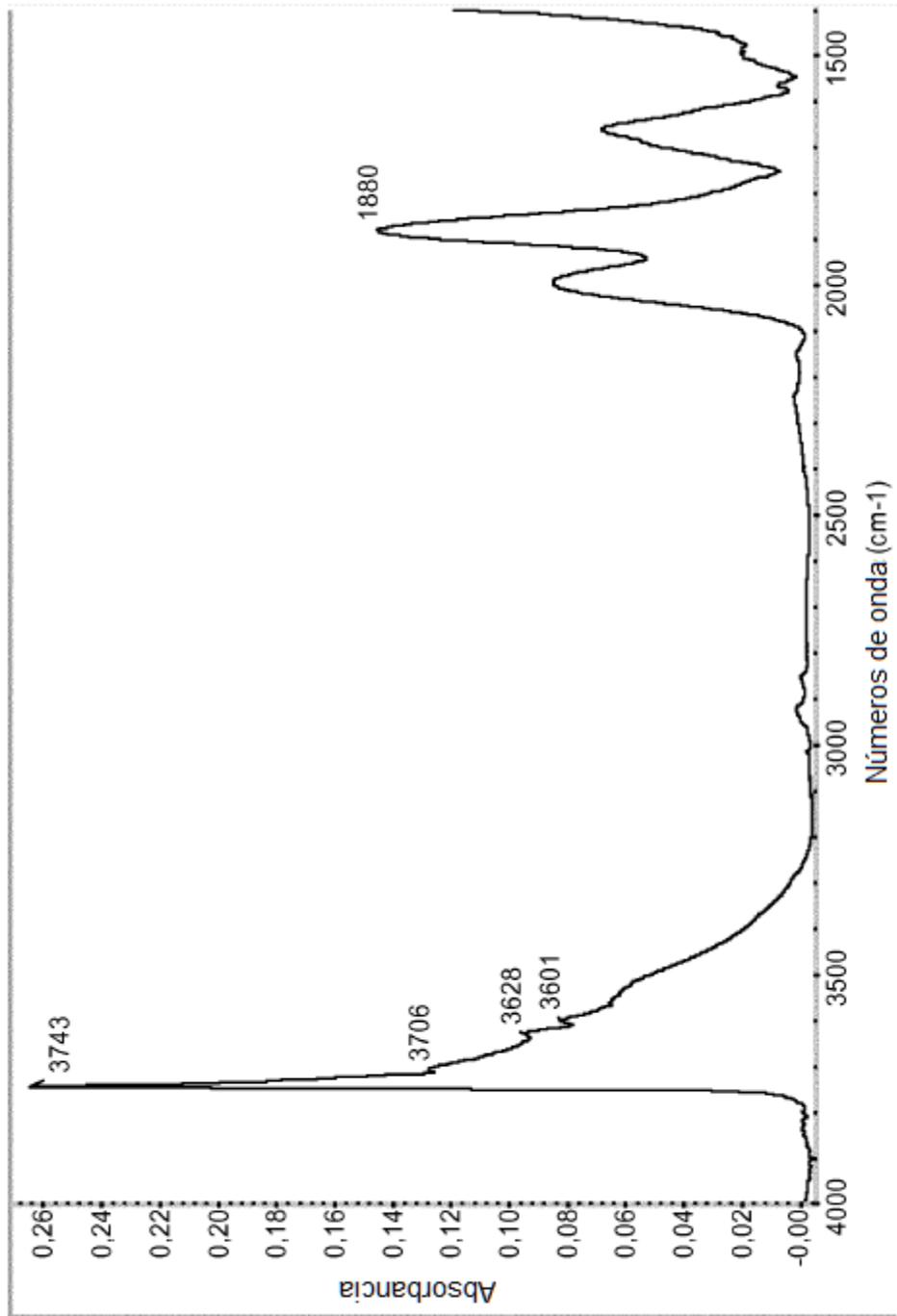


Figura 24

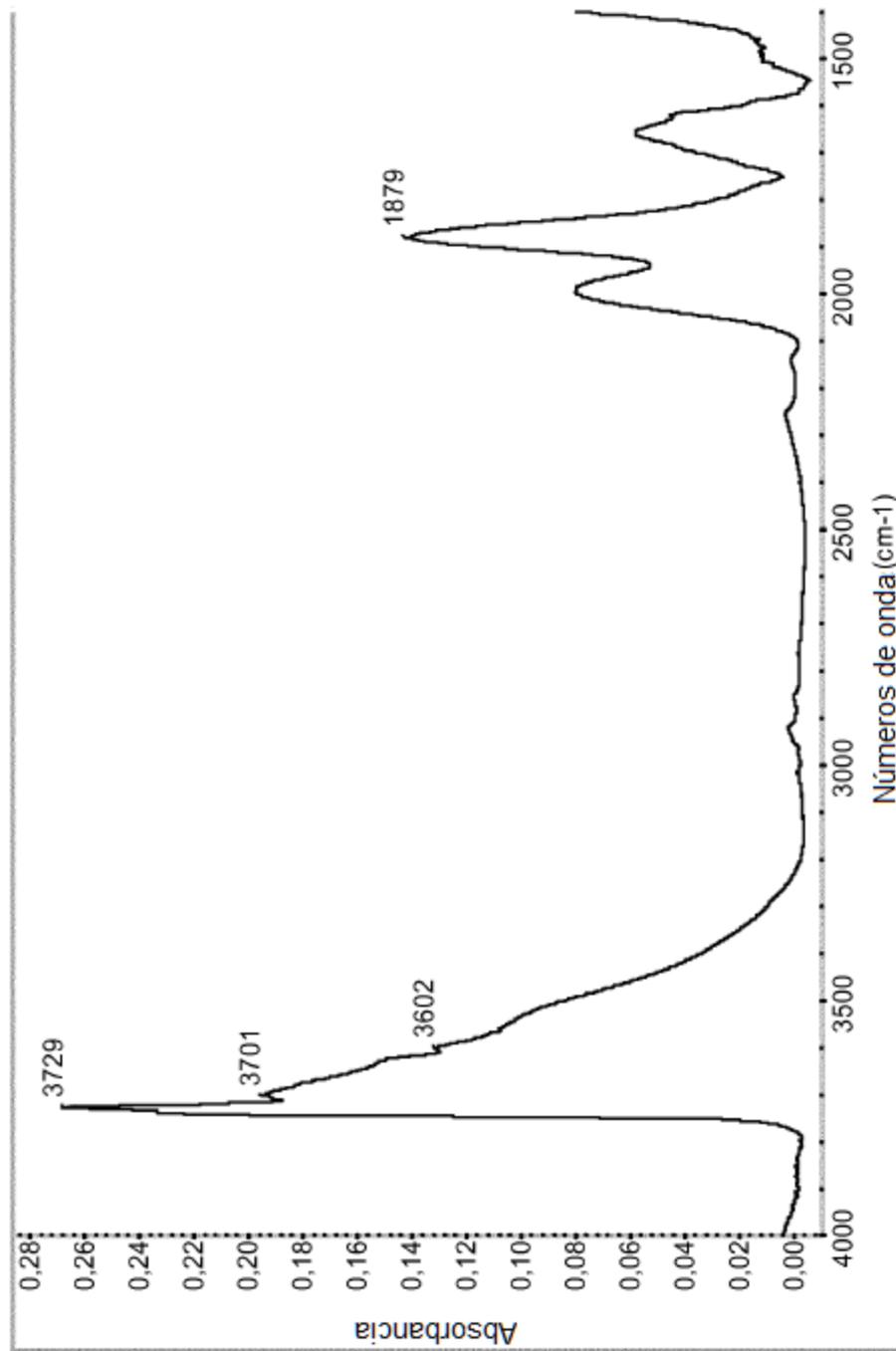


Figura 25

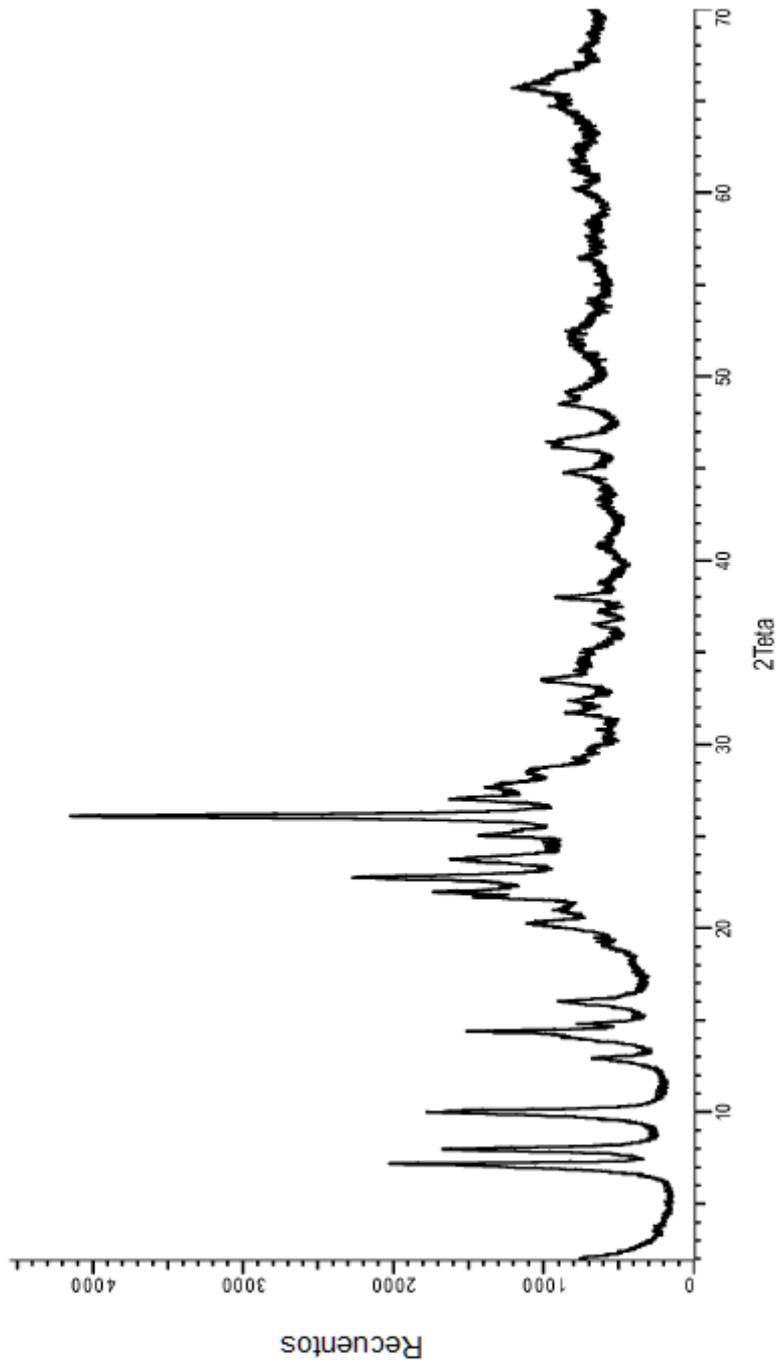


Figura 26

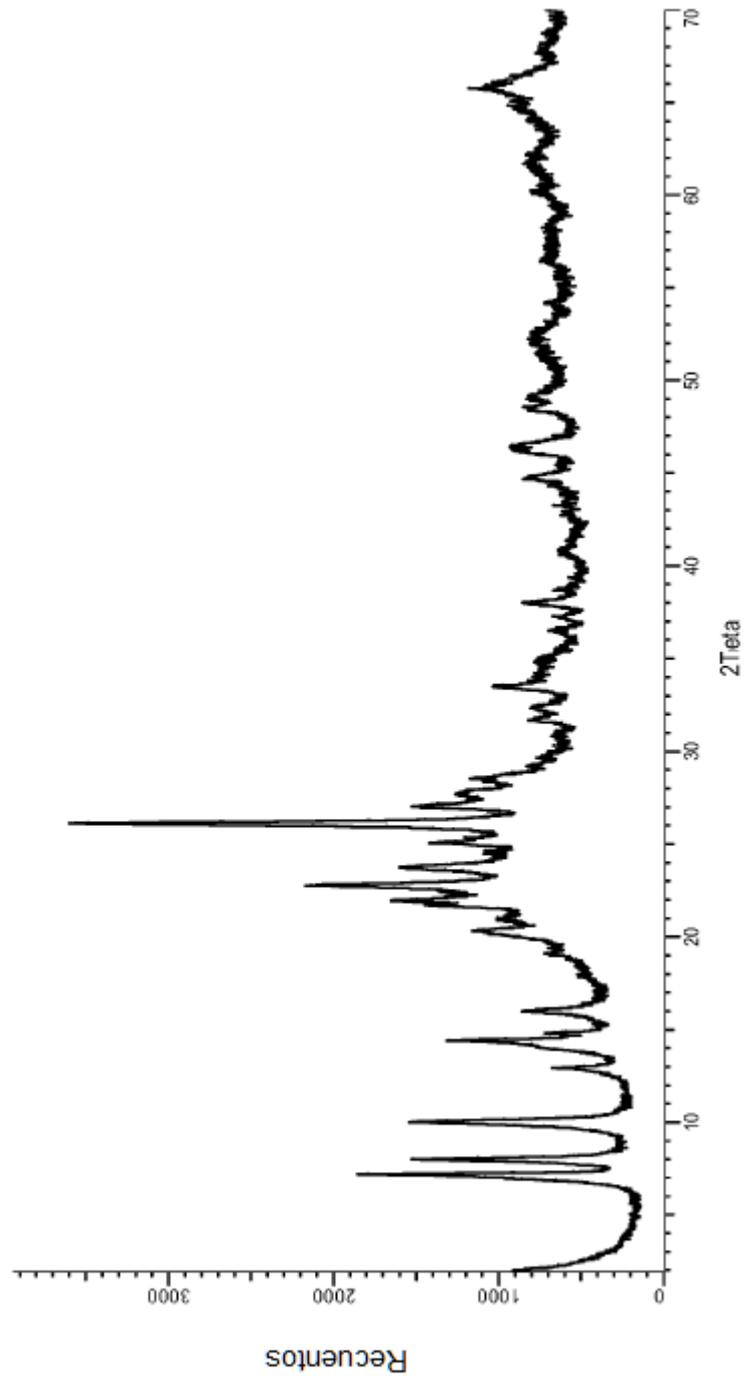


Figura 27

