

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 470**

51 Int. Cl.:

B01J 29/89	(2006.01)
B01J 29/70	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
C07D 301/12	(2006.01)
C07D 301/36	(2006.01)
C07D 303/04	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 37/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2014 PCT/EP2014/065249**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010992**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2014 E 14739190 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3024580**

54 Título: **Un proceso para la preparación de óxido de propileno**

30 Prioridad:

24.07.2013 EP 13177903

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

25.10.2018

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
SEELIG, BIANCA;
RIEDEL, DOMINIC;
KAMPE, PHILIP;
URBANCZYK, DANIEL;
WEBER, MARKUS;
MÜLLER, ULRICH;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
SCHRÖDER, ALEXANDER;
WEIDENBACH, MEINOLF y
WITZL, WERNER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 687 470 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

Un proceso para la preparación de óxido de propileno

5 La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno en el que una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que comprende zinc se emplea como catalizador de epoxidación y en el que en la corriente de alimentación líquida que pasa en el reactor de epoxidación, está presente dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en una concentración específica.

10 El óxido de propileno es un intermediario importante en la industria química. Un proceso adecuado para la preparación de óxido de propileno inicia a partir de propeno y hace uso de peróxido de hidrógeno como agente de oxidación, acetonitrilo como solvente y a catalizador de epoxidación zeolítico heterogéneo que tiene una estructura de marco MWW y que contiene titanio. Se hace referencia, por ejemplo, al documento WO 2011/006990. Debido a su importancia para procesos a escala industrial, se desea llevar a cabo esta reacción de epoxidación de la manera más eficiente posible. Por lo tanto, las tasas de conversión de los materiales de partida y la selectividad para el óxido de propileno deben ser lo más altos posible.

15 Para un caso específico en el que se produce peróxido de hidrógeno in situ en el reactor de epoxidación, el documento WO 2009/008493 enseña que una sal de amonio debe estar presente en el reactor. Como sales concebibles, se divulgan carbonato de amonio, hidrógeno carbonato de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio, hidrógeno fosfato de amonio, fosfato de amonio, hidrógeno pirofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio y acetato de amonio. Como sales preferidas, se mencionan dihidrógeno fosfato de amonio, hidrógeno fosfato de amonio, y fosfato de amonio. De acuerdo con los ejemplos del documento WO
20 2009/008493 en el que se forma peróxido de hidrógeno in situ a partir de y oxígeno como materiales de partida y en el que, de acuerdo con lo anterior, se emplea un catalizador de metal noble en combinación con un catalizador de estructura tipo MWW de zeolita que contiene titanio, se utiliza dihidrógeno fosfato de amonio. Un ejemplo teórico del documento WO 2009/008493 en el que se emplea peróxido de hidrógeno como tal y en el que un catalizador de estructura tipo MWW de zeolita que contiene titanio se emplea sin un catalizador de metal noble adicional, no se
25 agrega sal de amonio.

El documento WO 2011/006990, citado anteriormente, enseña en el ejemplo el uso de dihidrógeno fosfato de amonio.

30 Fue un objeto de la presente invención proporcionar un proceso continuo mejorado para la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno como agente de oxidación en la presencia de un catalizador que contiene una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW y en la presencia de acetonitrilo como solvente.

35 Los documentos WO 2012/074118 y WO 2011/152268 se refieren a métodos para producir un óxido de olefina que comprende hacer reaccionar peróxido de hidrógeno con una olefina en la presencia de un titanosilicato. Ambos documentos divulgan que se pueden agregar tampones, en los que se enumeran numerosos cationes y aniones que pueden servir para formar un tampón. En ambos documentos, se prefieren el dihidrógeno fosfato de amonio y el hidrógeno fosfato de diamonio, respectivamente, como tampón.

40 El documento US 2003/0187284 se refiere a un método para producir un epóxido, en el que un alqueno se hace reaccionar con un hidroperóxido en presencia de un catalizador de zeolita, y en el que por lo menos una sal de metal alcalino se carga a la reacción en por lo menos una corriente precursora. Se divulga que el hidrógeno fosfato de dipotasio, hidrógeno fosfato de disodio, pirofosfato de sodio y acetato de sodio son particularmente preferidos como por lo menos una sal de metal alcalino.

Lihao Tang et al., *Macromolecules*, 2008, 41, 7306-7315 divulgan catalizadores para la polimerización de apertura de anillo de óxido de etileno y óxido de propileno con base en productos de compuestos de alquilamonio con ligandos de tetrafenol voluminosos.

45 De forma sorprendente, se encontró que este objeto se puede resolver si en la reacción continua, se proporciona una corriente de alimentación líquida para ser cargada en el reactor de epoxidación que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, y una sal de potasio disuelta específica y si el catalizador que contiene una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprende zinc. En particular, se encontró que al aumentar la concentración de esta sal de potasio en la corriente de alimentación, los efectos ventajosos de la reacción de epoxidación en cuanto a la alta selectividad con respecto a óxido de propileno y las bajas selectividades con
50 respecto a los subproductos y productos secundarios de la reacción de epoxidación llegan a ser más pronunciados.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende

(i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio disuelto, y opcionalmente propano;

5 (ii) pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

10 (iii) eliminar una corriente efluente desde el reactor de epoxidación, la corriente efluente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, por lo menos una porción del dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) es por lo menos 10% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida, y en la que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene zinc.

15 Etapa (i)

De forma sorprendente, se encontró que la presencia de dihidrógeno fosfato de potasio disuelto (KH_2PO_4) en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) permite un mejor rendimiento de epoxidación del catalizador de epoxidación empleado en (ii) que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc, en comparación a un proceso que se divulga en la técnica anterior en el que se emplea dihidrógeno fosfato de amonio.

Adicionalmente, se encontró que si se aumenta la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) desde 10% del límite de solubilidad a concentraciones mayores, también mejora el rendimiento del catalizador de epoxidación empleado en (ii) con respecto a su selectividad. Si bien es concebible que el dihidrógeno fosfato de potasio esté comprendido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) a una concentración por encima de su límite de solubilidad, se prefiere que dicha concentración sea a lo sumo 100% del límite de solubilidad con el fin de evitar la presencia de sal sin dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está preferiblemente en el rango desde 10 hasta 100%, más preferiblemente desde 15 hasta 100%, más preferiblemente desde 20 hasta 100%, más preferiblemente desde 25 hasta 100%, más preferiblemente desde 30 hasta 100%, más preferiblemente desde 35 hasta 100%, más preferiblemente desde 40 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i). Rangos preferidos son, por ejemplo, desde 50 hasta 100% o desde 60 hasta 100% o desde 70 hasta 100% o desde 80 hasta 100%. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está preferiblemente en el rango desde 50 hasta 100%, más preferiblemente desde 60 hasta 100%, más preferiblemente desde 70 hasta 100%, más preferiblemente desde 80 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).

40 El término "límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida" como se utiliza en el contexto de la presente invención se refiere a la concentración de saturación del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida, en la que al agregar más dihidrógeno fosfato de potasio, no aumenta la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio como soluto en la corriente de alimentación líquida y comenzaría a precipitarse el dihidrógeno fosfato de potasio. El límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida dependerá de la composición de la corriente de alimentación líquida y las condiciones tales como la temperatura en la que, y la presión bajo la cual, la corriente de alimentación líquida se proporciona en (i). Determinar el límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida es una tarea sencilla y directa para el experto que conozca dichas condiciones y dicha composición de una corriente de alimentación líquida dada. Un simple procedimiento para evaluar si la cantidad de dihidrógeno fosfato de potasio que se agrega está por encima del límite de solubilidad es pasar la corriente de alimentación líquida antes de ingresar al reactor de epoxidación a través de un filtro y medir la caída de presión a través del filtro. Si la caída de presión a través del filtro aumenta con el tiempo sobre la corriente y se encuentra en dihidrógeno fosfato de potasio sobre el filtro cuando se desconecta, la cantidad de dihidrógeno fosfato de potasio que se agrega ya está por encima del límite de solubilidad.

55 En general, la relación molar de agua relativa a acetonitrilo en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) no se somete a ninguna restricción específica. Preferiblemente, dicha relación molar puede tener cualquier valor que resulte de las respectivas concentraciones preferidas de agua y acetonitrilo como se describió anteriormente.

ES 2 687 470 T3

Más preferiblemente, en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), pasada en el reactor de epoxidación y sometida al reactor de epoxidación en (ii), la relación molar de agua relativa a acetonitrilo es a lo sumo 1:4, más preferiblemente en el rango desde 1:50 hasta 1:4, preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4.1, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2.

5 Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) comprende

el acetonitrilo en cantidad desde 60 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida;

el peróxido de hidrógeno en una cantidad desde 6 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 7 hasta 9% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida;

10 el agua en una relación molar de agua relativa a acetonitrilo de a lo sumo 1:4, preferiblemente en el rango desde 1:50 hasta 1:4, preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2;

el propeno con una relación molar de propeno relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida en el rango desde 1:1 hasta 1.5:1, preferiblemente desde 1.1:1 hasta 1.4:1;

15 el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto con una relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$; y

opcionalmente el propano con una relación molar de propano relativa a la suma de propeno y propano en el rango desde 0.0001:1 hasta 0.15:1, preferiblemente desde 0.001:1 hasta 0.05:1.

20 Preferiblemente, por lo menos 95% en peso, preferiblemente desde 95 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 96 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 97 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 100% en peso de la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) consiste de propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio disuelto, y opcionalmente propano.

25 Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, contiene potasio con una relación molar de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$.

30 Adicional y preferiblemente, la relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida está por encima de $160 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente en el rango desde $260 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $300 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $400 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$. Adicional y preferiblemente, la relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida está en el rango desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$.

35 Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, contiene potasio con una relación molar de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida de más de $160 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente en el rango desde $260 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $300 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $400 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$. Adicional y preferiblemente, la relación molar de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida está en el rango desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$.

40 Por lo tanto, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) preferiblemente comprende el acetonitrilo en cantidad desde 60 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida;

el peróxido de hidrógeno en una cantidad desde 6 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 7 hasta 9% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida;

45 el agua en una relación molar de agua relativa a acetonitrilo de a lo sumo 1:4, preferiblemente en el rango desde 1:50 hasta 1:4, preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2;

el propeno con una relación molar de propeno relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida en el rango desde 1:1 hasta 1.5:1, preferiblemente desde 1.1:1 hasta 1.4:1;

5 el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto con una relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida en el rango desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $500 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$; y

opcionalmente el propano con una relación molar de propano relativa a la suma de propeno y propano en el rango desde 0.0001:1 hasta 0.15:1, preferiblemente desde 0.001:1 hasta 0.05:1.

10 Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de dihidrógeno fosfato de amonio. Más preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de fosfato de amonio, hidrógeno fosfato de amonio y dihidrógeno fosfato de amonio. Más preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i),
 15 preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de carbonato de amonio, hidrógeno carbonato de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio, hidrógeno fosfato de amonio, fosfato de amonio, hidrógeno pirofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio, y acetato de amonio. Más preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de una sal de amonio. El término "libre de" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una concentración de un compuesto respectivo de a lo sumo 2 ppm en peso, preferiblemente a lo sumo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, contiene amonio NH_4^+ en cantidad de a lo sumo 2 ppm en peso, preferiblemente a lo sumo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de
 25 alimentación líquida.

Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, contiene sodio en una relación molar de sodio relativa a peróxido de hidrógeno en el rango desde $1 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $5 \times 10^{-6}:1$ hasta $50 \times 10^{-6}:1$.

30 Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, no comprende hidrógeno fosfato de dipotasio disuelto (K_2HPO_4).

En general, se puede proporcionar la corriente de alimentación líquida en (i) de acuerdo con cualquier método concebible. Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida se proporciona en (i) al combinar por lo menos cuatro corrientes individuales en las que una primera corriente comprende peróxido de hidrógeno, una segunda corriente comprende propeno y opcionalmente propano, una tercera corriente comprende acetonitrilo y
 35 opcionalmente agua, y una cuarta corriente comprende dihidrógeno fosfato de potasio en una cantidad de tal manera que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) y que resulta de combinar por lo menos cuatro corrientes individuales es por lo menos 10%, preferiblemente en el rango desde 10 hasta 100%, más preferiblemente desde 15 hasta 100%, más preferiblemente desde 20 hasta 100%, más preferiblemente desde 25 hasta 100%, más preferiblemente desde 30 hasta 100%, más preferiblemente desde 35 hasta 100%, más preferiblemente desde 40 hasta 100%, más preferiblemente desde 50 hasta 100%, más preferiblemente desde 60 hasta 100%, más preferiblemente desde 70 hasta 100%, más preferiblemente desde 80 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).

45 Por lo menos estas cuatro corrientes individuales se pueden combinar en cada orden adecuado. Preferiblemente, la corriente que comprende dihidrógeno fosfato de potasio se combina con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno, y la corriente combinada resultante se combina con una corriente que resulta de combinar la corriente que comprende acetonitrilo y la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano. La corriente obtenida de esta manera es la corriente líquida proporcionada en (i).

50 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (i), la corriente de alimentación líquida se proporciona al combinar una corriente que comprende peróxido de hidrógeno, una corriente que comprende acetonitrilo y opcionalmente agua, y una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, en el que una corriente acuosa que comprende el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto se combina con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno, o con la corriente que comprende acetonitrilo y
 55 opcionalmente agua, o con la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, o con una corriente mezclada de dos o tres de estas corrientes, preferiblemente con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno.

Preferiblemente, la corriente que comprende dihidrógeno fosfato de potasio es una corriente acuosa de dihidrógeno fosfato de potasio en la que preferiblemente por lo menos 98% en peso, más preferiblemente por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso de la corriente acuosa consiste de agua y dihidrógeno fosfato de potasio. Preferiblemente, la corriente acuosa contiene el dihidrógeno fosfato de potasio en una concentración en el rango desde 0.1 hasta 18% en peso, más preferiblemente desde 0.2 hasta 15% en peso, más preferiblemente desde 0.5 hasta 10% en peso, más preferiblemente desde 1 hasta 5% en peso, más preferiblemente desde 1 hasta 3% en peso, con base en el peso total de la corriente.

Preferiblemente, la corriente que comprende propeno adicionalmente comprende propano en la que preferiblemente por lo menos 98% en peso, más preferiblemente por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso de la corriente consiste de propeno y propano. Preferiblemente, la relación en peso de propeno relativa a propano en la corriente es por lo menos 7:3. Por ejemplo, el propeno disponible comercialmente que se puede emplear puede ser ya sea un propeno grado polímero o un propeno grado químico. Normalmente, el propeno grado polímero tiene un contenido de propeno en el rango desde 99 hasta 99.8% en peso y un contenido de propano en el rango desde 0.2 hasta 1% en peso. Propeno grado químico normalmente tiene un contenido de propeno en el rango desde 92 hasta 98% en peso y un contenido de propano en el rango desde 2 hasta 8% en peso. Preferiblemente, una corriente se emplea que tiene un contenido de propeno en el rango desde 99 hasta 99.8% en peso y un contenido de propano en el rango desde 0.2 hasta 1% en peso.

Preferiblemente, la corriente que comprende propeno y opcionalmente el propeno está libre de cationes de potasio (K^+) y libre de fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo. El término "libre de cationes de potasio (K^+)" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, que contiene cationes de potasio (K^+) en una cantidad de menos de 1 ppm en peso, preferiblemente menos de 0.1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente. El término "libre de fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, que contiene fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en una cantidad de menos de 1 ppm en peso, preferiblemente menos de 0.1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, es concebible que adicionalmente a la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano que se utiliza para proporcionar la corriente de alimentación líquida en (i), se puede emplear una corriente adicional que comprende propeno y opcionalmente propano. Esta corriente adicional preferiblemente se forma en la etapa (iv) de la presente invención descrita aquí adelante, en la que la mezcla de epoxidación eliminada de acuerdo con (iii) se somete a destilación. En la etapa (iv), adicionalmente a la corriente de residuos que comprende óxido de propileno, acetonitrilo y agua y que se consume de propeno y opcionalmente propano, se obtiene una corriente superior de destilación que está enriquecida en propeno y opcionalmente propano. Esta corriente superior, opcionalmente después de tratamiento final, se puede reciclar a la reacción de epoxidación como parte de la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i). La relación de volumen de la corriente fresca que comprende propeno y opcionalmente propano relativa a la corriente reciclada que comprende propeno y opcionalmente propano está en el rango desde 0.1:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 1:1 hasta 10:1, más preferiblemente desde 2:1 hasta 5:1.

Preferiblemente, en el proceso continuo de la presente invención, la corriente que comprende acetonitrilo que se utiliza para proporcionar la corriente de alimentación líquida en (i) por lo menos parcialmente, preferiblemente esencialmente consiste de una corriente de acetonitrilo reciclada que resulta del tratamiento final de la corriente efluente que se elimina en (iii) desde el reactor de epoxidación y que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano. Durante el tratamiento final de la corriente efluente, se prefiere eliminar esencialmente todos los compuestos diferentes de acetonitrilo y agua desde la corriente y reciclar la corriente de esta manera purificada de nuevo a la reacción de epoxidación. De acuerdo con un tratamiento final preferido de la presente invención, la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano como se describió anteriormente se combina con la corriente de reciclaje de acetonitrilo, ya sea después de la etapa de purificación final de la corriente de reciclaje de acetonitrilo o antes de la etapa de purificación final o etapas de purificación finales de la corriente de reciclaje de acetonitrilo. Preferiblemente, la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano como se describió anteriormente se combina con la corriente de reciclaje de acetonitrilo antes de la etapas de purificación finales, más preferiblemente antes de una etapa de tratamiento final en la que una corriente que comprende acetonitrilo y agua se somete a una separación de fase, preferiblemente una separación de fase de líquido a líquido y en la que esta separación de fase se lleva a cabo utilizando la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano como compuesto que promueve la separación. Opcionalmente, después de esta etapa de separación, la corriente de reciclaje de acetonitrilo resultante, que contiene adicionalmente ahora propeno y opcionalmente propano, se puede someter a purificación adicional. Un tratamiento final especialmente preferido de la corriente efluente retirada de acuerdo con la etapa (iii) se describe en detalle adelante. Preferiblemente, la corriente de reciclaje de acetonitrilo a la que se ha agregado la corriente que comprende propeno y que opcionalmente comprende propano y que preferiblemente se ha sometido a separación de fase y purificación adicional opcional tiene una composición de preferiblemente por lo menos 98% en peso, más

preferiblemente por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso que consiste de acetonitrilo, agua, y propeno. Más preferiblemente, por lo menos 75% en peso, más preferiblemente en el rango desde 75 hasta 90% en peso, más preferiblemente desde 80 hasta 85% en peso de la corriente de reciclaje consiste de acetonitrilo y agua. En la corriente de reciclaje, la relación molar de acetonitrilo relativa a agua es preferiblemente a lo sumo 1:9, más preferiblemente en el rango desde 1:50 hasta 1:9, preferiblemente desde 1:25 hasta 1:9, más preferiblemente desde 1:25 hasta 1:10. Un proceso preferido para tratar la corriente efluente y reciclar el acetonitrilo se describe adelante.

Para iniciar el proceso continuo de la presente invención y para compensar cualquier pérdida de acetonitrilo en el curso del tratamiento final de la corriente efluente obtenida en (iii), una parte de la corriente que comprende acetonitrilo utilizada para proporcionar la corriente de alimentación líquida en (i) puede ser una corriente de acetonitrilo compensada. Preferiblemente, la corriente de acetonitrilo compensada es una corriente de acetonitrilo grado químico que tiene un contenido de acetonitrilo de preferiblemente por lo menos 99.5% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.7% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.8% en peso. Preferiblemente, durante el proceso continuo de la presente invención, la relación en peso de la corriente de acetonitrilo reciclada relativa a la corriente de acetonitrilo compensada está en el rango desde 1000:1 hasta 100:1, preferiblemente desde 950:1 hasta 300:1, más preferiblemente desde 900:1 hasta 500:1.

La corriente que comprende peróxido de hidrógeno se puede preparar de acuerdo con cada método concebible. Es concebible obtener la corriente que comprende peróxido de hidrógeno al convertir ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico mediante oxidación anódica con evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico luego se lleva a través de ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico que de esta manera se obtiene de nuevo. La preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos también es concebible. Dependiendo del método del método de preparación específico, la corriente que comprende peróxido de hidrógeno puede ser, por ejemplo, una corriente de peróxido de hidrógeno acuosa o acuosa/metanólica, preferiblemente una corriente de peróxido de hidrógeno acuosa. En el caso se emplea una carga de peróxido de hidrógeno acuoso, el contenido de la corriente con respecto a peróxido de hidrógeno está usualmente en el rango desde 3 hasta 85% en peso, preferiblemente desde 25 hasta 75% en peso, más preferiblemente desde 30 hasta 50% en peso, tal como desde 30 hasta 40% en peso o desde 35 hasta 45% en peso desde 40 hasta 50% en peso. Preferiblemente, por lo menos 25% en peso, más preferiblemente por lo menos 30% en peso, más preferiblemente por lo menos 35% en peso de la corriente que comprende peróxido de hidrógeno consiste de agua y peróxido de hidrógeno. Rangos preferidos son desde 30 hasta 80% en peso o desde 35 hasta 75% en peso o desde 40 hasta 70% en peso.

De acuerdo con la presente, se prefiere emplear una corriente que comprende peróxido de hidrógeno que se obtiene como solución de peróxido de hidrógeno crudo mediante extracción de una mezcla que resulta de un proceso conocido como proceso de antraquinona por medio del cual se produce prácticamente toda la producción mundial de peróxido de hidrógeno (véase, por ejemplo, Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466) en la que se utiliza una solución de una antraquinona que contiene un grupo alquilo que tiene preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente por lo menos 5 átomos de carbono tales como 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono y donde el solvente usualmente consiste en un mezcla de dos solventes diferentes. Esta solución de la antraquinona usualmente se conoce como la solución de trabajo. En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado en el curso del proceso de antraquinona generalmente se separa mediante extracción de la solución de trabajo respectiva después de un ciclo de hidrogenación/reoxidación. Dicha extracción se puede realizar preferiblemente con agua esencialmente pura, y se obtiene la solución acuosa de peróxido de hidrógeno cruda. Aunque generalmente es posible purificar adicionalmente por destilación, se prefiere la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda obtenida de este modo, de acuerdo con la presente invención, se utiliza dicha solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda que no se ha sometido a purificación por destilación. Adicionalmente, en general es posible someter la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda a una etapa de extracción adicional en la que se utiliza un agente de extracción adecuado, preferiblemente un solvente orgánico. Más preferiblemente, el solvente orgánico utilizado para esta etapa de extracción adicional es el mismo solvente que se utiliza en el proceso de antraquinona. Preferiblemente, la extracción se realiza utilizando solo uno de los solventes en la solución de trabajo y más preferiblemente utilizando solo el solvente más no polar de la solución de trabajo. En el caso de que la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda se someta a dicha etapa de extracción adicional, se obtiene una denominada solución de peróxido de hidrógeno lavada cruda. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la solución de peróxido de hidrógeno lavada cruda se utiliza como carga de peróxido de hidrógeno. La producción de una solución cruda se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 1 122 249 A1. En cuanto al término "agua esencialmente pura", se hace referencia al párrafo 10, página 3 del documento EP 1 122 249 A1.

Con el fin de proporcionar una estabilidad suficiente del peróxido de hidrógeno durante la extracción con agua, preferiblemente agua esencialmente pura, habitualmente se agregan agentes de estabilización adecuados al agua, preferiblemente el agua esencialmente pura utilizada. En particular, se deben mencionar ácidos inorgánicos fuertes y/o agentes quelantes. De acuerdo con los procesos de extracción preferidos, se agregan pequeñas cantidades de nitratos y/o fosfatos y pirofosfatos, respectivamente, como agentes de estabilización, como ácidos o como sales de

sodio. Estos agentes de estabilización usualmente se agregan en cantidades de tal manera que la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda contenga desde 50 hasta 400 ppm en peso de cationes de sodio, desde 100 hasta 700 ppm en peso de fósforo calculado como fosfato (PO_4^{3-}), y desde 50 hasta 400 ppm en peso aniones de nitrato, en cada caso calculado con respecto a peróxido de hidrógeno contenido en la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda. Rangos preferidos son, por ejemplo, desde 50 hasta 200 ppm en peso o desde 50 hasta 100 ppm en peso de cationes de sodio, desde 100 hasta 500 ppm en peso o desde 100 hasta 300 ppm en peso de fósforo, y 50 a 200 ppm en peso o 50 a 100 ppm en peso de nitrato. Adicionalmente, es concebible que se utilicen otros agentes de estabilización tales como estanita como estanita de sodio (Na_2SnO_2) y/o ácidos fosfónicos orgánicos, en particular ácidos difosfónicos orgánicos como ácido etidróico. Preferiblemente, la corriente de peróxido de hidrógeno acuosa comprende sodio con una relación molar de sodio relativa a peróxido de hidrógeno en el rango desde $1 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $5 \times 10^{-6}:1$ hasta $50 \times 10^{-6}:1$.

La temperatura y la presión de la corriente de alimentación líquida que se pasa en el reactor en (ii) no se someten a ninguna restricción específica siempre que la corriente sea líquida. Es posible que la corriente de alimentación líquida cargada en el reactor en (ii) consista de una fase líquida única, de dos fases líquidas, o de tres o más fases líquidas. Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida cargada en el reactor en (ii) consiste de una fase líquida única o de dos fases líquidas, más preferiblemente de una fase líquida única.

Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida que pasa en el reactor en (ii) tiene una temperatura en el rango desde 0 hasta 60°C, más preferiblemente desde 10 hasta 55°C, más preferiblemente desde 25 hasta 50°C. Preferiblemente, la corriente de alimentación líquida pasa en el reactor en (ii) está a una presión en el rango desde 14 hasta 100 bar, más preferiblemente desde 14.5 hasta 50 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 25 bar. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que la corriente de alimentación líquida que pasa en el reactor en (ii) tiene una temperatura en el rango desde 0 hasta 60°C, preferiblemente desde 25 hasta 50°C, y está a una presión en el rango desde 14 hasta 100 bar, preferiblemente desde 15 hasta 25 bar.

Etapa (ii)

El catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW

De acuerdo con la etapa (ii) del proceso de la presente invención, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se pasa en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc. El término "zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW" como se utiliza en el contexto de la presente invención, también se menciona como "TiMWW", se refiere a una zeolita de estructura de marco MWW que contiene titanio como elemento de sustitución isomorfo en el marco zeolítico. Preferiblemente, el marco zeolítico está esencialmente libre de aluminio y esencialmente consiste de silicio, titanio, y oxígeno. Preferiblemente, por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso del marco zeolítico consiste de silicio, titanio, y oxígeno. Opcionalmente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW puede comprender titanio de extra-marco que se debe entender como cada especie de titanio que no es parte del marco zeolítico de MWW. La preparación de catalizadores de TiMWW se describe, por ejemplo, en el documento US 2007043226 A1, en particular en los Ejemplos 3 y 5 del documento US 2007043226 A1.

El contenido de titanio de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW no se somete a ninguna restricción específica. Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el rango desde 0.1 hasta 5% en peso, más preferiblemente desde 0.2 hasta 4% en peso, más preferiblemente desde 0.5 hasta 3% en peso, más preferiblemente desde 1 hasta 2% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en la que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el rango desde 0.1 hasta 5% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 2% en peso, silicio, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW.

La zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW contiene zinc como elemento adicional además de titanio, silicio, y oxígeno. Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW contiene zinc como el único elemento adicional además de titanio, silicio, y oxígeno. Más preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW contiene zinc como el único elemento adicional además de a titanio, silicio, y oxígeno en el que por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso de la estructura de marco zeolítica consiste de silicio, titanio, y oxígeno. Más preferiblemente, en el caso de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW contiene zinc como el único elemento adicional, por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW consiste de zinc, titanio, silicio, y oxígeno; esta zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc como el único elemento adicional también se menciona como "ZnTiMWW".

El contenido de zinc de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW no se somete a ninguna restricción específica. Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el rango desde 0.1 hasta 5% en peso, más preferiblemente desde 0.2 hasta 4% en peso, más preferiblemente desde 0.5 hasta 3% en peso, más preferiblemente desde 1 hasta 2% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en la que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el rango desde 0.1 hasta 5% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 2% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW.

El catalizador de acuerdo con (ii), que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc consiste del ZnTiMWW como se describe. En este caso, el catalizador puede ser la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc en la forma del polvo de zeolita que se puede moldear, por ejemplo como gránulos, una microesfera tal como una microesfera obtenida por secado por pulverización o por granulación por pulverización, un cuerpo conformado que tiene, por ejemplo, la forma de un gránulo, una tableta, un cilindro, una rueda, una estrella, una esfera y etcétera.

Preferiblemente, el catalizador de acuerdo con (ii), el ZnTiMWW, se prepara como un moldeo que comprende el ZnTiMWW al mezclar de forma adecuada la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc con por lo menos un aglutinante y/o con por lo menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente por lo menos un agente de formación de poros y/o por lo menos un agente de plastificación. Los moldeos se pueden conformar en todas las cadenas de geometría tal como se conciben, por ejemplo, que tienen secciones transversales rectangulares, hexagonales triangulares, cuadradas, circulares, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos, y similares. Ejemplos de dichos aglutinantes son óxidos de metal, tales como, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mezclados de por lo menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg, con SiO₂ que se prefieren. Los agentes de formación de poros tales como agentes de formación de mesoporos incluyen compuestos de vinilo polimérico, tales como óxidos de polialquileño como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Los agentes de pegado incluyen polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como carbohidratos como celulosa, derivados de celulosa, tales como metil celulosa, y almidón, tal como almidón de papa, yeso de papel pintado, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Se puede mencionar el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tal como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de pegado. Preferiblemente, el catalizador de acuerdo con (ii), se emplea como un moldeo que tiene la forma de un extrudido, preferiblemente un extrudido que tiene una longitud de preferiblemente desde 1 hasta 10 mm, más preferiblemente desde 1 hasta 7 mm, más preferiblemente desde 1 hasta 5 mm, y un diámetro preferiblemente desde 0.1 hasta 5 mm, más preferiblemente desde 0.2 hasta 4 mm, más preferiblemente desde 0.5 hasta 2 mm. En particular hasta el catalizador preferido de acuerdo con (ii) se refiere que comprende el ZnTiMWW, se prefiere emplear este catalizador en la forma de un micropolvo o en la forma de un moldeo, en el que el moldeo preferiblemente contiene dicho micropolvo.

Dicho catalizador utilizado de acuerdo con la etapa (ii) de la presente invención en la forma de un micropolvo, que comprende el ZnTiMWW, preferiblemente se caracteriza por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de las realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:

1. Un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor Dv10 de por lo menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el rango desde 2 hasta 50 nm según se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, por lo menos 95% en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). El valor Dv10 se entiende que se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.1 de la presente invención.

2. El micropolvo de la realización 1, que tiene un valor Dv10 en el rango desde 2 hasta 5.5 micrómetros, preferiblemente desde 3 hasta 5.5 micrómetros.

3. El micropolvo de la realización 1 o 2, que tiene un valor Dv50 en el rango desde 7 hasta 25 micrómetros y opcionalmente un valor Dv90 en el rango desde 26 hasta 85 micrómetros. Los valores Dv50 y Dv90 se entienden como que se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.1 de la presente invención.

4. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que los mesoporos tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el rango desde 10 hasta 50 nm, preferiblemente desde 15 hasta 40 nm, más preferiblemente desde 20 hasta 30 nm, según se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

5. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el rango de más de 50 nm, dichos macroporos preferiblemente que tiene un

diámetro de poro promedio en el rango desde 0.05 hasta 3 micrómetros, según se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

5 6. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro de poro promedio en el rango desde 1.0 hasta 1.2 nanómetro según se determina por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135.

7. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende, con base en el peso del micropolvo, por lo menos 99% en peso, preferiblemente por lo menos 99.7% en peso del ZnTiMWW.

10 8. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad desde 1.0 hasta 2.0% en peso, preferiblemente desde 1.2 hasta 1.9% en peso, calculado como Zn y con base en el peso del ZnTiMWW.

9. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que el ZnTiMWW contiene titanio en una cantidad desde 1.0 hasta 2.0% en peso, preferiblemente desde 1.2 hasta 1.8% en peso, calculado como Ti y con base en el peso del ZnTiMWW.

15 10. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, que tiene una cristalinidad, según se determina por análisis de difracción de rayos X (XRD), de por lo menos (80 +/- 10)%, preferiblemente de por lo menos (85 +/- 10)%. La cristalinidad se entiende que se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.7 de la presente invención.

20 11. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 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 de oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio, y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste de oro, platino, oro, y una mezcla de dos o más de los mismos.

12. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 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.

25 13. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, que tiene una densidad aparente de en el rango desde 80 hasta 100 g/ml.

14. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, es un polvo de pulverización, preferiblemente que se puede obtener u obtenido mediante secado por pulverización.

30 Adicionalmente, dicho catalizador utilizado de acuerdo con la etapa (ii) de la presente invención en la forma de un moldeo, que comprende el ZnTiMWW, preferiblemente se caracteriza por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de las realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:

35 1. Un moldeo, que comprende un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), dicho moldeo preferiblemente comprende un micropolvo que comprende, con base en el peso del micropolvo, por lo menos 95% en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), dicho moldeo más preferiblemente comprende el micropolvo de acuerdo con el micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 14 como se describió anteriormente, el moldeo preferiblemente comprende adicionalmente por lo menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

40 2. El moldeo de la realización 1, que comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio en el rango desde 4 hasta 40 nm, preferiblemente desde 20 hasta 30 nm según se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

3. El moldeo de la realización 1 o 2, que tiene una cristalinidad, según se determina por análisis XRD, de por lo menos (55 +/- 10) %, preferiblemente en el rango desde ((55 hasta 75) +/- 10)%. La cristalinidad se entiende que se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.7 de la presente invención.

45 4. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, que comprende el micropolvo en una cantidad en el rango desde 70 hasta 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad desde 30 hasta 20% en peso, el micropolvo junto con el aglutinante de sílice que constituye por lo menos 99% en peso del moldeo, en el que el moldeo de tiene una concentración de grupos de silanol con respecto al número total de átomos de Si de a lo sumo 6%, preferiblemente a lo sumo 3%, como se determina de acuerdo con RMN ²⁹Si MAS. La concentración de los grupos de silanol se entiende que se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.2 de la presente invención.

5. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, es una hebra que tiene sección transversal circular y un diámetro en el rango desde 1.5 hasta 1.7 mm y que tiene una fuerza de aplastamiento de por lo menos 5 N, preferiblemente en el rango desde 5 hasta 20 N, más preferiblemente en el rango desde 12 hasta 20 N, la fuerza de aplastamiento se determina por una máquina de prueba de fuerza de aplastamiento Z2.5ATS1S de acuerdo con el método como se describe en el Ejemplo de Referencia 4.3 de la presente invención.

6. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, el espectro de ²⁹Si-RMN de dicho moldeo que comprende seis picos en la siguiente posición

pico 1 a -98 +/- x ppm,

pico 2 a -104 +/- x ppm,

10 pico 3 a -110 +/- x ppm,

pico 4 a -113 +/- x ppm,

pico 5 a -115 +/- x ppm,

pico 6 a -118 +/- x ppm,

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

15 en la que Q que se define como

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

es a lo sumo 2.5, preferiblemente a lo sumo 1.6, preferiblemente a lo sumo 1.4, siendo [a₁+a₂] la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y [a₄ + a₅ + a₆] es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5, y 6, y a₃ es el área pico del pico 3. Estas características de ²⁹Si-RMN se entienden como que se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.4 de la presente invención.

7. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que tiene una absorción de agua en el rango desde 3 hasta 8% en peso, preferiblemente desde 4 hasta 7% en peso. La absorción de agua se entiende que se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.5 de la presente invención.

8. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, el espectro infrarrojo de dicho moldeo que comprende una banda en la región de (3700 - 3750) +/- 20 cm⁻¹ y una banda en la región de (3670 - 3690) +/- 20 cm⁻¹, en la que la relación de intensidad de la banda en la región de (3700 - 3750) +/- 20 cm⁻¹ relativa a la banda en la región de (3670 - 3690) +/- 20 cm⁻¹ es a lo sumo 1.5, preferiblemente a lo sumo 1.4. Estas características IR se entienden como que se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.6 de la presente invención.

Adicionalmente, un proceso preferido para la preparación de dicho catalizador de acuerdo con (ii) en la forma de un micropolvo y/o moldeo, que comprende el ZnTiMWW, se caracteriza por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de las realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:

1. Un proceso que comprende

(a) proporciona una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);

35 (b) someter la suspensión proporcionada en (a) para secado por pulverización para obtener un micropolvo;

(c) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (b),

en el que el micropolvo obtenido en (b) o (c), preferiblemente en (c), es preferiblemente el micropolvo de acuerdo con dicho micropolvo de acuerdo con las realizaciones 1 a 14 como se describió anteriormente.

2. El proceso de la realización 1, en el que la suspensión proporcionada en (a) tiene un contenido de sólidos en el rango desde 5 hasta 25% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 20% en peso, la suspensión preferiblemente es una suspensión acuosa.

ES 2 687 470 T3

3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que el ZnTiMWW de acuerdo con (a) contiene zinc en una cantidad desde 1.0 hasta 2.0% en peso, preferiblemente desde 1.2 hasta 1.9% en peso, calculado como Zn, y titanio en una cantidad desde 1.0 hasta 2.0% en peso, preferiblemente desde 1.2 hasta 1.8% en peso, calculado como Ti y con base en el peso del ZnTiMWW.
- 5 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en (b), un aparato de pulverización, preferiblemente una torre de pulverización se utiliza para secar por pulverización la suspensión, dicho aparato tiene por lo menos una boquilla de pulverización, preferiblemente por lo menos una boquilla de dos componentes, dicha boquilla tiene un diámetro en el rango desde 3.5 hasta 4.5 mm.
- 10 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que en (b), un aparato de pulverización, preferiblemente una torre de pulverización se utiliza para secar por pulverización la suspensión, dicho aparato se opera con un gas de boquilla que tiene una temperatura en el rango desde 20 hasta 50°C, preferiblemente desde 20 hasta 30°C, y un gas de secado que tiene una temperatura en el rango desde 250 hasta 350°C, preferiblemente desde 275 hasta 325°C, dicho gas de boquilla preferiblemente es un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico, y dicho gas de secado preferiblemente es un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico.
- 15 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en (c), el micropolvo se calcina a una temperatura en el rango desde 600 hasta 700°C para una duración en el rango desde 0.5 hasta 6 h.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente (
- d) conformar el micropolvo obtenido en (b) o (c) para obtener un moldeo;
- (e) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeo obtenido en (d).
- 20 8. El proceso de la realización 7, en el que la conformación de acuerdo con (d) comprende
- (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 relativa a la sílice contenida en o que resulta del aglutinante de sílice está en el rango desde 3:7 hasta 1:4, para obtener una mezcla;
- 25 (bb) conformar la mezcla obtenida en (aa) para obtener el moldeo, dicha conformación preferiblemente comprende someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión desde la cual se obtienen preferiblemente hebras que tienen un diámetro preferiblemente en el rango desde 1.0 hasta 2.0 mm, más preferiblemente desde 1.5 hasta 1.7 mm.
9. El proceso de la realización 8, en el que en (aa), se agrega/n un carbohidrato y/o agua como agente de pegado.
- 30 10. El proceso de la realización 8 o 9, en el que la mezcla en (aa) se lleva a cabo para una duración en el rango desde 15 hasta 60 min, preferiblemente desde 30 hasta 55 min, más preferiblemente desde 40 hasta 50 min.
11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 10, en el que en (d), se agrega el agente de formación sin mesoporos se selecciona del grupo que consiste de óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas, y poliésteres.
- 35 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 11, en el que en (e), el moldeo se seca a una temperatura en el rango desde 100 hasta 150°C para una duración en el rango desde 10 hasta 20 h y se calcina a una temperatura en el rango desde 500 hasta 600°C para una duración en el rango desde 0.5 hasta 2 h.
13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 12, que comprende adicionalmente
- (f) someter el moldeo obtenido en (d) o (e), preferiblemente en (e), a un tratamiento con agua;
- (g) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeo tratado con agua,
- 40 en el que el moldeo obtenido en (f) o (g), preferiblemente en (g), es preferiblemente el moldeo de acuerdo con dicho moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 8 como se describió anteriormente.
- 45 14. El proceso de la realización 13, en el que en (f), el tratamiento con agua comprende tratar el moldeo con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el rango desde 100 hasta 200°C, preferiblemente desde 125 bis 175°C, más preferiblemente desde 140 hasta 150°C durante un periodo desde 2 hasta 24 horas, preferiblemente desde 6 hasta 10 h.

15. El proceso de la realización 13 o 14, en el que en (f), la relación en peso del moldeo relativa al agua está en el rango desde 0.02 hasta 0.08, preferiblemente desde 0.03 hasta 0.07, más preferiblemente desde 0.04 hasta 0.06.

5 16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 13 a 15, en el que en (g), el moldeo tratado con agua se seca a una temperatura en el rango desde 100 hasta 150°C para una duración en el rango desde 10 hasta 20 h y se calcina a una temperatura en el rango desde 400 hasta 500°C para una duración en el rango desde 1 hasta 3 h.

17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 16, en el que el moldeo no se somete a vaporizado.

10 En cuanto a dicho proceso preferido para la preparación de dicho catalizador de acuerdo con (b) en la forma de un micropolvo y/o un moldeo, que comprende el ZnTiMWW, descrito anteriormente por las realizaciones 1 a 17, el ZnTiMWW con base en que la suspensión en la realización 1.(a) se proporciona, se puede preparar de acuerdo con todos los métodos concebibles. Por ejemplo, es posible preparar un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio (TiMWW) y someter el TiMWW a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW. Adicionalmente, es posible preparar un material de estructura tipo MWW (MWW) zeolítico libre de aluminio y someter el MWW a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW en el que, por ejemplo, tanto Zn como Ti se incorporaron de forma adecuada en el MWW. Adicionalmente, es concebible preparar material zeolítico libre de aluminio de estructura tipo MWW en el que, durante la síntesis del marco tipo MWW, se introduce Ti y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Zn, o se introduce Zn 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, se pueden mencionar los procesos como se describe, por ejemplo, en el documento US 6,114,551, o en Wu et al., Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 774-775. Preferiblemente, un material zeolítico libre de aluminio de estructura tipo MWW que contiene Ti (TiMWW) se prepara en una primera etapa, y en una segunda etapa, el TiMWW se somete a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW. Más preferiblemente, el ZnTiMWW se prepara de acuerdo con un proceso que comprende

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

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

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

(IV) preferiblemente tratar con ácido el TiMWW;

(V) someter el TiMWW a impregnación con zinc (Zn) para obtener el ZnTiMWW.

30 Preferiblemente, en la etapa (I), el B-MWW se prepara por un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen por las siguientes realizaciones 1 a 28 y las respectivas dependencias que se indican:

1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene boro libre de aluminio que comprende la estructura de marco MWW (B-MWW), que comprende

35 (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW de una mezcla de síntesis que contiene agua, una fuente de silicio, una fuente de boro, y un compuesto plantilla de MWW que obtiene el precursor de B-MWW en su licor madre, el licor madre tiene un pH por encima de 9;

(b) ajustar el pH del licor madre, obtenido en (a) y que contiene el precursor de B-MWW, a un valor en el rango desde 6 hasta 9;

40 (c) separar el precursor de B-MWW desde el licor madre ajustado a pH obtenido en (b) mediante filtración en un dispositivo de filtración.

2. El proceso de la realización 1, en el que en (a), por lo menos 95% en peso, preferiblemente por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9% en peso de la mezcla de síntesis consiste del agua, la fuente de silicio, la fuente de boro, y el compuesto plantilla.

45 3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste de sílice pirógena, sílice coloidal, y una mezcla de los mismos, la fuente de silicio preferiblemente es sílice coloidal, más preferiblemente sílice estabilizada con amoníaco, la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste de ácido bórico, boratos, óxido de boro, y una mezcla de dos o más de los mismos, la fuente de boro preferiblemente es ácido bórico, y el compuesto plantilla de MWW se selecciona del grupo que consiste de piperidina, hexametileno imina, ión

de 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, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto plantilla de MWW preferiblemente es piperidina.

- 5 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculado como boro elemental, relativo a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el rango desde 0.4:1 hasta 2.0:1, preferiblemente desde 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente desde 0.9:1 hasta 1.4:1, el agua relativa a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el rango desde 1:1 hasta 30:1, preferiblemente desde 3:1 hasta 25:1, más preferiblemente desde 6:1 hasta 20:1; y el compuesto plantilla relativa a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el rango desde 0.4:1 hasta 2.0:1, preferiblemente desde 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente desde 0.9:1 hasta 1.4:1.
- 10 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que en (a), la sintetización hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el rango desde 160 hasta menos de 180°C, preferiblemente desde 170 hasta 175°C, durante un periodo de tiempo en el rango desde 1 hasta 72 h, preferiblemente desde 6 hasta 60 h, más preferiblemente desde 12 hasta 50 h.
- 15 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en (a), la sintetización hidrotérmica se lleva a cabo por lo menos parcialmente bajo agitación.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que en (a), la mezcla de síntesis adicionalmente contiene un material de siembra, preferiblemente un material zeolítico que comprende la estructura de marco MWW, más preferiblemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura de marco MWW.
- 20 8. El proceso de la realización 7, en el que la mezcla de síntesis contiene el material de siembra, relativo a la fuente de silicio, en una relación en peso en el rango desde 0.01:1 hasta 1:1, preferiblemente desde 0.02:1 hasta 0.5:1, más preferiblemente desde 0.03:1 hasta 0.1:1, calculado como la cantidad de material de siembra en kg relativa al silicio contenido en la fuente de silicio calculado como dióxido de silicio en kg.
- 25 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 rango desde 10.5 hasta 12, más preferiblemente desde 11 hasta 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 rango desde 6.5 hasta 8.5, preferiblemente desde 7 hasta 8.
11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que en (b), el pH se ajusta por un método que comprende
- 30 (aa) agregar un ácido al licor madre obtenido de (a) que contiene el precursor de B-MWW, en el que la agregación preferiblemente se lleva a cabo por lo menos parcialmente bajo agitación.
12. El proceso de la realización 11, en el que en (aa), la agregación se lleva a cabo a una temperatura en el rango desde 20 hasta 70°C, preferiblemente desde 30 hasta 65°C, más preferiblemente desde 40 hasta 60°C.
- 35 13. El proceso de la realización 11 o 12, en el que en (aa), el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.
14. El proceso de la realización 13, en el que el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, el ácido inorgánico preferiblemente es ácido nítrico.
15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 11 a 14, el método que comprende adicionalmente
- 40 (bb) agitar el licor madre al cual se agrega el ácido de acuerdo con (aa), en el que durante (bb), no se agrega ácido al licor madre.
16. El proceso de la realización 15, en el que en (bb), la agitación se lleva a cabo a una temperatura en el rango desde 20 hasta 70°C, preferiblemente desde 25 hasta 65°C, más preferiblemente desde 30 hasta 60°C.
- 45 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, expresadas por el respectivo valor Dv10, Dv50, y Dv90, se incrementa para por lo menos 2%, preferiblemente por lo menos 3%, más preferiblemente por lo menos 4.5% en cuanto a Dv10, para por lo menos 2%,

preferiblemente por lo menos 3%, más preferiblemente por lo menos 4.5% en cuanto a Dv_{50} , y para por lo menos 5%, preferiblemente por lo menos 6%, más preferiblemente por lo menos 7 % en cuanto a Dv_{90} .

5 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en el que el licor madre ajustado a pH obtenido de (b) tiene un contenido de sólidos en el rango desde 1 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 4 hasta 9% en peso, más preferiblemente desde 7 hasta 8% en peso, con base en el peso total del licor madre ajustado a pH obtenido de (b).

19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en el que el licor madre ajustado a pH obtenido de (b) tiene una resistencia a la filtración en el rango desde 10 hasta 50 $mPa \cdot s/m^2$, preferiblemente desde 15 hasta 45 $mPa \cdot s/m^2$, más preferiblemente desde 20 hasta 40 $mPa \cdot s/m^2$.

20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, que comprende adicionalmente

10 (d) lavar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente la torta de filtro obtenida de (c), en el que el lavado es realizado preferiblemente utilizando agua como agente de lavado.

21. El proceso de la realización 20, en el que en (d), la torta de filtro obtenida de (c) tiene una resistencia de lavado en el rango desde 10 hasta 50 $mPa \cdot s/m^2$, preferiblemente desde 15 hasta 45 $mPa \cdot s/m^2$, más preferiblemente desde 20 hasta 40 $mPa \cdot s/m^2$.

15 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 a lo sumo 300 microSiemens/cm, preferiblemente a lo sumo 250 microSiemens/cm, más preferiblemente a lo sumo 200 microSiemens/cm.

23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, que comprende adicionalmente

20 (e) secar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), a una temperatura en el rango desde 20 hasta 50°C, preferiblemente desde 20 hasta 40°C, más preferiblemente desde 20 hasta 30°C, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo al someter el B-MWW a una corriente de gas, preferiblemente una corriente de nitrógeno.

25 24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en el que la humedad residual del precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), está en el rango desde 80 hasta 90% en peso, preferiblemente desde 80 hasta 85% en peso.

25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, que comprende adicionalmente

30 (f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa, que contiene el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), y que tiene un contenido de sólidos en el rango desde 10 hasta 20% en peso, preferiblemente desde 12 hasta 18% en peso, más preferiblemente desde 14 hasta 16% en peso;

(g) secar por pulverización la suspensión obtenida de (f) que contiene el precursor de B-MWW, obtener un polvo de pulverización;

35 (h) calcinar el polvo de pulverización obtenido de (g) que contiene el precursor de B-MWW, preferiblemente a una temperatura en el rango desde 500 hasta 700°C, más preferiblemente desde 550 hasta 650°C, más preferiblemente desde 575 hasta 625°C durante un periodo de tiempo en el rango desde 1 hasta 24 h, preferiblemente desde 2 hasta 18 h, más preferiblemente desde 6 hasta 12 h, obtener un polvo de pulverización de por lo menos 99% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.5% en peso consiste del B-MWW.

40 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 rendimiento en el rango desde 0.5 hasta 20 kg de polvo de pulverización por h.

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 por lo menos $(75 \pm 5)\%$, preferiblemente por lo menos $(80 \pm 5)\%$, como se determina a través de XRD.

45 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 por lo menos 300 m^2/g , preferiblemente en el rango desde 300 hasta 500 m^2/g , como se determina de acuerdo con DIN 66131.

Preferiblemente, la etapa (II) se lleva por un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen por las siguientes realizaciones 1 a 7 y las respectivas dependencias que se indican:

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

5 (a) proporcionar el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) obtenido de acuerdo con la etapa (I);

(b) desborar el B-MWW al tratar el B-MWW con un sistema de solvente líquido obteniendo de esta manera un B-MWW desborado (MWW);

10 en el que el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste de agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos, y mezclas de dos o más de los mismos, y en el que dicho sistema de solvente líquido no contiene un ácido orgánico u orgánico o una sal del mismo, el ácido se selecciona del grupo que consiste de 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 de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

15 3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste de 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 de acuerdo con (b) se lleva a cabo a una temperatura en el rango desde 50 hasta 125°C.

20 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que el tratamiento de acuerdo con (b) se lleva a cabo durante un tiempo en el rango desde 6 hasta 20 h.

6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que el tratamiento de acuerdo con (b) se lleva a cabo en por lo menos 2 etapas separadas, en el que entre por lo menos 2 etapas tratamiento, el MWW se seca, preferiblemente a una temperatura en el rango desde 100 hasta 150°C.

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

(c) tratar posteriormente el MWW obtenido de (b) mediante un proceso que comprende

(c.1) separar el MWW desde el sistema de solvente líquido;

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

30 (c.3) opcionalmente calcinar el MWW obtenido de (c.1) o (c.2), preferiblemente a temperaturas en el rango desde 500 hasta 700°C.

En lo que respecta a la etapa (III), preferiblemente una mezcla de inicio adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, que contiene el MWW y un precursor que contiene Ti, y preferiblemente que contiene por lo menos un agente de formación de microporos adecuado, se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Puede ser concebible utilizar por lo menos un material de siembra adecuado. Como precursor que contiene Ti adecuado, se pueden mencionar tetraalquiortitanatos tales como ortotitanato de tetrabutilo por vía de ejemplo. Como agente de formación de microporos adecuado, se puede mencionar piperidina, hexametileno imina, o mezclas de piperidina y hexametileno imina por vía de ejemplo. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el rango desde 4 hasta 8 días, más preferiblemente desde 4 hasta 6 días. Durante síntesis hidrotérmica, se puede agitar la mezcla de cristalización. Las temperaturas aplicadas durante cristalización están preferiblemente en el rango desde 160 hasta 200°C, más preferiblemente desde 160 hasta 180°C. Después de síntesis hidrotérmica, el material zeolítico cristalino obtenido TiMWW preferiblemente se separa de forma adecuada del licor madre. Todos los métodos para separar el TiMWW de su licor 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 preferiblemente se separa de su líquido madre mediante filtración para obtener un torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente se procesa adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el TiMWW de su licor madre, es posible aumentar el contenido de

5 TiMWW del licor madre al concentrar la suspensión. Si se aplica lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm. Después de separación del TiMWW de su licor madre, preferiblemente alcanzada a través de filtración, y después de lavado, la torta de filtro lavada que contiene el TiMWW preferiblemente se somete a secado previo, por ejemplo al someter la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente 10 en una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el rango desde 4 hasta 10 h, más preferiblemente desde 5 hasta 8 h. Posteriormente, la torta de filtro presecada se seca preferiblemente a temperaturas en el rango desde 100 hasta 300°C, más preferiblemente desde 150 hasta 275°C, más preferiblemente desde 200 hasta 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire, o aire reclinado, preferiblemente en aire o aire reclinado. Dicho secado se puede lograr, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Después de secado, el TiMWW se puede someter a calcinación a temperaturas en el rango desde 500 hasta 700°C, más preferiblemente desde 550 hasta 675°C, más preferiblemente desde 600 hasta 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire, o aire reclinado, preferiblemente en aire o aire reclinado. Preferiblemente, no se lleva a cabo calcinación de acuerdo con (III). 15

Preferiblemente, las etapas (III) y (IV) se llevan a cabo mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen por las siguientes realizaciones 1 a 27 y las respectivas dependencias que se indican:

1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW que comprende
 - 20 (a) proporcionar el material zeolítico MWW cristalino desborado obtenido de acuerdo con la etapa (II);
 - (b) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (a) que comprende
 - 25 (b.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto plantilla de MWW y una fuente de titanio, en el que la relación molar del compuesto plantilla de MWW relativa a Si, calculado como SiO₂ y contenido en el material zeolítico proporcionado en (a), está en el rango desde 0.5:1 hasta 1.4:1;
 - (b.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (b.1), obtener un licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW;
 - 30 (c) secar por pulverización el licor madre obtenido de (b.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW.
2. El proceso de la realización 1, en el que en (b.1), el compuesto plantilla de MWW se selecciona del grupo que consiste de piperidina, hexametileno imina, ión de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpiperidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto plantilla de MWW preferiblemente es piperidina. 35
3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que en (b.1), la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste de ortotitanato de tetrabutilo, ortotitanato de tetraisopropilo, ortotitanato de tetra-etilo, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, tert-butóxido de titanio, y una mezcla de dos o más de los mismos, la fuente de titanio preferiblemente es 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 (b.1), la relación molar de Ti, calculado como TiO₂ y contenido en la fuente de titanio, relativa a Si, calculado como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B₂O₃:SiO₂ de a lo sumo 0.02:1, está en el rango desde 0.005:1 hasta 0.1:1, preferiblemente desde 0.01:1 hasta 0.08:1, más preferiblemente desde 0.02:1 hasta 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 (b.1), la relación molar de H₂O relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B₂O₃: SiO₂ de a lo sumo 0.02:1, está en el rango desde 8:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 10:1 hasta 18:1, más preferiblemente desde 12:1 hasta 16:1.
- 50 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (b.1), la relación molar del compuesto plantilla de MWW relativa a Si, calculado como SiO₂ y contenido en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el rango desde 0.5:1 hasta 1.7:1, preferiblemente desde 0.8:1 hasta 1.5:1, más preferiblemente desde 1.0:1 hasta 1.3:1.

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que en (b.2), la sintetización hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el rango desde 80 hasta 250°C, preferiblemente desde 120 hasta 200°C, más preferiblemente desde 160 hasta 180°C.
- 5 8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que en (b.2), la sintetización hidrotérmica se lleva a cabo durante un periodo en el rango desde 10 hasta 100 h, más preferiblemente desde 20 hasta 80 h, más preferiblemente desde 40 hasta 60 h.
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que en (b.2), la sintetización hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 10 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que ni durante (b.2), ni después de (b.2) y antes de (c), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se separa de su licor madre.
- 15 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que el licor madre se somete a (c) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de concentración o dilución, en el rango desde 5 hasta 25% en peso, más preferiblemente desde 10 hasta 20% en peso, con base en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.
12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que durante secado por pulverización en (c), la temperatura de entrada del gas de secado está en el rango desde 200 hasta 350°C y la temperatura de salida del gas de secado está en el rango desde 70 hasta 190°C.
- 20 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW obtenido de (c) tiene un contenido de Si en el rango desde 30 hasta 40% en peso, calculado como Si elemental, un contenido total de carbono orgánico (TOC) en el rango desde 0 hasta 14% en peso, y un contenido de Ti desde 2.1 hasta 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 adicionalmente
- 25 (d) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenido de (iii) con una solución acuosa que tiene a pH de a lo sumo 5.
15. El proceso de la realización 14, en el que después de (c) y antes de (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenido secado por pulverización de (c) no se somete a calcinación.
- 30 16. El proceso de la realización 14 o 15, en el que en (d), la relación en peso de la solución acuosa relativa al material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW está en el rango desde 10:1 hasta 30:1, preferiblemente desde 15:1 hasta 25:1, más preferiblemente desde 18:1 hasta 22:1.
- 35 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 16, en el que en (d), la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, la solución acuosa preferiblemente comprende ácido nítrico.
18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 17, en el que en (d), la solución acuosa tiene a pH en el rango desde 0 hasta 5, preferiblemente desde 0 hasta 3, más preferiblemente desde 0 hasta 2.
- 40 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 18, en el que en (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el rango desde 50 hasta 175°C, preferiblemente desde 70 hasta 125°C, más preferiblemente desde 95 hasta 105°C.
20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 19, en el que en (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se trata con la solución acuosa durante un periodo en el rango desde 0.1 hasta 6 h, preferiblemente desde 0.3 hasta 2 h, más preferiblemente desde 0.5 hasta 1.5 h.
- 45 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 20, en el que el tratamiento de acuerdo con (d) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
22. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 21, que comprende adicionalmente

(e) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenido de (d) a partir de la solución acuosa, opcionalmente seguido al lavar el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un marco MWW.

5 23. El proceso de la realización 22, en el que (e) comprende secar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW separado u opcionalmente lavado.

24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 23, que comprende adicionalmente

10 (f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenido de (d), preferiblemente de (e), dicha suspensión que tiene un contenido de sólidos preferiblemente en el rango desde 5 hasta 25% en peso, más preferiblemente desde 10 hasta 20% en peso, con base en el peso total de la suspensión, y someter la suspensión a secado por pulverización.

25. El proceso de la realización 24, en el que durante secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado está en el rango desde 200 hasta 330°C y la temperatura de salida del gas de secado está en el rango desde 120 hasta 180°C.

26. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 25, que comprende adicionalmente

15 (g) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenido de (d), preferiblemente de (e), más preferiblemente de (f), en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el rango desde 400 hasta 800°C, más preferiblemente desde 600 hasta 700°C.

20 27. El proceso de la realización 26, en el que en (vii), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente con una tasa en el rango desde 0.2 hasta 2.0 kg de material zeolítico por hora, más preferiblemente desde 0.5 hasta 1.5 kg de material zeolítico por hora.

De acuerdo con la etapa (V), el TiMWW preferiblemente obtenido de acuerdo con la etapa (IV) se somete a un tratamiento de Zn adecuado para obtener el ZnTiMWW utilizado para la preparación de la suspensión de acuerdo con (a). En general, en cuanto a (V) se refiere, a que no existen restricciones específicas siempre que se pueda obtener el ZnTiMWW preferido definido anteriormente que tiene el contenido de Zn y Ti preferido. Aún más preferiblemente, la etapa (V) comprende por lo menos una etapa de impregnación adecuada, más preferiblemente por lo menos una etapa de impregnación en húmedo. Con respecto a esta etapa de impregnación, se prefiere poner en contacto el TiMWW preferiblemente como se obtiene de acuerdo con (IV) con por lo menos un precursor que contiene Zn adecuado en por lo menos un solvente adecuado (impregnación en húmedo), aún más preferiblemente agua. Como precursor que contiene Zn adecuado, se prefieren especialmente las sales de Zn solubles en agua, con dihidrato de acetato de zinc que se prefiere especialmente. Se prefiere adicionalmente preparar una solución del precursor que contiene Zn, preferiblemente una solución acuosa, y suspender el TiMWW en esta solución. Adicional y preferiblemente, la impregnación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, relativas a temperatura ambiente, preferiblemente en el rango desde 75 hasta 125°C, más preferiblemente desde 85 hasta 115°C, durante un tiempo preferiblemente en el rango desde 3.5 hasta 5 h, más preferiblemente desde 3 hasta 6 h. Se prefiere agitar la suspensión durante impregnación. Después de la impregnación, el ZnTiMWW obtenido preferiblemente se separa de forma adecuada de la suspensión. Son concebibles todos los métodos para separar el ZnTiMWW de la suspensión. Especialmente preferiblemente, la separación se lleva a cabo a través de 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 preferiblemente se separa de la suspensión mediante filtración para obtener un torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica lavado, se puede preferir continuar el proceso de lavado hasta el agua de lavado tiene una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 700 microSiemens/cm. Posteriormente, preferiblemente la torta de filtro lavada se somete a secado previo, por ejemplo al someter la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el rango desde 5 hasta 15 h, más preferiblemente desde 8 hasta 12.

50 Un proceso especialmente preferido para la preparación de un catalizador preferido de acuerdo con la etapa (ii) del proceso de la presente invención en la forma de un moldeo, que comprende el ZnTiMWW, y la caracterización respectiva de este catalizador se describe en el Ejemplo de Referencia 2 de la presente invención. Un proceso preferido para la preparación de un catalizador preferido de acuerdo con la etapa (ii) del proceso de la presente invención en la forma de un moldeo, que comprende el TiMWW, y la caracterización respectiva de este catalizador se describe en el Ejemplo de Referencia 3 de la presente invención.

Reacción de epoxidación

De acuerdo con la etapa (ii) del proceso de la presente invención, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se pasa en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, y la corriente de alimentación líquida se somete a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación. Durante la reacción de epoxidación, una mezcla de reacción se forma que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

En general, se puede llevar a cabo la reacción de epoxidación continua en (ii) en cualquier forma apropiada. Preferiblemente, la reacción en (ii) se lleva a cabo en por lo menos un reactor operado continuamente tal como un reactor de tubo o un reactor de haz de tubos que preferiblemente contiene por lo menos una chaqueta de enfriamiento que rodea por lo menos un tubo. Si la reacción en (ii) se lleva a cabo en dicho reactor que contiene por lo menos una chaqueta de enfriamiento, el término "temperatura de reacción" como se utiliza en este documento se refiere a la temperatura del medio de enfriamiento al entrar en la chaqueta de enfriamiento.

Se puede emplear el catalizador que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc en cada forma concebible descrita en este documento anteriormente, que incluye un polvo, un micropolvo, preferiblemente un polvo de pulverización, como un moldeo que comprende un polvo, o como un moldeo que comprende micropolvo, preferiblemente un polvo de pulverización. Preferiblemente, el catalizador que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc se emplea como un moldeo que comprende un polvo o un micropolvo, preferiblemente un polvo de pulverización, más preferiblemente como un moldeo que comprende un micropolvo, preferiblemente un polvo de pulverización. En cuanto a un micropolvo preferido, se hace referencia al micropolvo caracterizado el micropolvo de las realizaciones respectivas 1 a 14 anteriormente. En cuanto a un moldeo preferido, se hace referencia al moldeo caracterizado por el moldeo de las respectivas realizaciones 1 a 8 anteriormente.

El catalizador utilizado en la etapa (ii) de la presente invención se puede disponer en el reactor en cada forma concebible. Preferiblemente, el catalizador se dispone como lecho fluidizado o como lecho fijo, más preferiblemente como lecho fijo. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (ii), el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc está presente en el reactor como catalizador de lecho fijo.

Como se mencionó anteriormente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se pasa en el reactor en (i) y se pasa el catalizador preferiblemente presente como lecho fijo. Durante la reacción de epoxidación, la carga de catalizador está preferiblemente en el rango desde 0.05 hasta 1.25 h⁻¹, preferiblemente desde 0.1 hasta 1 h⁻¹, más preferiblemente desde 0.2 hasta 0.7 h⁻¹, en el que la carga de catalizador se define como la relación del índice de flujo de masa en kg/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW comprendida en el reactor de epoxidación en (ii).. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) en el que en por lo menos 90%, preferiblemente por lo menos 95% del lecho catalizador en el reactor y durante por lo menos 90%, preferiblemente por lo menos 95% del tiempo de reacción completo, la carga de catalizador está en los rangos definidos anteriormente.

Durante la reacción de epoxidación en (ii), preferiblemente se controla la temperatura de la mezcla de reacción en el reactor, más preferiblemente se mantiene en rangos preferidos. Con el fin de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, se pueden utilizar medios de control de temperatura interno y/o externo. El término "medios de control de temperatura interno" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refieren a medios que se disponen en el reactor. El término "medios de control de temperatura externos" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refieren a medios que se disponen fuera del reactor. Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de reacción se controla por medios de control de temperatura externos, más preferiblemente a través de un medio de transferencia de calor que preferiblemente se pasa a través de una chaqueta adecuada, cuya chaqueta preferiblemente rodea el reactor. En caso que se utilice un reactor de haz de tubos como reactor, la chaqueta preferiblemente rodea todos los tubos del haz de tubos. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que durante someter la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) a condiciones de reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción se controla utilizando un medio de transferencia de calor, preferiblemente al pasar el medio de transferencia de calor a través de una chaqueta del reactor de epoxidación.

Preferiblemente, durante la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de reacción está en el rango desde 20 hasta 100°C, más preferiblemente desde 25 hasta 90°C, más preferiblemente desde 30 hasta 80°C, más preferiblemente desde 35 hasta 70°C, más preferiblemente desde 40 hasta 60°C. El término "temperatura de reacción" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a la temperatura del medio de transferencia de calor antes del control de la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente a la temperatura del medio de transferencia de calor a la entrada de la chaqueta del reactor de epoxidación, a través de cuya chaqueta el medio de transferencia de calor se pasa. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como

se describió anteriormente, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden, preferiblemente consisten de una temperatura de reacción de epoxidación en el rango desde 20 hasta 100°C, preferiblemente desde 30 hasta 80°C, más preferiblemente desde 40 hasta 60°C, en el que la temperatura de reacción de epoxidación se define como la temperatura del medio de transferencia de calor antes del control de la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente como la temperatura del medio de transferencia de calor a la entrada de la chaqueta del reactor de epoxidación. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) en el que para por lo menos 98%, preferiblemente por lo menos 99%, más preferiblemente por lo menos 99.9% del tiempo de reacción completo, la temperatura de reacción está en los rangos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción completo" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción de un lecho catalizador que se utiliza antes de que se descarte o se someta a regeneración. En particular al inicio de una reacción de epoxidación en (ii) cuando el catalizador está fresco, es decir en la puesta en marcha de la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de reacción puede estar fuera de los rangos mencionados anteriormente durante un corto periodo de tiempo. Preferiblemente, el índice de flujo del medio de transferencia de calor se escoge de tal manera que la diferencia de temperatura entre su temperatura de entrada y su temperatura de salida es a lo sumo 3 K, más preferiblemente a lo sumo 2 K, más preferiblemente a lo sumo 1 K.

Preferiblemente, durante la reacción de epoxidación en (ii), la presión de reacción de epoxidación está en el rango desde 14 hasta 100 bar, más preferiblemente desde 14.5 hasta 50 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 32 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 25 bar. El término "presión de reacción de epoxidación" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a la presión a la salida del reactor de epoxidación en el que el efluente se elimina del reactor de acuerdo con (iii). Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden, preferiblemente consisten de una presión de reacción de epoxidación en el rango desde 14 hasta 100 bar, preferiblemente desde 15 hasta 32 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 25 bar. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) en la que para por lo menos 98%, preferiblemente por lo menos 99%, más preferiblemente por lo menos 99.9% del tiempo de reacción completo, la temperatura de reacción está en los rangos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción completo" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción de un lecho catalizador dado que se utiliza antes de que se descarte o se someta a regeneración.

Preferiblemente, la reacción de epoxidación de acuerdo con la etapa (ii) de la presente invención se lleva a cabo a una conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante. Preferiblemente, con el fin de determinar la conversión de peróxido de hidrógeno, el índice de flujo molar de peróxido de hidrógeno en la corriente efluente retirada en (iii), mencionada en este documento como m_{out} , se compara con el índice de flujo molar de peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), mencionada en este documento como m_{in} , y en la que la conversión de peróxido de hidrógeno se define como $100 \times (1 - m_{out}/m_{in})$. Preferiblemente, la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor descrito anteriormente se ajusta en los rangos mencionados anteriormente con el fin de mantener la conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante en el rango desde 80 hasta 100%, más preferiblemente desde 90 hasta 100%, más preferiblemente desde 95 hasta 100%, más preferiblemente desde 99 hasta 100%, más preferiblemente desde 99.5 hasta 100%, más preferiblemente desde 99.9 hasta 100%.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una conversión de peróxido de hidrógeno en el rango desde 80 hasta 100%, preferiblemente desde 90 hasta 100%, más preferiblemente desde 99 hasta 100%, más preferiblemente desde 99.5 hasta 100%, más preferiblemente desde 99.9 hasta 100%, en el que la conversión de peróxido de hidrógeno se calcula con base en la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente efluente retirada en (iii) y la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i). El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) en la que para por lo menos 98%, preferiblemente por lo menos 99%, más preferiblemente por lo menos 99.9% del tiempo de reacción completo, la conversión de peróxido de hidrógeno está en los rangos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción completo" como se utiliza en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción de un catalizador dado que se utiliza antes de que se descarte o se someta a regeneración. En particular al inicio de una reacción de epoxidación en (ii) cuando el catalizador está fresco, es decir en la puesta en marcha de la reacción de epoxidación en (ii), la conversión de peróxido de hidrógeno puede estar fuera de los rangos mencionados anteriormente durante un corto periodo de tiempo. Preferiblemente, la temperatura de reacción no se mantiene constante durante la reacción pero se ajusta continuamente o en forma de etapas para permitir una conversión de peróxido de hidrógeno constante. En general, debido a una determinada desactivación del catalizador, la temperatura de reacción se incrementa en forma continua o en forma de etapas. Preferiblemente, la temperatura de reacción se incrementa en forma continua o en forma de etapa en 1 K/d (Kelvin/día) a lo sumo, más preferiblemente en menos de 1 K/d.

Preferiblemente, la mezcla de reacción que está presente en el reactor en (ii) es líquida bajo las condiciones de epoxidación. Preferiblemente, la mezcla de reacción consiste de una fase líquida única, de dos fases líquidas, o de

tres o más fases líquidas. Preferiblemente, la mezcla de reacción en el reactor en (ii) consiste de una fase líquida única o de dos fases líquidas, más preferiblemente de una fase líquida única.

5 En general, el reactor utilizado en la etapa (ii) de la presente invención se puede disponer horizontalmente o verticalmente. Preferiblemente, el reactor se dispone verticalmente. En el reactor dispuesto preferiblemente verticalmente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se puede pasar en modo de flujo ascendente o en modo de flujo descendente, se prefiere el modo de flujo ascendente. Preferiblemente, se compara con la dirección del flujo de la corriente de alimentación líquida, el medio de transferencia de calor se pasa a través de la chaqueta en modo co-corriente.

10 En general, la reacción de epoxidación en (ii) se puede llevar a cabo en uno o más reactores en la que estos reactores se pueden disponer en paralelo o en serie. Preferiblemente, la reacción en (ii) se lleva a cabo en un reactor o en por lo menos dos reactores, preferiblemente dos reactores, que se disponen en serie en el que entre dos reactores dispuestos en serie, se puede llevar a cabo un tratamiento intermedio adecuado. Si la reacción se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie, se prefiere que se opera el primer reactor como se describió anteriormente, es decir como reactor isotérmico, y el segundo reactor, es decir el reactor corriente abajo, se opera como adiabático o esencialmente reactor adiabático. El término "reactor" como se utiliza en este documento también abarca dos o más reactores dispuestos en paralelo en el que una corriente de carga pasada se divide en dos o más subcorrientes, cada subcorriente se pasa en un reactor, y las corrientes efluentes eliminadas de los reactores se combinan para obtener la corriente efluente general. Por lo tanto, la reacción de epoxidación se puede llevar a cabo en por lo menos un primer reactor tal como dos o más primeros reactores, por ejemplo 2, 3, 4 primeros reactores, que se disponen en paralelo y que son preferiblemente reactores isotérmicos, y en por lo menos un segundo reactor tal como dos o más segundo reactores, por ejemplo 2, 3, 4 segundo reactores, que se disponen en paralelo y que son preferiblemente adiabático o esencialmente reactores adiabáticos.

25 Si la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie, se prefiere que en el primer reactor que es preferiblemente un reactor isotérmico, la conversión de peróxido de hidrógeno se mantenga esencialmente constante en un rango desde 80 hasta 99%, preferiblemente desde 85 hasta 98%, más preferiblemente desde 90 hasta 97 %, y en el segundo reactor que preferiblemente se designa como reactor adiabático o esencialmente adiabático, la conversión de peróxido de hidrógeno completa, es decir la conversión de peróxido de hidrógeno que tiene en cuenta la conversión en el primer y el segundo reactor, se lleva a un valor de más de 99%, preferiblemente por lo menos 99.5%, más preferiblemente por lo menos 99.9%.

30 En el caso en que la reacción de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie sin tratamiento intermedio, se prefiere que la reacción comprenda

(i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio disuelto, y opcionalmente propano;

35 (ii-1) pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una corriente que lleva al reactor de epoxidación, dicha corriente que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propano, opcionalmente propeno, y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, en el que el reactor de epoxidación se opera preferiblemente como reactor isotérmico;

40 (ii-2) pasar la corriente que lleva la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii-1), preferiblemente después de mezcla con propeno opcionalmente mezcla con propano, en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una corriente que lleva el reactor de epoxidación, dicha corriente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano; en el que el reactor de epoxidación se opera preferiblemente como reactor adiabático o esencialmente adiabático;

(iii) eliminar la corriente obtenida en (ii-2) como corriente efluente, la corriente efluente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

50 en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) tiene por lo menos 10%, preferiblemente el rango desde 10 hasta 100%, preferiblemente desde 20 hasta 100%, más preferiblemente desde 30 hasta 100%, más preferiblemente desde 40 hasta 100%, más preferiblemente desde 50 hasta 100%, más preferiblemente desde 60 hasta 100%, más preferiblemente desde 70 hasta 100%, más preferiblemente desde 80 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida.

Para este caso en el que la reacción de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie sin tratamiento intermedio, los dos reactores dispuestos en serie se pueden designar como un reactor que comprende dos zonas de reacción, en el que la primera zona de reacción de acuerdo con (ii-1) preferiblemente se diseña como una zona de reacción isotérmica y la segunda, zona de reacción corriente abajo de acuerdo con (ii-2) preferiblemente se diseña como una zona de reacción adiabática esencialmente adiabática. En este caso la reacción de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie con tratamiento intermedio, se prefiere que la reacción comprenda

(i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio disuelto, y opcionalmente propano;

(ii-1) pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una corriente que lleva el reactor de epoxidación, dicha corriente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propano, opcionalmente propeno, y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, en el que el reactor de epoxidación se opera preferiblemente como reactor isotérmico;

(ii-2) separar el óxido de propileno de la corriente obtenida de (ii-1), obtener una corriente que se enriquece en óxido de propileno y se consume en peróxido de hidrógeno, y una corriente que se consume de óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar, acetonitrilo, y agua;

(ii-3) pasar la corriente que se consume de óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar, acetonitrilo, y agua, preferiblemente después de mezcla con propeno opcionalmente mezcla con propano, en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una corriente que lleva el reactor de epoxidación, dicha corriente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano; en el que el reactor de epoxidación se opera preferiblemente como reactor adiabático o esencialmente adiabático;

(ii-4) preferiblemente combinar la corriente que se enriquece en óxido de propileno y se consume de peróxido de hidrógeno obtenido en (ii-2) y la corriente obtenida en (ii-3);

(iii) eliminar la corriente obtenida en (ii-3), preferiblemente la corriente combinada obtenida en (ii-4), como corriente efluente, la corriente efluente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) es por lo menos 10%, preferiblemente el rango desde 10 hasta 100%, preferiblemente desde 20 hasta 100%, más preferiblemente desde 30 hasta 100%, más preferiblemente desde 40 hasta 100%, más preferiblemente desde 50 hasta 100%, más preferiblemente desde 60 hasta 100%, más preferiblemente desde 70 hasta 100%, más preferiblemente desde 80 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida.

De acuerdo con este proceso en el que en el tratamiento intermedio en (ii-2), óxido de propileno se separa de la corriente obtenida de (ii-1), la separación preferiblemente se lleva a cabo a través de destilación. Preferiblemente, la corriente que lleva el reactor de epoxidación de acuerdo con (ii-1), dicha corriente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propano, opcionalmente propeno, y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, se somete a una etapa de liberación de presión adecuada y se pasa a la destilación preferida de acuerdo con (ii-2). Opcionalmente, las fases gaseosas y acuosas posiblemente formadas se separan de forma adecuada y se pasan a diferentes bandejas de la torre de destilación empleada de acuerdo con (ii-2). Alternativamente, la corriente efluente se puede someter a dicha liberación de presión directamente en la columna de destilación empleada de acuerdo con (ii-2). Preferiblemente, la destilación de acuerdo con (ii-2) se lleva a cabo de tal manera que a lo sumo 10% del óxido de propileno comprendido en la corriente obtenida de (ii-1) está comprendido en la corriente superior, y por lo menos 95%, preferiblemente por lo menos 98% del peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente obtenida de (ii-1) están comprendidas en la corriente de residuos. La corriente de residuos preferiblemente luego se pasa de acuerdo con (ii-3) al reactor corriente abajo de epoxidación en el que, preferiblemente después de mezcla propeno, la conversión de peróxido de hidrógeno completa se lleva a un valor de más de 99%, preferiblemente por lo menos 99.5%, más preferiblemente por lo menos 99.9%. Con el fin de alcanzar la conversión de peróxido de hidrógeno deseada, es posible ajustar de forma adecuada la temperatura de la corriente que se va a cargar en el reactor corriente abajo de epoxidación que es preferiblemente un reactor adiabático o esencialmente adiabático.

Etapa (iii)

Preferiblemente, la corriente efluente retirada en (iii) comprende

5 el óxido de propileno en cantidad desde 5 hasta 20% en peso, preferiblemente desde 8 hasta 18% en peso, más preferiblemente 10 a 14% en peso con base en el peso total de la corriente efluente; el acetonitrilo en cantidad desde 60 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 65% en peso, con base en el peso total de la corriente efluente;

el agua en cantidad desde 10 hasta 25% en peso, preferiblemente desde 15 hasta 20% en peso, con base en el peso total de la corriente efluente;

10 opcionalmente el propeno con una relación molar de propeno relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el rango desde 0.005:1 hasta 0.7:1, preferiblemente desde 0.25:1 hasta 0.45:1;

el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto con una relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$; y

15 opcionalmente el propano, preferiblemente en una cantidad en el rango desde 95 hasta 100%, preferiblemente desde 98 hasta 100%, más preferiblemente desde 99 hasta 100% de la cantidad contenida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i);

en el que por lo menos 95% en peso, preferiblemente desde 95 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 100% en peso de la corriente efluente retirada en (iii) consiste de óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

20 Preferiblemente, por lo menos 95% en peso, más preferiblemente desde 95 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 100% en peso de la corriente efluente retirada en (iii) consiste de óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

25 Preferiblemente, la corriente efluente retirada en (iii) comprende potasio con una relación molar de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$.

30 Adicionalmente a los principales componentes descritos anteriormente, la corriente efluente retirada en (iii) puede contener por lo menos un subproducto adicional o producto secundario de la reacción de epoxidación o por lo menos el compuesto que se forma en las etapas de tratamiento final adicionales y que se recicla en la reacción de epoxidación en el curso de la reacción continua. Dicho subproducto o producto secundario puede incluir, por ejemplo, oxígeno, o por lo menos un propilenglicol. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que la corriente efluente retirada en (iii) comprende contiene oxígeno molecular, preferiblemente con una relación molar del oxígeno molecular comprendida en la corriente efluente retirada en (iii) relativa al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en el rango desde 0.05:100 hasta 2.5:100, preferiblemente desde 0.1:100 hasta 2.25:100, más preferiblemente desde 0.15:100 hasta 42:100.

40 De acuerdo con la presente invención, la corriente efluente retirada de acuerdo con (iii) puede contener por lo menos un componente B en el que el punto de ebullición normal de por lo menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal de acetonitrilo y en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición de octanol-agua ($\log K_{ow}$) de por lo menos un componente B es mayor de cero. En cuanto a la determinación del coeficiente de partición octanol-agua, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 5 adelante. Normalmente, por lo menos un componente B contenido en la corriente efluente retirada de acuerdo con (iii) es ya sea un subproducto y/o un producto secundario obtenido durante la reacción de epoxidación en (ii), y/o es un compuesto que se forma durante por lo menos una de las etapas del tratamiento final preferiblemente se lleva a cabo corriente debajo de la etapa (ii) y que se acumula si se reciclan determinadas corrientes de proceso del proceso integrado preferido en (i), y/o está contenido como una impureza en por lo menos uno de los materiales de partida empleados en (i) tal como una impureza en el acetonitrilo o una impureza en el peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, por lo menos un componente B es propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 3-metilbutanonitrilo, n-pentanonitrilo, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-butanona, 2-pentanona, 2-hexanona, 4-metil-2-heptanona, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4-heptanona, 4,6-dimetil-2-heptanona, 2,6-dimetil-4,6-heptandiol, 2,4-dimetiloxazolona, 2,5-dimetiloxazolona, cis-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, trans-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, por lo menos una impureza contenida en la corriente de peróxido de hidrógeno empleada en (i), o una combinación de dos o más de estos compuestos. Preferiblemente, por lo menos una impureza contenida en la corriente de peróxido de hidrógeno empleada en (i) es un fosfato de alquilo tal como fosfato de tris-(2-etilhexilo), un alcohol de nonilo tal como diisobutilcarbinol, un éster de

5 alquilociclohexanol tal como 2-metil-ciclohexilacetato, una N,N-dialquil carbonamida tal como N,N-dibutilpropionamida, una N-alquil-N-aril carbonamida tal como N-etil-N-fenilbenzamida, un carbamato de N,N-dialquilo tal como 2-etilhexil-N-butilcarbamato, una tetraalquil urea tal como tetra-n-butilurea, un derivado de urea cíclica tal como 1,3-dihexiltetrahidro-2(1H)-pirimidona, una fenilalquil urea tal como N,N-dibutil-N'-metil-N'-fenilurea, una N-alquil-2-pirrolidona tal como octil pirrolidona, una N-alquil caprolactama tal como n-octil caprolactama, o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que la corriente efluente retirada en (iii) comprende

10 el óxido de propileno en cantidad desde 5 hasta 20% en peso, preferiblemente desde 8 hasta 18% en peso, más preferiblemente 10 a 14% en peso con base en el peso total de la corriente efluente;

el acetonitrilo en cantidad desde 60 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 65% en peso, con base en el peso total de la corriente efluente;

el agua en cantidad desde 10 hasta 25% en peso, preferiblemente desde 15 hasta 20% en peso, con base en el peso total de la corriente efluente;

15 opcionalmente el propeno con una relación molar de propeno relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el rango desde 0.005:1 hasta 0.7:1, preferiblemente desde 0.25:1 hasta 0.45:1;

el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto con una relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$; y

20 opcionalmente el propano, preferiblemente en una cantidad en el rango desde 95 hasta 100%, preferiblemente desde 98 hasta 100%, más preferiblemente desde 99 hasta 100% de la cantidad contenida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i);

por lo menos un componente B en una cantidad desde 0.01 hasta 3% en peso, preferiblemente desde 0.015 hasta 2% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 1% en peso con base en el peso total de la corriente efluente.

25 Preferiblemente, por lo menos 95% en peso, preferiblemente desde 95 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 100% en peso de la corriente efluente retirada en (iii) consiste de óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, por lo menos un componente B, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

30 Preferiblemente, la corriente efluente retirada en (iii) comprende potasio con una relación molar de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$.

35 De acuerdo con la presente invención, se encontró que una concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) de por lo menos 10%, preferiblemente en el rango desde 10 hasta 100%, preferiblemente desde 20 hasta 100%, más preferiblemente desde 30 hasta 100%, más preferiblemente desde 40 hasta 100%, del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida permite una excelente selectividad de óxido de propileno de la reacción de epoxidación en (ii) que es normalmente por lo menos 90%, preferiblemente por lo menos 93%. Más preferiblemente, la selectividad de óxido de propileno de la reacción de epoxidación en (ii) es por lo menos 95%, más preferiblemente por lo menos 96%, más preferiblemente por lo menos 97 %, en el que la selectividad de óxido de propileno se define como la
40 cantidad molar de óxido de propileno comprendida en la corriente efluente retirada en (iii) relativa a la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i). Preferiblemente a concentraciones del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) de por lo menos 20%, más preferiblemente por lo menos 25%, más preferiblemente por lo menos 30%, más preferiblemente por lo menos 35%, más preferiblemente por lo menos 40% del límite de solubilidad del dihidrógeno
45 fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida, se pueden alcanzar dichas altas selectividades de óxido de propileno, e incluso se pueden obtener selectividades de por lo menos 98% o por lo menos 98.5%, en las que en cada caso, se obtienen estas altas selectividades con base en una muy alta conversión de peróxido de hidrógeno desde 85 hasta 100%, preferiblemente desde 90 hasta 100% tal como desde 95 hasta 100%. Estas características extremadamente ventajosas se encontraron especialmente pronunciadas si, como el catalizador que comprende un
50 catalizador de zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW en (ii), se emplea ZnTiMWW.

Todavía adicionalmente, se encontró que en particular si, como el catalizador que comprende un catalizador de zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW en (ii), se emplea ZnTiMWW, se pueden realizar tiempos

extremadamente largos en la corriente de, por ejemplo, más de 720 horas tales como 1000 horas o más, 1500 horas o más, o 2000 horas o más en la que el catalizador se somete a esencialmente no desactivación. Adicionalmente a las características descritas anteriormente con respecto a las selectividades de óxido de propileno y conversión de peróxido de hidrógenos, estos tiempos extremadamente largos en la corriente representan una característica del proceso muy importante a la vista de un proceso de escala industrial económica y ecológicamente deseable para la epoxidación de propeno.

Todavía adicionalmente, se encontró que no solo las selectividades de óxido de propileno son muy altas. Al mismo tiempo, las selectividades con respecto a los más importantes subproductos y productos secundarios de la reacción de epoxidación tal como oxígeno, peróxidos de hidrógeno ROOH y los dioles son extremadamente bajos e incluso se pueden reducir si la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) es por lo menos 20%, preferiblemente por lo menos 25%, más preferiblemente por lo menos 30%, más preferiblemente por lo menos 35%, más preferiblemente por lo menos 40% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida. Las concentraciones preferidas adicionales del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) son por lo menos 50%, más preferiblemente por lo menos 60%, más preferiblemente por lo menos 70%, más preferiblemente por lo menos 80% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida.

Etapas de corriente abajo similares

En cuanto a la corriente efluente retirada de acuerdo con (iii), se puede separar óxido de propileno de acuerdo con cualquier método concebible. Preferiblemente, la corriente efluente retirada en (iii) comprende propeno y opcionalmente propano, y el proceso de la presente invención, adicionalmente a las etapas (i), (ii), y (iii), comprende adicionalmente

(iv) para separar propeno, opcionalmente junto con propano, y oxígeno que opcional y adicionalmente está contenido en la corriente efluente, desde la corriente efluente, obtener una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, y agua, en el que preferiblemente por lo menos 99% en peso de S01 consiste de acetonitrilo, agua, y óxido de propileno; en el que para separación, preferiblemente se utiliza una unidad de fraccionamiento, en el que preferiblemente, en la parte superior de la unidad de fraccionamiento, se agrega acetonitrilo líquido, opcionalmente mezclado con agua líquida, se agrega como agente de arrastre, y en el que S01 preferiblemente se obtiene como corrientes de residuos;

(v) separar el óxido de propileno de S01, obtener una corriente superior que comprende óxido de propileno y que se consume de acetonitrilo y agua.

Preferiblemente, antes de (iv), la corriente efluente se somete a una etapa de liberación de presión adecuada y se pasa a la etapa de separación de acuerdo con (iv). Opcionalmente, las fases gaseosa y líquida posiblemente formadas se separan de forma adecuada y se pasan a diferentes bandejas de la torre de destilación empleadas de acuerdo con (iv) si la separación de acuerdo con (iv) se realiza a través de destilación. Alternativamente, la corriente efluente se puede someter a dicha liberación de presión directamente en la columna de destilación empleada de acuerdo con (iv); en este caso, no sería necesaria el aparato de liberación de presión corriente abajo de la etapa de epoxidación y corriente arriba de la etapa de separación de acuerdo con (iv). Opcionalmente, la temperatura de la corriente efluente se puede ajustar de forma adecuada antes de (iv), preferiblemente después de la etapa de liberación de presión.

Preferiblemente, en (v), se obtiene una corriente adicional de S02, preferiblemente como corriente de residuos, que se enriquece en acetonitrilo y agua. Preferiblemente, por lo menos 95% en peso de S02 consiste de acetonitrilo y agua, en el que más preferiblemente, la relación en peso de acetonitrilo relativa a agua en la corriente S02 es mayor de 1:1. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende

(v) separar el óxido de propileno de S01, obtener una corriente superior que comprende óxido de propileno y que se consume de acetonitrilo y agua, y obtener una corriente S02, preferiblemente como corriente de residuos, enriquecida en acetonitrilo y agua, en la que por lo menos 95% en peso de S02 consiste de acetonitrilo y agua, y en el que la relación en peso de acetonitrilo relativa a agua es mayor de 1:1.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un proceso que comprende

(iv) separar propeno, opcionalmente junto con propano, y oxígeno que está opcional y adicionalmente contenido en la corriente efluente, desde la corriente efluente, obtener una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua, y opcionalmente por lo menos un componente B, en el que preferiblemente por lo menos 99% en peso de S01 consiste de acetonitrilo, agua, preferiblemente por lo menos un componente B, y óxido de propileno; en el que para separación, se utiliza preferiblemente una unidad de fraccionamiento, en la que preferiblemente, en la

parte superior de la unidad de fraccionamiento, se agrega acetonitrilo líquido, opcionalmente mezclado con agua líquida, como agente de arrastre, y en la que S01 preferiblemente se obtiene como corrientes de residuos;

(v) separar el óxido de propileno de S01, obtener una corriente superior que comprende óxido de propileno y que se consume de acetonitrilo y agua, y obtener una corriente S02, preferiblemente como corriente de residuos, enriquecida en acetonitrilo, agua y opcionalmente por lo menos un componente B, en el que preferiblemente por lo menos 95% en peso de S02 consiste de acetonitrilo, agua y preferiblemente por lo menos un componente B, y en el que la relación en peso de acetonitrilo relativa a agua es mayor de 1:1.

En cuanto a la etapa (iv), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de tal manera que por lo menos 90% en peso, más preferiblemente por lo menos 95% en peso, más preferiblemente por lo menos 98% en peso, más preferiblemente por lo menos 99% en peso de S01 consiste de acetonitrilo, agua, preferiblemente por lo menos un componente B, y óxido de propileno. Preferiblemente, a unidad de fraccionamiento se emplea para la separación en (iv). Adicional y preferiblemente, la separación en (iv) se lleva a cabo en por lo menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Es esta torre de destilación, preferiblemente se obtiene S01 como corriente de residuos. Preferiblemente, esta torre de destilación tiene desde 10 hasta 30, más preferiblemente desde 15 hasta 25 bandejas teóricas. La torre de destilación preferiblemente se opera a una presión superior desde 0.5 hasta 1.2 bar, más preferiblemente desde 0.7 a 1.1 bar. Con el fin de facilitar dicha tarea de separación, se encontró que es ventajoso agregar ya sea acetonitrilo líquido o una mezcla de acetonitrilo líquido con agua a la parte superior de la columna. Se considera que este reflujo externo sirve como agente de arrastre que, entre otros, evita que el óxido de propileno se separe a través de la parte superior de la torre de destilación. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se utiliza una porción de la corriente de residuos de la torre de destilación preferiblemente empleada en la etapa (v). También es concebible que la corriente TL2 descrita adelante o una porción de la misma se utilice como agente de arrastre. La cantidad de TL2 no será suficiente, y se agrega otra corriente. Preferiblemente, la relación en peso de la cantidad de carga de acetonitrilo como reflujo externo en la parte superior de la torre de destilación relativa al peso de la corriente efluente retirada en (iii) que se carga en la torre de destilación y para ser separada en la torre de destilación está en el rango desde 1:1 hasta 4:1 preferiblemente desde 1.5:1 hasta 3:1. La temperatura del reflujo externo está generalmente en el rango desde 2 hasta 20°C, preferiblemente en el rango desde 5 hasta 15°C. De acuerdo con la presente invención, preferiblemente por lo menos 85% de volumen, más preferiblemente por lo menos 90% de volumen, más preferiblemente por lo menos 93% de volumen de la corriente superior de la columna de destilación de acuerdo con (iv) consiste de propeno, oxígeno, y opcionalmente propano. Dependiendo de su contenido de oxígeno, esta corriente superior se puede pasar a una etapa de tratamiento final adicional adecuada en el que el contenido de oxígeno se reduce de forma adecuada con el fin de permitir, por ejemplo, para reciclar la corriente agitada en oxígeno que se va a reciclar en una o más etapas de la presente invención, tal como un material de partida para la etapa (ii) del proceso de la invención como etapa (ii-1) o etapa (ii-3), o como la porción de la corriente P descrita aquí. Si se reduce el contenido de oxígeno de dicha corriente superior, se prefiere para reducir el oxígeno mediante reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador adecuado. Por ejemplo, es posible para utilizar catalizadores que comprenden cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, en el que el cobre está presente sobre el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador completo y calculado como CuO. Se pueden preparar dichos catalizadores, por ejemplo, de acuerdo con el ejemplo del catalizador 2 del documento EP 0 427 062 A2, página 4, líneas 41 a 50 (que corresponde al documento US 5,194,675). Con el fin de reducir el contenido de oxígeno, también otros métodos adecuados son concebibles. Opcionalmente, dicha corriente superior, antes de que se someta a hidrogenación, se puede comprimir y parcialmente condensar de la que se obtiene una corriente líquida que esencialmente consiste de propeno y opcionalmente propano y acetonitrilo y que contiene cantidades menores de agua. La porción no condensada esencialmente consiste de propeno y opcionalmente propano y oxígeno y contiene una cantidad menor de agua en la que, en comparación con la corriente básica, se incrementa el contenido de oxígeno mientras que aún está en un rango de tal manera que la mezcla no es inflamable. Esta corriente enriquecida en oxígeno luego se somete a hidrogenación.

En cuanto a la etapa (v), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de tal manera que preferiblemente por lo menos 90% en peso, más preferiblemente por lo menos 95% en peso, más preferiblemente por lo menos 99% en peso de S02 consiste de acetonitrilo, agua y opcionalmente por lo menos un componente B. Más preferiblemente, la relación en peso de acetonitrilo relativa a agua en S02 es mayor de 1:1, preferiblemente en el rango desde 2:1 hasta 10:1, más preferiblemente desde 2.5:1 hasta 5:1. Preferiblemente, una unidad de fraccionamiento se emplea para la separación en (v). Adicional y preferiblemente, la separación en (v) se lleva a cabo en por lo menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Preferiblemente, esta torre tiene desde 50 hasta 80, más preferiblemente desde 60 hasta 70 bandejas teóricas. La torre de destilación preferiblemente se opera a una presión superior desde 0.2 hasta 2 bar, más preferiblemente desde 0.4 hasta 1 bar. Opcionalmente, por lo menos un solvente polar adecuado o una mezcla de dos o más solventes polares, preferiblemente agua, se pueden agregar en la parte superior de la columna como agente de extracción.

De acuerdo con una realización del proceso de la presente invención, la separación de acuerdo con la etapa (v) se puede llevar a cabo al

- introducir S01 en una columna de destilación extractora;

- adicionalmente introducir un solvente de extracción polar o una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, en dicha columna de destilación extractora;

5 - destilar óxido de propileno de la parte superior de dicha columna de destilación extractora como corriente superior, en la que la corriente superior comprende solo cantidades menores de acetonitrilo tales como 500 ppm o menores;

- comprimir dicha corriente superior obtenida en la parte superior en la etapa previa por medio de por lo menos un compresor para dar un vapor comprimido;

- condensar el vapor comprimido obtenido en la etapa previa y retornar por lo menos parte del calor de condensación a por lo menos un hervidor empleado en la columna de destilación extractora.

10 Desde esta torre de destilación de acuerdo con (v), se obtiene una corriente superior que contiene preferiblemente por lo menos 90% en peso, más preferiblemente por lo menos 95% en peso, más preferiblemente por lo menos 99% en peso de óxido de propileno. Adicionalmente desde esta torre de destilación, preferiblemente se obtiene S02 como corriente de residuos que preferiblemente contiene 500 ppm en peso a lo sumo, preferiblemente 100 ppm en peso a lo sumo, y más preferiblemente 60 ppm en peso a lo sumo de óxido de propileno, con base en el peso de S02.
15 Dependiendo de los requisitos en la calidad de óxido de propileno, es concebible utilizar esta fracción de óxido de propileno sin ninguna purificación adicional. Sin embargo, también es concebible purificar adicionalmente dicha fracción de óxido de propileno, por ejemplo en por lo menos una etapa de destilación adicional.

Desde la torre de destilación de acuerdo con (v) u opcionalmente desde la etapa de destilación adicional, se obtiene una corriente de óxido de propileno en el que preferiblemente por lo menos 99.990% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.995% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.999% en peso de dicha corriente consiste de óxido de propileno.
20

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una composición que comprende por lo menos 99.990% en peso, preferiblemente por lo menos 99.995% en peso, más preferiblemente por lo menos 99.999% en peso de óxido de propileno, preferiblemente que se puede obtener u obtenido mediante un proceso que comprende las etapas (iv) y (v) como se describió anteriormente.
25

En general, se puede utilizar la corriente S02 como se describió anteriormente como corriente de reciclaje de acetonitrilo que se puede utilizar para proporcionar la corriente de alimentación líquida en (i). Adicionalmente, es posible que la corriente S02 se someta a las etapas de tratamiento final adicionales antes de que se utilice como corriente de reciclaje de acetonitrilo que se utiliza para proporcionar la corriente de alimentación líquida en (i).
30 Preferiblemente, la corriente S02 se somete a las etapas de tratamiento final adicionales descritas aquí en las realizaciones 1 a 13.

Antes de la etapa (vi) como se describe adelante, es concebible

(v-01) para someter la corriente S02 obtenida de la etapa (v) a hidrogenación; y/o

(v-02) para someter la corriente obtenida de (v) o de (v-01) a destilación para obtener una corriente de residuos,

35 en la que la corriente hidrogenada obtenida de (v-01) o la corriente de residuos obtenida de (v-02) se somete a tratamiento final adicional como la corriente S1. Si se llevan a cabo las etapas (v-01) y/o (v-02), se prefiere

(v-01) someter la corriente S02 obtenida de (v) a una etapa de hidrogenación catalítica, el catalizador preferiblemente es un catalizador heterogéneo que comprende Ru, Ni, Pd, Pt, ya sea individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos, como metal activo sobre un material de soporte adecuado, en particular Pd sobre carbono activado; dicha hidrogenación preferiblemente se lleva a cabo a una presión durante hidrogenación en el rango desde 1 hasta 100 bar(abs), preferiblemente desde 1 hasta 10 bar(abs), y una temperatura durante hidrogenación en el rango desde 0 hasta 180°C, preferiblemente desde 25 hasta 120°C, más preferiblemente desde 65 a 85°C; y/o
40

(v-02) para someter la corriente obtenida de (v) o de (v-01) a una etapa de destilación, preferiblemente llevada a cabo en una columna de destilación operada a una presión superior desde 0,7 hasta 2 bar, más preferiblemente desde 1.1 hasta 2 bar.
45

Preferiblemente, el proceso de la presente invención no comprende (v-01) ni (v-02).

Etapas de tratamiento final adicionales

Preferiblemente, en particular si la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) comprende por lo menos un componente B, las etapas del tratamiento final adicionales se llevan a cabo por un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen por las siguientes realizaciones 1 a 13 y las respectivas combinaciones de las realizaciones que resultan de las dependencias como se indica:

- 5 1. (vi) dividir S1 en dos corrientes S2 y S3, en las que el peso total de S3 relativo al peso total de S1 está en el rango desde 0.01 hasta 25%;
- 10 (vii) someter S3 a un fraccionamiento vapor-líquido en una unidad de fraccionamiento, obtener una corriente de fracción de vapor S4 que se consume de por lo menos un componente B, y obtener una corriente de residuos S4b líquida que se consume de acetonitrilo;
- (viii) reciclar por lo menos una porción de S4, opcionalmente después de tratamiento final, a (i).
2. El proceso de la realización 1, en el que en (vi), el peso total de S3 relativo al peso total de S1 está en el rango desde 0.05 hasta 20%, preferiblemente desde 0.1 hasta 15%, más preferiblemente desde 0.2 hasta 10%, más preferiblemente desde 0.5 hasta 5%.
- 15 3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que desde 90 hasta 99.9% en peso, preferiblemente desde 95 hasta 99.8% en peso, más preferiblemente desde 99 hasta 99.7% en peso de S1 consiste de acetonitrilo y agua y en el que preferiblemente desde 0.01 hasta 5% en peso, más preferiblemente desde 0.015 hasta 3% en peso, más preferiblemente desde 0.02 hasta 2% en peso de S1 consiste de por lo menos un componente B.
- 20 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en (vii), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de tal manera que desde 10 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 25% en peso de la corriente de residuos líquida S4b consiste de acetonitrilo y desde 0.1 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 0.25 hasta 5% en peso de la corriente de residuos líquida S4b consiste de por lo menos un componente B adicional.
- 25 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que en (vii), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento a una presión absoluta en el rango desde 0.1 hasta 10 bar, preferiblemente desde 0.5 hasta 5 bar, más preferiblemente desde 1 hasta 2 bar.
6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en (vii), el número de bandejas teóricas de la unidad de fraccionamiento está en el rango desde 1 hasta 100, preferiblemente desde 2 hasta 25, más preferiblemente desde 3 hasta 10.
- 30 7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que una fracción de S4 se utiliza después de condensación como reflujo, la relación de reflujo preferiblemente está en el rango desde 0.01:1 hasta 10:1, más preferiblemente desde 0.1:1 hasta 5:1, más preferiblemente desde 0.5:1 hasta 2:1.
8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que la unidad de fraccionamiento se opera sin reflujo y S3 se carga en la parte superior de la unidad de fraccionamiento.
- 35 9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que desde 95 hasta 99.99% en peso, preferiblemente desde 97 hasta 99.9% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 99.9% en peso de S4 consiste de acetonitrilo y agua, y en el que preferiblemente desde 0.0001 hasta 0.2% en peso, más preferiblemente desde 0.001 hasta 0.15% en peso, más preferiblemente desde 0.005 hasta 0.1% en peso de S4 consiste de por lo menos un componente B.
- 40 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que (viii) comprende reciclar por lo menos una porción de S4, opcionalmente después de tratamiento final, a (i), y reciclar por lo menos una porción de S2, opcionalmente después de tratamiento final, a la etapa (i).

De acuerdo con la presente invención, la corriente efluente retirada de acuerdo con (iii) comprende por lo menos una porción del dihidrógeno fosfato de potasio comprendida en la corriente de alimentación proporcionada en (i). Preferiblemente, el óxido de propileno se separa desde la corriente efluente en una o más etapas adecuadas descritas anteriormente. Adicional y preferiblemente, la corriente obtenida de esta manera consumida en óxido de propileno se somete a una o más etapas adicionales desde las que una corriente de reciclaje de acetonitrilo preferiblemente que se obtiene se carga de nuevo a la reacción de epoxidación. Un método de reciclaje preferido que comprende una etapa (viii) se describió anteriormente. Preferiblemente, por lo menos una porción del dihidrógeno fosfato de potasio comprendida en la corriente efluente de acuerdo con (iii) y preferiblemente

50 comprendida en la corriente S4, más preferiblemente en las corrientes S4 y S2, se separa adecuadamente de la

corriente de reciclaje(s) durante tratamiento final de S2 y/o S4. Más preferiblemente, por lo menos 99%, preferiblemente por lo menos 99.9%, más preferiblemente por lo menos 99.99% del dihidrógeno fosfato de potasio comprendido en S4, preferiblemente comprendido en las corrientes S4 y S2, se separan de la corriente de reciclaje(s) durante tratamiento final de S2 y/o S4. Por lo tanto, se prefiere especialmente que esencialmente se evite completamente una acumulación del dihidrógeno fosfato de potasio provocada por un re-uso de las corrientes de reciclaje en (i).

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

Ejemplos

10 Ejemplo de Referencia 1: configuración de la reacción de epoxidación

Un reactor tubular dispuesto verticalmente (longitud: 1.4 m, diámetro interno: 7 mm) equipado con una chaqueta para la termostatación se cargó con 15 g del catalizador respectivo en la forma de hebras con un diámetro de 1.5 mm como se describe en el Ejemplo de Referencia 2 y Ejemplo de Referencia 3 adelante. El volumen de reactor restante se llenó con material inerte (esferas de esteatita, 2 mm en diámetro) a una altura de aproximadamente 5 cm en el extremo inferior del reactor y el resto en el extremo superior del reactor.

El reactor se sometió a termostatación al pasar una mezcla de agua y etileno glicol como medio de transferencia de calor a través de la chaqueta. El medio de transferencia de calor se cargó en el extremo inferior de la chaqueta, que fluye en modo co-corriente relativa a la corriente de alimentación líquida pasa en el reactor. La temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la chaqueta se definió como la temperatura de reacción, también se menciona como T_r . El índice de flujo del medio de transferencia de calor se ajustó adecuadamente de tal manera que la diferencia entre su temperatura en la entrada de la chaqueta y su temperatura a la salida de la chaqueta fue a lo sumo 1 K.

La presión en el reactor se controló mediante una válvula de control de presión y se mantuvo a un valor constante de 20 bar_{abs}.

La corriente de carga del reactor se combinó a partir de tres corrientes de carga separadas que se midieron al utilizar bombas de medición separadas:

- La primera corriente consiste ya sea de acetonitrilo (Asahi Kasei, grado químico, contenido de acetonitrilo por lo menos 99.9% en peso, contenido de agua menor de 500 ppm en peso) o, dependiendo de las condiciones de reacción deseadas, de una mezcla de acetonitrilo/agua. Se empleó esta primera corriente que tiene una tasa de flujo de 68 g/h.

- La segunda corriente consiste de propeno grado polímero licuado, que tiene un contenido de propano de 99.5% en peso. Se empleó esta segunda corriente que tiene una tasa de flujo de 10.8 g/h.

- La tercera corriente consistía de una solución de peróxido de hidrógeno acuosa con una concentración de peróxido de hidrógeno de 40% en peso. Se empleó esta tercera corriente que tiene una tasa de flujo de 16.8 g/h. Se disolvió dihidrógeno fosfato de potasio utilizado en los experimentos como aditivo en la corriente de peróxido de hidrógeno en las cantidades mostradas adelante en los ejemplos.

Las tres corrientes de carga se premezclaron antes se cargó la carga mezclada a temperatura ambiente en el fondo del reactor tubular como corriente de alimentación líquida. Bajo las condiciones la corriente de alimentación líquida consiste de una fase líquida única.

Los experimentos se realizaron de una forma continua. Al inicio de la serie ($t = 0$, definido como el punto en el tiempo en el que se inicia la bomba de medición de peróxido de hidrógeno), la temperatura de reacción se estableció a un valor en el rango de 30 a 45°C como se muestra en los ejemplos. Con un catalizador fresco esto resulta en una conversión del 100% inicial de peróxido de hidrógeno. Después de un cierto período de tiempo, usualmente dentro de las 100 horas en curso, la conversión de peróxido de hidrógeno comenzó a disminuir. Luego se ajustó la temperatura, generalmente de una a dos veces al día, con el fin de mantener la conversión de peróxido de hidrógeno en un rango desde 85 hasta 96%. La velocidad promedio a la que se aumentó la temperatura para mantener la conversión del peróxido de hidrógeno esencialmente constante, a lo que se hace referencia a continuación como parámetro $\Delta T_r / \Delta t$, es una medida de la tasa de desactivación del catalizador. Este parámetro se calculó al dividir la diferencia entre la temperatura del medio de enfriamiento al final del período de tiempo indicado y la temperatura de inicio y dividir por el número total de horas en la corriente.

La corriente de efluente del reactor corriente abajo de la válvula de control de presión se recogió, pesó y analizó. Los componentes orgánicos, con la excepción de los hidroperoxipropanoles y el oxígeno, se analizaron en dos cromatógrafos de gases separados. El contenido de peróxido de hidrógeno se determinó colorimétricamente utilizando el método de sulfato de titanilo. El contenido de hidroperoxipropanoles, una mezcla de 1-hidroperoxipropanol-2 y 2-hidroperoxipropanol-1, se determinó al medir yodométricamente el contenido total de peróxido y luego restar el contenido de peróxido de hidrógeno.

La selectividad para el óxido de propileno dada se determinó con relación al peróxido de hidrógeno y se calculó como 100 veces la relación de moles de óxido de propileno en la corriente efluente dividido por las moles de peróxido de hidrógeno en la carga. La selectividad para el propilenglicol dado se calculó como 100 veces la relación de moles de propilenglicol en el efluente dividido por las moles de peróxido de hidrógeno en la carga. La selectividad para los hidroperoxipropanoles dados se calculó como 100 veces la relación de dos veces el número de moles de hidroperoxipropanoles en el efluente dividido por las moles de peróxido de hidrógeno en la carga. La selectividad para el oxígeno molecular dado se calculó como 100 veces la relación de dos veces el número de moles de oxígeno molecular en el efluente dividido por las moles de peróxido de hidrógeno en la carga.

15 **Ejemplo de Referencia 2: Preparación de catalizador de reacción de epoxidación (ZnTiMWW)**

2.1 Preparación de zeolita que contiene boro de estructura MWW (BMWV)

Un reactor de tanque agitado de 2 m³ primero se cargó con 470.4 kg de agua desionizada. Después de comenzar el agitador a 70 rpm, se agregó ácido bórico (162.5 kg) y la suspensión se agitó durante 3 h. Posteriormente, se agregó piperidina (272.5 kg) a la vez que provocó que temperatura se elevara desde 28°C hasta 46°C. A esta solución se agregó sílice coloidal (Ludox AS40, 392.0 kg). El reactor luego se calentó lentamente a 170°C dentro de 5 horas y luego se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante 120 horas. La presión máxima durante la reacción fue 9.3 bar. Después el reactor se enfrió a 50°C. El gel obtenido tenía un pH de 11.3 y una viscosidad de 15 mPa·s a 20°C. El gel luego se filtró y la torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad de los lavados está por debajo de 500 microSiemens/cm. La torta de filtro luego se suspendió en agua desionizada y la suspensión se secó por pulverización a 235°C utilizando nitrógeno como el gas portador. El polvo blanco obtenido (174.3 kg) contenía 3.5% en peso agua. Este polvo blanco luego se calcinó a 650°C en un horno rotatorio para dar 138.2 kg de zeolita que contiene boro de estructura tipo MWW (BMWV) como un polvo blanco.

2.2 Desboronación de BMWV con agua

Un reactor de tanque agitado de 5 m³ se cargó con 125 kg del BMWV obtenido de acuerdo con la etapa previa y 3750 kg de agua desionizada. El reactor luego se calentó lentamente a 100°C en 1 hora bajo agitación a 70 rpm, y luego se mantuvo a esta temperatura durante 20 horas y finalmente se enfrió a una temperatura por debajo de 50°C antes de filtró. La torta de filtro luego se lavó con agua desionizada hasta que los lavados tenían conductividad por debajo de 15 microSiemens. La torta de filtro luego se secó durante 6 horas bajo una corriente de nitrógeno. La torta de filtro luego se eliminó y se suspendieron 850 kg de agua desionizada. Esta suspensión luego se secó mediante pulverización a 235°C utilizando nitrógeno como el gas portador. El material secado por pulverización pesó 118.5 kg y contenía 42.5% en peso de Si, 0.06% peso de B y 0.23% en peso de C (carbono orgánico total, TOC).

2.3 Preparación de zeolita que contiene de estructura tipo MWW (TiMWW)

Un reactor de tanque agitado de 2 m³ primero se cargó con 111.2 kg del material seco por pulverización de la etapa previa 2.2. En un reactor de tanque agitado de 2 m³ separado se colocaron 400 kg de agua desionizada. Después de comenzar el agitador a 80 rpm, se agregó piperidina (244.0 kg). Después de la adición de piperidina se finalizó, la mezcla se agitó durante 5 minutos antes se agregó ortotitanato de tetrabutilo (22.4 kg). La tubería a través de la cual se agregó el titanato luego se enjuagó con 40 kg de agua desionizada. La mezcla luego se agitó durante 1 hora antes de ser agregado al primer reactor de tanque agitado que contiene el polvo secado por pulverización bajo agitación (50 rpm). El reactor luego se calentó a 170°C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 h antes se enfrió a 50°C. La presión máxima durante la reacción fue 10.6 bar. La suspensión fría luego se filtró y la torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados tenían conductividad por debajo de 1300 microSiemens/cm y un valor de pH aproximadamente neutro. La torta de filtro luego se secó bajo una corriente de nitrógeno durante 6 horas. La torta de filtro que contenía aproximadamente 80% en peso de agua se utilizó directamente para la siguiente etapa. La torta de filtro de la etapa previa y 1000 kg de agua desionizada se cargaron en un reactor de tanque agitado de 2 m³. Luego se agregaron 1900 kg de ácido nítrico (53% en peso en agua) bajo agitación a 70 rpm. El reactor luego se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 20 horas antes se enfrió a 50°C. La suspensión obtenida luego se filtró y la torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad está por debajo de 10 microSiemens/cm y los lavados eran aproximadamente neutros. Posteriormente la torta de filtro se secó bajo una corriente de nitrógeno durante 6 horas. Esta torta de filtro luego se suspendió en agua y se secó por pulverización a 235°C utilizando nitrógeno como el gas portador. Se obtuvieron 96 kg de un polvo secado por pulverización. Este material luego se calcinó en un horno rotatorio a 650°C. Se obtuvieron 84 kg de zeolita de titanio de estructura tipo MWW (TiMWW) como un polvo que contiene 43% en peso de Si, 2.0% en peso de Ti y

0.2% en peso de C (TOC). El volumen de poro determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue 7.3 ml/g y el área de la superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 fue 467 m²/g.

2.4 Preparación de un TiMWW que contiene zinc (ZnTiMWW) mediante impregnación

5 Un reactor de tanque agitado de 2 m³ luego se cargó con 960 kg de agua y 5.83 kg de dihidrato de acetato de zinc. Después de agitar durante 30 min, se agregó polvo de TiMWW (32.0 kg, obtenido de acuerdo con la etapa previa). El reactor luego se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas antes se enfrió a 50°C. La suspensión obtenida luego se filtró y la torta de filtro se lavó 5 veces con porciones de 120 litros de agua desionizada. La torta de filtro lavada luego se secó bajo una corriente de nitrógeno durante 6 horas. Luego se suspendió en agua desionizada y se secó por pulverización a 235°C utilizando nitrógeno como el gas portador. Se obtuvieron 34 kg de material secado por pulverización que luego se calcinó a 650°C durante 30 min en un horno rotatorio. Se obtuvieron 28.5 kg de polvo de TiMWW que contenía zinc (ZnTiMWW) que contenía 42% en peso de Si, 1.9% en peso de Ti, 1.6% en peso de Zn y 0.16% en peso de C (TOC). El volumen de poro determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue 6.6 ml/g y el área de la superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 fue 335 m²/g.

15 2.5 Preparación de moldeos que contienen ZnTiMWW y aglutinante de sílice

En una amasadora, el polvo de ZnTiMWW de la etapa previa (27.0 kg) e hidroximetilcelulosa (WalocelTM, 2.0 kg) se amasaron durante 5 minutos. Luego se agregó sílice coloidal (Ludox[®] AS 40, 16.9 kg). Después de amasar durante 10 minutos, se agregó agua desionizada (57.6 kg) y la mezcla se amasó durante 60 minutos adicionales. La pasta obtenida se extruyó luego a través de placas con orificios cilíndricos con un diámetro de 1.5 mm con una presión de 65-80 bares. Las hebras obtenidas se secaron durante 16 horas a 120°C y luego se calcinaron durante 5 horas a 500°C. Las hebras obtenidas se tamizaron luego en un tamiz de 0.8 mm para eliminar los finos. Las hebras de catalizador de ZnTiMWW obtenidas (34.2 kg) tenían un diámetro de 1.5 mm y longitudes entre 5 y 25 mm. La densidad aparente del catalizador era 345 g/l. El volumen de poro determinado por porosimetría de Hg determinado de acuerdo con DIN 66133 fue 1.1 ml/g y el área de la superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 fue 371 m²/g. El análisis elemental mostró que el catalizador de ZnTiMWW moldeado contenía 41% en peso de Si, 1.4% en peso de Ti y 1.2% en peso de Zn.

Ejemplo de Referencia 3: Preparación de catalizador de reacción de epoxidación (TiMWW)

3.1 Preparación de zeolita que contiene boro de estructura MWW (BMWV)

30 Un reactor de tanque agitado de 50 litros se cargó con 22.05 kg de agua desionizada y 8.515 kg de piperidina. La mezcla luego se agitó durante unos pocos minutos a 150 rpm antes se agregaron 5.076 kg de ácido bórico. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. Luego se agregó sílice pirogénica (Aerosil 200, 4.9 kg) en forma de porciones y la suspensión resultante se agitó durante 2 horas. El reactor luego se calentó a 170°C dentro de 2 horas y se mantuvo a esta temperatura durante 120 horas. La presión máxima durante la reacción fue 8.9 bar. Después de enfriar a 50°C la suspensión se filtró y la torta de filtro se lavó dos veces, cada lavado utilizando 50 litros de agua desionizada. La torta de filtro luego se secó durante 24 horas a 80°C bajo una corriente de nitrógeno, luego se secó en horno a 100°C durante 16 horas y finalmente se calcinó a 600°C durante 10 horas para obtener 4.95 kg de un polvo de BMWV blanco que contenía 1.4% peso de B.

3.2 Desboronación de BMWV con ácido

40 Un reactor de tanque agitado de 200 litros se cargó con 150 kg de ácido nítrico (30% en peso en agua) y el BMWV polvo de la etapa previa y se agitó a 100 rpm durante 10 minutos. El reactor luego se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante 20 horas. Después de enfriar a 50°C la suspensión se filtró y la torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados eran aproximadamente neutros. La torta de filtro luego se secó durante 15 horas bajo una corriente de nitrógeno y finalmente se secó en horno a 120°C durante 16 horas. Se obtuvieron 4.117 kg de un polvo blanco que contenía 0.061% peso de B.

45 3.3 Preparación de zeolita que contiene de estructura tipo MWW (TiMWW)

50 Un reactor de tanque agitado de 20 litros luego se cargó con 10.5 kg de agua desionizada y 5.07 kg de piperidina. La mezcla se agitó (170 rpm) durante 10 minutos antes de agregar 700 g de ortotitanato de tetrabutilo. La mezcla se agitó durante unos 30 min adicionales y luego se agregaron 3.5 kg del polvo obtenido de la etapa previa 3.2. Después de agitar durante 2 horas los reactores se calentaron a 170°C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 horas. La presión máxima durante la reacción fue 9.1 bar. Después de enfriar a 50°C la suspensión resultante se filtró y la torta de filtro se lavó con dos veces con 25 litros de agua desionizada por lavado. La torta de filtro luego se secó a 100°C durante 48 horas. Se obtuvieron 4.073 kg de un polvo blanco húmedo que contenía 2.3% en peso de Ti, 36.0% en peso de Si y 10.4% en peso de C (TOC). El polvo (4.0 kg) y 120 kg de ácido nítrico (30% en peso en

agua) luego se cargaron en un reactor de tanque agitado de 200 litros. La suspensión luego se agitó a 100 rpm y el reactor se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 20 horas. Después de enfriar a 50°C la suspensión resultante se filtró y la torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados eran aproximadamente neutros. La torta de filtro luego se secó a 120°C durante 16 horas y finalmente se calcinó a 550°C durante 10 horas. Se obtuvieron 3.185 kg de polvo de TiMWW con 1.7% en peso de Ti y 45.0% en peso de Si.

3.4 Preparación de moldeos que contienen TiMWW y aglutinante de sílice

Se amasaron polvo de TiMWW (3.0 kg) obtenido de la etapa previa 3.3 e hidroximetilcelulosa (Walocel™, 200 g) durante 5 minutos. Luego se agregaron sílice coloidal (Ludox® AS40, 2.5 kg) bajo amasamiento continuo. Después de 10 minutos adicionales de amasar se agregó agua desionizada (3.0 kg) bajo amasamiento. La pasta obtenida de esta manera se extruyó luego a través de placas con orificios cilíndricos con un diámetro de 1.5 mm con una presión de 75-85 bares. Las hebras obtenidas se secaron durante 16 horas a 120°C y luego se calcinaron durante 5 horas a 500°C. Las hebras obtenidas se tamizaron luego utilizando un tamiz de 0,8 mm para eliminar los finos. Las hebras de catalizador de TiMWW obtenidas (3.88 kg) tenían un diámetro de 1.5 mm y longitudes entre 5 y 25 mm. El volumen de poro determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue 0.7 ml/g y el área de la superficie BET determinado de acuerdo con DIN 66131 fue 92 m²/g. El análisis elemental mostró que el catalizador de TiMWW moldeado contenía 43.5% en peso de Si y 1.1% en peso de Ti.

Ejemplo de Referencia 4: Caracterización del catalizador

Ejemplo de Referencia 4.1: Determinación de valores Dv10, Dv50, y Dv90

Se suspenden 1.0 g de la micropolvo en 100 g de agua desionizada y se agitan durante 1 min. La muestra se sometió a la medición en un aparato utilizando los siguientes parámetros: lecho largo S Mastersizer versión 2.15, ser. No. 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania; ancho focal 300RF mm; longitud del haz 10.00 mm; módulo MS17; sombreado 16.9%; modelo de dispersión 3 \$\$\$D; modelo de análisis corrección polidispersa ninguno.

Ejemplo de Referencia 4.2: Determinación de la concentración de silanol de los moldeos de la presente invención

Para la determinación de la concentración de silanol, los experimentos RMN ²⁹Si MAS se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 utilizando rotores ZrO₂ de 5.0 mm. Los espectros RMN ²⁹Si MAS se recogieron a 79.5 MHz utilizando un pulso de 1.9 μs π/4 (microsegundo pi/4) con un retraso de recirculación de 10 s y 4000 escaneos. Todos los espectros ²⁹Si se registraron sobre muestras hiladas a 6 kHz, y los cambios químicos se hicieron referencia a 4,4-dimetil-4-silapentano sulfonato de sodio (DSS). Para la determinación de la concentración del grupo silanol, un espectro de RMN ²⁹Si MAS dado se desconvoluciona mediante las formas de línea gaussianas-lorentzianas apropiadas. La concentración de los grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si se obtiene al integrar los espectros RMN ²⁹Si MAS desconvulsados.

Ejemplo de Referencia 4.3: Determinación de la resistencia al aplastamiento de los moldeos

La resistencia al aplastamiento como se menciona en el contexto de la presente invención se debe entender como determinada mediante una máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5ATS1S, 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 respectivo "Register 1: Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prufmaschine Z2.5/TS1S", versión 1.5, diciembre de 2001 por Zwick GmbH & Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Alemania. Con dicha máquina, una hebra dada se somete a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que se aplasta la hebra aplastada. La fuerza a la que se aplasta la hebra se conoce como la resistencia de aplastamiento de hebra. La máquina está equipada con una mesa horizontal fija sobre la cual se coloca la hebra. Un émbolo que se puede mover libremente en dirección vertical acciona la hebra contra la mesa fija. El aparato se operó con una fuerza preliminar de 0.5 N, una velocidad de corte bajo una fuerza preliminar de 10 mm/min y una tasa de prueba posterior de 1.6 mm/min. El émbolo móvil verticalmente se conectó a una celda de carga para recoger la fuerza y, durante la medición, se movió hacia la plataforma giratoria fija sobre la que se encuentra el moldeo (hebra) que se investigará, accionando de esta manera la hebra contra la mesa. El émbolo se aplicó a los soportes perpendiculares a su eje longitudinal. El control del experimento se llevó a cabo por medio de una computadora 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.

Ejemplo de Referencia 4.4: Espectros de RMN ²⁹Si en estado sólido con respecto a las estructuras Q³ y Q⁴

El efecto del tratamiento con agua de la invención sobre el moldeo relacionado con las estructuras Q³ y Q⁴ en el material se caracterizó al comparar los cambios en los espectros de RMN de estado sólido ²⁹Si en condiciones

comparables. Todos los experimentos RMN ^{29}Si de estado sólido se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker Advance con una frecuencia ^1H Larmor de 300 MHz (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empacaron en rotores de ZrO_2 de 7 mm y se midieron bajo un Giro de Ángulo Mágico de 5 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa ^{29}Si se obtuvieron utilizando excitación de impulsos ($\pi/2$) con un ancho de pulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora ^{29}Si que corresponde a -65 ppm en el espectro y un retardo de reciclado de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms bajo un desacoplamiento de protones de alta potencia de 45 kHz, y se acumuló durante 10 a 17 horas. Los espectros se procesaron utilizando Bruker Topspin con un ensanchamiento de línea exponencial de 30 Hz, ajuste de fase manual y corrección manual de referencia en todo el ancho del espectro. Se hizo referencia a los espectros con el polímero Q8M8 como un estándar secundario externo, estableciendo la resonancia del grupo trimetilsililo M a 12.5 ppm. Los espectros luego se equiparon con un conjunto de formas de líneas gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. En relación con los espectros evaluados actualmente, se utilizaron 6 líneas en total, que representan los cinco máximos de pico distintos (aproximadamente -118, -115, -113, -110 y -104 ppm) más el hombro claramente visible a -98 ppm. El ajuste se realizó utilizando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) pp 70-76). Los picos se establecieron manualmente en el máximo de pico u hombro visibles. Tanto la posición del pico como el ancho de la línea se dejaron entonces sin restricciones, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una posición determinada. El resultado del ajuste se estableció numéricamente, es decir, las distorsiones en la configuración de ajuste inicial descrita anteriormente dieron resultados similares. Las áreas de los picos ajustados se utilizaron adicionalmente normalizadas como lo hizo DMFit. Después del tratamiento con 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 silanol Q^3 (especialmente aquí: alrededor y por encima de -104 ppm, es decir, "izquierda" de -104 ppm). Adicionalmente, se observó un aumento de la señal en el lado derecho del espectro (en este caso: por debajo de -110 ppm, es decir, "derecha" de -110 ppm), cuya región comprende exclusivamente estructuras Q^4 . Para la cuantificación de los cambios en el espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de los picos "izquierda" y "derecha", de la siguiente manera. Los seis picos 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, $a_i, i = 1..6$ representa el área del pico ajustado al que se le atribuyó este número.

Ejemplo de Referencia 4.5: Adsorción/Desorción de agua - Absorción de agua

Las mediciones de las isothermas de adsorción/desorción de agua se realizaron sobre un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa escalonado-isotérmico. El experimento consistió en una ejecución o una serie de ejecuciones realizadas sobre un material de muestra que se ha colocado sobre la bandeja de microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, la humedad residual de la muestra se eliminó al calentar la muestra a 100°C (rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N_2 . Después del programa de secado, la temperatura en la celda 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 de masa máxima del 0.01% en peso). La absorción de agua por la muestra se midió como el aumento de peso sobre el de la muestra seca. Primero, se midió una curva de adsorción al aumentar la humedad relativa (RH) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que estaban expuestas las muestras y medir la absorción de agua por la muestra en equilibrio. La RH se incrementó con una etapa de 10% en peso de 5 a 85% y en cada etapa el sistema controló la RH y monitorizó el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio y registrar el consumo de peso. La cantidad total de agua adsorbida por la muestra se tomó después de que la muestra se expuso al 85% en peso de RH. Durante la medición de la desorción, la RH se redujo de 85% en peso. % a 5% en peso con una etapa del 10% y se monitorizó y registró el cambio en el peso de la muestra (absorción de agua).

Ejemplo de Referencia 4.6: Mediciones FT-IR

Las mediciones FT-IR (Infrarrojo Transformado de Fourier) se realizaron sobre un espectrómetro Nicolet 6700. El moldeo se pulverizó y luego se prensó en un sedimento autoportante sin el uso de ningún aditivo. El sedimento se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra se pretrató en alto vacío (10^{-5} mbar) durante 3 horas a 300°C . Los espectros se recogieron después de enfriar la celda a 50°C . Los espectros se registraron en el rango de 4000 a 800 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros obtenidos se representan en un gráfico que tiene sobre el eje x el número de onda (cm^{-1}) 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 base. Se analizaron los cambios en la región de $3000 - 3900\text{ cm}^{-1}$ y para comparar múltiples muestras, como referencia se tomó la banda a $1880 \pm 5\text{ cm}^{-1}$.

Ejemplo de Referencia 4.7: Determinación de cristalinidad a través de XRD

La cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinó 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 punto dispersivo de energía. El rango angular de 2° a 70° (2 theta) se escaneó con un tamaño de paso de $0,02^\circ$, mientras que la abertura de divergencia variable se estableció a una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm.

Los datos se analizaron luego utilizando el software TOPAS V4, en el que los picos de difracción aguda se modelaron utilizando un ajuste Pawley que contenía una celda de unidad con los siguientes parámetros de inicio: $a = 14.4$ Ångstrom ($1 \text{ Ångstrom} = 10^{-10} \text{ m}$) y $c = 25.2$ Ångstrom en el grupo espacial P6/mmm. Estos se refinaron para ajustarse a los datos. Los picos independientes se insertaron en las siguientes posiciones. 8.4° , 22.4° , 28.2° y 43° . Estos se utilizaron para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina a la intensidad dispersada total. Se incluyeron en el modelo también un fondo lineal, correcciones Lorentz y de polarización, parámetros de red, grupo espacial y tamaño de cristalita.

Ejemplo de Referencia 5: Definición y determinación del coeficiente de partición de octanol-agua K_{ow}

El coeficiente de partición de octanol-agua K_{ow} de un compuesto dado se define como la relación de la concentración química de dicho compuesto en la fase octanol relativa a la concentración química de dicho compuesto en la fase acuosa en un sistema bifásico de 1-octanol y agua a una temperatura de 25°C . El coeficiente de partición de octanol-agua K_{ow} de un compuesto dado se determina utilizando el método del matraz agitado que consiste en disolver el compuesto en un volumen de 1-octanol de alta pureza y agua desionizada (premezclada y calibrada durante por lo menos 24 h) y medir la concentración del compuesto en cada una de las fases de 1-octanol y agua mediante un método suficientemente exacto, preferiblemente a través de espectroscopia UV/VIS. Este método se describe en la Guía de la OECD para pruebas químicas, número 107, adoptada el 27 de julio de 1995.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención): Efecto de aumentar la cantidad de KH_2PO_4 utilizando ZnTiMWW y acetonitrilo de calidad química como solvente

Los Ejemplos 1.1 a 1.7 se realizaron de acuerdo con la configuración de la reacción de epoxidación como se describe en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. El reactor se cargó con el catalizador de ZnTiMWW de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2. Acetonitrilo grado químico se utilizó como el solvente. El experimento se ejecutó de forma continua y sin interrupción durante 2206 h. La temperatura de inicio se ajustó a 45°C . En diferentes periodos de tiempo, como se indica en la Tabla 1 a continuación, se emplearon corrientes de peróxido de hidrógeno, la tercera corriente como se describe en el Ejemplo de Referencia 1 anterior, con concentraciones respectivamente diferentes de KH_2PO_4 como se indica en la Tabla 1 a continuación. Las concentraciones de KH_2PO_4 se dan en la Tabla 1 a continuación como la concentración de potasio en micromol por mol de peróxido de hidrógeno. El límite de solubilidad de KH_2PO_4 en la carga de reacción utilizada en este ejemplo se determinó por separado como 650 micromoles/mol de H_2O_2 .

Tabla 1

Resultados de los Ejemplos 1.1 a 1.7									
Ej.	Tiempo sobre corriente/h	$[\text{K}^+]/\mu\text{mol/mol}$ (H_2O_2)	Conversión de H_2O_2 al final del periodo/%	$T_r/^\circ\text{C}$	delta $T_r/\text{delta } t/\text{K/d}$	Selectividad/%			
						PO ¹⁾	MPG ₂₎	ROO H ³⁾	O ₂
1.1	0-477	130	90.1	53.1	0.4	96.8	0.5	1.0	1.7
1.2 *)	477 -645	0	88.1	57.8	0.8	94.5	0.8	1.7	3.0
1.3	645 -791	130	95.6	58.9	0.3	95.7	0.7	1.1	2.5
1.4	791 - 1126	260	93.6	53.2	0.07	97.0	0.4	0.7	2.0
1.5	1126 -1295	390	93.4	49.8	0.02	97.3	0.3	0.6	1.8
1.6	1295 -2014	520	91.5	43.2	< 0.005	97.8	0.1	0.5	1.6

Resultados de los Ejemplos 1.1 a 1.7									
Ej.	Tiempo sobre corriente/h	[K ⁺]/ μ mol/mol (H ₂ O ₂)	Conversión de H ₂ O ₂ al final del periodo/%	T _r /°C	delta T _r /delta t/K/d	Selectividad/%			
						PO ¹⁾	MPG ²⁾	ROOH ³⁾	O ₂
1.7	2014 -2206	650	91.9	43.8	< 0.005	97.8	0.1	0.4	1.6

¹⁾ óxido de propileno ³⁾ hidroperoxipropanoles
²⁾ monopropilenglicol ^{*)} ejemplo comparativo

Estos ejemplos 1.1 a 1.7 muestran claramente que un aumento en la cantidad del aditivo KH₂PO₄ conduce a un aumento constante en la selectividad de óxido de propileno de la reacción de epoxidación y a una disminución constante en las selectividades de subproductos no deseados tales como monopropilenglicol, hidroperoxipropanoles y oxígeno. Adicionalmente, el aumento en la cantidad del aditivo KH₂PO₄ conduce a un aumento constante en la actividad del catalizador que se muestra por la temperatura decreciente que es necesaria para lograr la conversión de H₂O₂ en el rango deseado como se indica en el Ejemplo de Referencia 1 anterior. Adicionalmente, el aumento en la cantidad del aditivo KH₂PO₄ conduce a una disminución constante en la velocidad de desactivación del catalizador que se muestra por la disminución en el parámetro delta T_r/delta t.

10 **Ejemplo 2: Efecto de la cantidad creciente de KH₂PO₄ utilizando ZnTiMWW y una mezcla de acetonitrilo y agua como solvente**

Los Ejemplos 2.1 y 2.2 se llevaron a cabo como los ejemplos 1.1 a 1.7. En lugar de acetonitrilo grado químico, se utilizó una mezcla de acetonitrilo y agua como solvente (85% en peso acetonitrilo, 15% en peso agua). Los ejemplos 2.1 y 2.2 se realizaron utilizando una carga fresca del catalizador de ZnTiMWW de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2. El límite de solubilidad de KH₂PO₄ en la carga de reacción utilizado en este ejemplo se determinó por separado que es 1,600 micromol/mol de H₂O₂.

Tabla 2

Resultados de los Ejemplos 2.1 and 2.2									
Ej.	Tiempo sobre corriente/h	[K ⁺]/ μ mol/mol (H ₂ O ₂)	Conversión de H ₂ O ₂ al final del periodo/%	T _r /°C	delta T _r /delta t/K/d	Selectividad/%			
						PO ¹⁾	MPG ²⁾	ROOH ³⁾	O ₂
2.1	0-237	130	90.2	51.0	0.6	96.4	0.8	1.5	1.3
2.2	237 - 573	520	91.0	47.0	0.03	97.7	0.6	0.6	1.1

¹⁾ óxido de propileno
²⁾ monopropilenglicol
³⁾ hidroperoxipropanoles

En la misma forma como los ejemplos 1.1 a 1.7, también los ejemplos 2.1 y 2.2 muestran el efecto positivo de un aumento en la cantidad del KH₂PO₄ aditivo sobre la selectividad de óxido de propileno y las selectividades de subproducto. Adicionalmente, se muestra el efecto positivo sobre la actividad del catalizador y la tasa de desactivación del catalizador. Por lo tanto, se muestra que los efectos ventajosos observados de acuerdo con los ejemplos 1.1 a 1.7 no solo se alcanzan para acetonitrilo como solvente sino también para una mezcla de acetonitrilo y agua como solvente, incluso para una mezcla de acetonitrilo y agua que tiene un contenido de agua comparativamente alto. Esta última independencia del contenido de agua del acetonitrilo es en particular una ventaja

para procesos medianos o a gran escala en los que el acetonitrilo se trata finalmente corriente debajo de la etapa de epoxidación y recicla en la reacción de epoxidación en la que se reciclan cantidades comparativamente altas de agua junto con el acetonitrilo.

5 **Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención): Efecto de aumentar la cantidad de KH_2PO_4 utilizando TiMWW y acetonitrilo grado químico como solvente**

Los Ejemplos 3.1 y 3.2 se llevaron a cabo como los ejemplos 1.1 a 1.7. En lugar del catalizador de ZnTiMWW, se empleó el catalizador de TiMWW preparado de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 3. La temperatura de partida se estableció en 30°C. El límite de solubilidad de KH_2PO_4 en la carga de reacción utilizada en este ejemplo se determinó por separado que es 650 micromol/mol de H_2O_2 .

Tabla 3

Resultados de los Ejemplos 3.1 y 3.2									
Ej.	Tiempo sobre corriente/h	$[\text{K}^+]/\mu\text{mol/mol}(\text{H}_2\text{O}_2)$	Conversión de H_2O_2 al final del periodo/%	$T_r/^\circ\text{C}$	delta T_r /delta t/K/d	Selectividad/%			
						PO ¹⁾	MPG ²⁾	ROOH ³⁾	O ₂
3.1	0-237	130	91.9	64.5	2.3	89.6	0.9	6.0	3.5
3.2	237-573	520	90.2	58.3	0.005	95.3	0.6	1.8	2.6
¹⁾ óxido de propileno ²⁾ monopropilenglicol ³⁾ hidroperoxiopropanoles									

10

En la misma forma como los ejemplos 1.1 a 1.7, y 2.1 y 2.2, también los ejemplos 3.1 y 3.2 muestran el efecto positivo de un aumento en la cantidad del KH_2PO_4 aditivo sobre la selectividad de óxido de propileno y las selectividades de subproducto. Adicionalmente, se muestra el efecto positivo sobre la actividad del catalizador y la tasa de desactivación del catalizador. Por lo tanto, se muestra que los efectos ventajosos observados de acuerdo con los ejemplos 1.1 a 1.7 y 2.1 y 2.2 no solo se alcanzan para un catalizador de ZnTiMWW sino también para un TiMWW que no se dopa con zinc. Adicionalmente, al comparar los resultados de los ejemplos 2.1 y 2.2 con los resultados de los ejemplos 3.1 y 3.2, se muestra que el catalizador de ZnTiMWW es incluso más preferido en cantidades crecientes de KH_2PO_4 aditivo.

15

20 **Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención): Efecto de aumentar la cantidad de KH_2PO_4 utilizando ZnTiMWW y acetonitrilo grado químico como solvente con una baja concentración de acetonitrilo**

Los ejemplos 4.1 a 4.8 se llevaron a cabo como los ejemplos 1.1 a 1.7 pero con una tasa de carga reducida de acetonitrilo de solo 43.9 g/h. En estos ejemplos, la temperatura de inicio se ajustó a 40°C y la temperatura se mantuvo constante a este valor durante todo el experimento. En lugar de aumentar la temperatura del medio de enfriamiento, la cantidad de aditivo utilizado se incrementó a intervalos regulares. El límite de solubilidad de KH_2PO_4 en la carga de reacción utilizada en este ejemplo se determinó por separado como 1.105 micromoles/mol de H_2O_2 .

25

Tabla 4

Resultados de los Ejemplos 4.1 a 4.8							
Ej.	Tiempo sobre corriente/h	$[\text{K}^+]/\mu\text{mol}(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mol}$	Conversión de H_2O_2 al final del periodo/%	Selectividad/			
				PO ¹⁾	MPG ²⁾	ROOH ³⁾	O ₂

Resultados de los Ejemplos 4.1 a 4.8							
Ej.	Tiempo sobre corriente/h	[K ⁺]/ μ mol(H ₂ O ₂)/mol	Conversión de H ₂ O ₂ al final del periodo/%	Selectividad/			
				PO ¹⁾	MPG ₂₎	ROOH ³⁾	O ₂
4.1	0 -429	650	96.4	98.8	0.26	0.22	0.7
4.2	429 -875	715.5	96.4	98.7	0.23	0.18	0.8
4.3	857 -1025	780	96.3	98.6	0.21	0.17	0.8
4.4	1025 - 1504	845	95.9	98.7	0.18	0.17	0.9
4.5	1504 - 1694	910	96.5	98.7	0.20	0.14	0.9
4.6	1694 - 1861	975	97.8	98.6	0.20	0.18	0.9
4.7	1861 - 2030	1040	99.1	98.6	0.20	0.13	1.0
4.8	2030 - 2198	1105	98.7	98.7	0.18	0.13	0.9
¹⁾ óxido de propileno ²⁾ monopropilenglicol ³⁾ hidroperoxipropanoles							

5 Estos ejemplos 4.1 a 4.8 muestran que a pesar de la cantidad reducida de solvente utilizado, la selectividad del óxido de propileno se puede mantener constante sin la necesidad de aumentar la temperatura. De hecho, en el transcurso del experimento se observó incluso un ligero aumento de la conversión con las concentraciones más altas de aditivo y no se pudo detectar ningún efecto perjudicial sobre la selectividad en la conversión más alta. Esto una vez más demuestra el efecto positivo de las altas cantidades de aditivo.

Literatura citada

- WO 2011/006990
- WO 2009/008493
- 10 - US 2007043226 A1
- US 6,114,551
- Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 774-775
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume A 13 (1989) pp. 443-466
- 15 - EP 1 122 249 A1
- EP 0 427 062 A2
- US 5,194,675
- WO 2012/074118

- WO 2011/152268

- US 2003/0187284

- Lihao Tang et al., *Macromolecules*, 2008, 41, 7306-7315.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende

(i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio disuelto, y opcionalmente propano;

5 (ii) pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

10 (iii) eliminar una corriente efluente desde el reactor de epoxidación, la corriente efluente comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, por lo menos una porción del dihidrógeno fosfato de potasio, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

15 en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) e por lo menos 10% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida, y en la que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene zinc.

2. El proceso de la reivindicación 1, en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está en el rango desde 10 hasta 100%, preferiblemente desde 20 hasta 100%, más preferiblemente desde 30 hasta 100%, más preferiblemente desde 40 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en la que la concentración del dihidrógeno fosfato de potasio disuelto en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está en el rango desde 50 hasta 100%, preferiblemente desde 60 hasta 100%, más preferiblemente desde 70 hasta 100%, más preferiblemente desde 80 hasta 100% del límite de solubilidad del dihidrógeno fosfato de potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).

25 4. El proceso de la reivindicación 1 o 3, en el que la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) comprende el acetonitrilo en cantidad desde 60 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida; el peróxido de hidrógeno en una cantidad desde 6 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 7 hasta 9% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida; el agua en una relación molar de agua relativa a acetonitrilo de a lo sumo 1:4, preferiblemente en el rango desde 1:50 hasta 1:4, preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4.1, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2;

el propeno con una relación molar de propeno relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida en el rango desde 1:1 hasta 1.5:1, preferiblemente desde 1.1:1 hasta 1.4:1;

35 el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto con una relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$; y opcionalmente el propano con una relación molar de propano relativa a la suma de propeno y propano en el rango desde 0.0001:1 hasta 0.15:1, preferiblemente desde 0.001:1 hasta 0.05:1; en la que por lo menos 95% en peso, preferiblemente desde 95 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 100% en peso de la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) consiste de propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio disuelto, y opcionalmente propano.

40 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) contiene amonio NH_4^+ en cantidad de a lo sumo 2 ppm en peso, preferiblemente a lo sumo 1 ppm en peso, y sodio en una relación molar de sodio relativa a peróxido de hidrógeno en el rango desde $1 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $5 \times 10^{-6}:1$ hasta $50 \times 10^{-6}:1$.

50 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en (i), la corriente de alimentación líquida se proporciona al combinar una corriente que comprende peróxido de hidrógeno, una corriente que comprende acetonitrilo y opcionalmente agua, y una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, en el que una corriente acuosa que comprende por lo menos un dihidrógeno fosfato de potasio disuelto se combina con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno, o con la corriente que comprende acetonitrilo y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, o con una corriente mezclada de dos o tres de estas corrientes, preferiblemente con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno, o con la corriente

- que comprende acetonitrilo y opcionalmente agua, o con una corriente mezclada de los mismos, en el que la corriente que comprende peróxido de hidrógeno es preferiblemente una corriente de peróxido de hidrógeno acuosa que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el rango desde 25 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 30 hasta 50% en peso, con base en el peso total de la corriente de peróxido de hidrógeno acuosa, en el que la corriente de peróxido de hidrógeno acuosa comprende adicionalmente sodio con una relación molar de sodio relativa a peróxido de hidrógeno en el rango desde $1 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $5 \times 10^{-6}:1$ hasta $50 \times 10^{-6}:1$.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la corriente de alimentación líquida que pasa en el reactor en (ii) tiene una temperatura en el rango desde 0 hasta 60°C, preferiblemente desde 25 hasta 50°C, y está a una presión en el rango desde 14 hasta 100 bar, preferiblemente desde 15 hasta 25 bar.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción se controla utilizando un medio de transferencia de calor, preferiblemente al pasar el medio de transferencia de calor a través de una chaqueta del reactor de epoxidación, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación preferiblemente comprenden una temperatura de reacción de epoxidación en el rango desde 20 hasta 100°C, preferiblemente desde 30 hasta 80°C, más preferiblemente desde 40 hasta 60°C, en el que la temperatura de reacción de epoxidación se define como la temperatura del medio de transferencia de calor antes del control de la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente como la temperatura del medio de transferencia de calor a la entrada de la chaqueta del reactor de epoxidación.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una presión de reacción de epoxidación en el rango desde 14 hasta 100 bar, preferiblemente desde 15 hasta 32 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 25 bar, en el que la presión de reacción de epoxidación se define como la presión a la salida del reactor de epoxidación.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una conversión de peróxido de hidrógeno en el rango desde 90 hasta 100%, preferiblemente desde 95 hasta 100%, más preferiblemente desde 99 hasta 100%, en el que la conversión de peróxido de hidrógeno se calcula con base en la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente efluente retirada en (iii) y la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una carga de catalizador en el rango desde 0.05 hasta 1.25 h^{-1} , preferiblemente desde 0.1 hasta 1 h^{-1} , más preferiblemente desde 0.2 hasta 0.7 h^{-1} , en el que la carga de catalizador se define como la relación del índice de flujo de masa en kg/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW comprendida en el reactor de epoxidación en (ii).
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en (ii), el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW está presente en el reactor como catalizador de lecho fijo.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el rango desde 0.1 hasta 5% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 2% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW y en la que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el rango desde 0.1 hasta 5% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 2% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW.
14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la corriente efluente retirada en (iii) comprende el óxido de propileno en cantidad desde 5 hasta 20% en peso, preferiblemente desde 8 hasta 18% en peso, más preferiblemente 10 a 14% en peso con base en el peso total de la corriente efluente; el acetonitrilo en cantidad desde 60 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 60 hasta 65% en peso, con base en el peso total de la corriente efluente; el agua en cantidad desde 10 hasta 25% en peso, preferiblemente desde 15 hasta 20% en peso, con base en el peso total de la corriente efluente; opcionalmente el propeno con una relación molar de propeno relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el rango desde 0.005:1 hasta 0.7:1, preferiblemente desde 0.25:1 hasta 0.45:1; el dihidrógeno fosfato de potasio disuelto con una relación molar de dihidrógeno fosfato de potasio relativa a peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el rango desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $975 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $950 \times 10^{-6}:1$; y opcionalmente el propano, preferiblemente en una cantidad en el rango desde 95 hasta 100%, preferiblemente desde 98 hasta 100%, más preferiblemente desde 99 hasta 100% de la cantidad contenida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en el que por lo menos 95% en peso, preferiblemente desde 95 hasta 100% en peso, más preferiblemente desde 98 hasta 100% en peso de la corriente efluente retirada en (iii) consiste de óxido de propileno, acetonitrilo, agua, dihidrógeno fosfato de potasio,

- 5 opcionalmente propeno, y opcionalmente propano, en el que la corriente efluente retirada en (iii) preferiblemente contiene oxígeno molecular con una relación molar del oxígeno molecular comprendida en la corriente efluente retirada en (iii) relativa al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en el rango desde 0.05:100 hasta 2.5:100, preferiblemente desde 0.1:100 hasta 2.25:100, más preferiblemente desde 0.15:100 hasta 42:100.
15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la corriente efluente retirada en (iii) comprende propeno y opcionalmente propano, el proceso comprende adicionalmente
- 10 (iv) separar propeno, opcionalmente junto con propano, y oxígeno, desde la corriente efluente, obtener una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, y agua, en el que preferiblemente por lo menos 99% en peso de S01 consiste de acetonitrilo, agua, y óxido de propileno;
- (v) separar el óxido de propileno desde S01, obtener una corriente superior que comprende óxido de propileno y que se consume de acetonitrilo y agua.
- 15 16. Uso de dihidrógeno fosfato de potasio como un aditivo para una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que comprende zinc preferiblemente en un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, en acetonitrilo como solvente, preferiblemente con peróxido de hidrógeno como agente de epoxidación.