

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 990**

51 Int. Cl.:

B01J 29/89 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

B01J 27/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2014 PCT/EP2014/065244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2014 E 14739188 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3024579**

54 Título: **Procedimiento para preparar óxido de propileno**

30 Prioridad:

24.07.2013 EP 13177906

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, 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;
GUMLICH, KAI;
BASSLER, PETER;
BARTOSCH, CHRISTIAN;
JACUBINAS, RICHARD;
WEIDENBACH, MEINOLF y
WITZL, WERNER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 730 990 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

Procedimiento para preparar óxido de propileno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de óxido de propileno en el que se emplea una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc como catalizador de epoxidación y en el que en la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor de epoxidación, está presente al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, en el que la relación molar de potasio en relación a fósforo en la sal de potasio del al menos un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4 y en el que si se emplean dos o más sales de potasio disueltas, la relación molar de potasio en relación con fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales disueltas en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales disueltas.

10 El óxido de propileno es un intermediario importante en la industria química. Un proceso adecuado para la preparación de óxido de propileno comienza a partir de propeno y hace uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, acetonitrilo como disolvente y un catalizador de epoxidación zeolítico heterogéneo que tiene estructura de andamiaje 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 tan altas como sea posible.

15 Para un caso específico en donde el peróxido de hidrógeno se produce in situ en el reactor de epoxidación, el documento WO 2009/008493 enseña que debe estar presente una sal de amonio en el reactor. Como sales concebibles, se describen carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, fosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio y acetato de amonio. Como sales preferidas, se mencionan el dihidrogenofosfato de amonio, el hidrogenofosfato de amonio y el fosfato de amonio. Según los ejemplos del documento WO 2009/008493 donde el peróxido de hidrógeno se forma in situ a partir de hidrógeno y oxígeno como materiales de partida y donde, en consecuencia, se emplea un catalizador de metal noble en combinación con un catalizador de zeolita que contiene titanio de estructura tipo MWW, se usa el dihidrogenofosfato de amonio. Un ejemplo teórico del documento WO 2009/008493 en donde se emplea peróxido de hidrógeno como tal y en donde se emplea un catalizador de zeolita que contiene titanio de estructura tipo MWW sin un catalizador de metal noble adicional, no se añade sal de amonio.

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

25 El documento US 2011/0190517 A1 se refiere a un catalizador de titanio-MWW y a su uso en la oxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno. La zeolita de titanio-MWW no contiene preferiblemente más elementos que titanio, silicio y oxígeno en el andamiaje de retícula, pueden estar presentes sólo cantidades minoritarias de hierro, aluminio, sodio, potasio o cobre. Se da a conocer que, si la epoxidación se lleva a cabo en la fase líquida, puede añadirse un tampón. Los tampones pueden ser cualquier sal adecuada de oxiácidos, en los que se dan a conocer listas enormes tanto para el anión como el catión. Por ejemplo, el anión puede ser fosfato, carbonato, bicarbonato, carboxilatos, citrato, borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato, o similares, y el catión puede ser amonio, alquilamonios, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o similares. Sin embargo, los ejemplos no sugieren la adición de tampones.

30 El documento WO 2012/157473 A1 se refiere a un método para producir un catalizador que contiene titanosilicato y a un método para epoxidar una olefina con peróxido de hidrógeno mediante una reacción catalítica con dicho catalizador, en el que un precursor de Ti-MWW se da a conocer como catalizador preferido. No se añaden elementos metálicos adicionales al catalizador. También en este procedimiento, puede emplearse un agente de tamponamiento, en el que se presentan listas enormes tanto para el catión como el anión del tampón, y en el que se indican sales de amonio como realizaciones preferidas del tampón. Sin embargo, los ejemplos no apoyan la adición de tampones.

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

40 Era un objeto adicional de la presente invención proporcionar un sistema catalítico que exhibe una excelente estabilidad a largo plazo, en particular en términos de selectividad de óxido de propileno.

45 Sorprendentemente, se encontró que estos objetos pueden resolverse si en la reacción continua se emplea una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW como catalizador de epoxidación y se proporciona una corriente de alimentación de líquido para alimentar al reactor de epoxidación que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua y al menos una sal de potasio disuelta que tiene una relación molar específica de potasio con respecto a fósforo.

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

(i) proporcionar una corriente de alimentación de líquido que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, opcionalmente propano y al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo;

5 (ii) hacer pasar la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno and opcionalmente propano;

10 (iii) eliminar una corriente de efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente de efluente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano;

en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio disueltas, la relación molar de potasio en relación con fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales disueltas en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales disueltas.

15

Además, la presente invención se refiere a un sistema catalítico que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y que comprende al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio, la relación molar de potasio en relación a fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales de potasio en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales de potasio.

20

Aún adicionalmente, la presente invención se refiere a un uso de al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4 como aditivo para una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc en un procedimiento preferiblemente continuo para la preparación de óxido de propileno; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio, la relación molar de potasio en relación con fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales.

25

30 Etapa (i)

Según la etapa (i) del procedimiento de la presente invención, la corriente proporcionada comprende al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en el que la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio del oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4. El término "al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo" tal como se usa en este contexto de la presente invención o bien se refiere a una sal de potasio de un oxiácido de fósforo que, disuelta en la corriente de alimentación de líquido, cumple el requisito de la relación molar de potasio en relación con fósforo en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4. En este caso, si el oxiácido es, por ejemplo, H_3PO_4 , es posible, por ejemplo, preparar una alimentación líquida con una relación molar de potasio en relación con fósforo distinta de 1 proporcionando adecuadamente una mezcla de KH_2PO_4 y H_3PO_4 . El término "al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo" también se refiere a dos o más sales de potasio en las que una primera sal de potasio puede ser la sal de un primer oxiácido de fósforo y una segunda sal de potasio puede ser la sal de un segundo oxiácido de fósforo que es diferente del primer oxiácido de fósforo. Si se emplean dos o más sales de potasio disueltas, es la cantidad molar total de potasio de las sales disueltas en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales disueltas la que define la relación molar de potasio en relación con el fósforo en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4. También en este caso en el que se emplean dos o más sales de potasio, es posible preparar una alimentación líquida con una relación molar de potasio en relación con fósforo dentro del intervalo definido proporcionando adecuadamente una mezcla de las dos o más sales de potasio y los oxiácidos respectivos. El término "disuelto" define que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está presente en la corriente de alimentación de líquido por debajo del límite de solubilidad que a su vez es la concentración de saturación de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en la corriente de alimentación de líquido. Un procedimiento simple para evaluar si la cantidad de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo añadida está por debajo del límite de solubilidad es pasar la corriente de alimentación de líquido antes de entrar en el 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 no aumenta con el tiempo y la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo no se encuentra en el filtro cuando se desconecta, la cantidad de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está por debajo del límite de solubilidad.

35

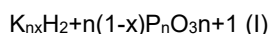
40

45

50

55

Generalmente, no hay restricciones específicas con respecto a la naturaleza química del uno o más oxiácidos de fósforo. Preferiblemente, la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente fórmula (I)



en la que n es un número en el intervalo de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 9, más preferiblemente desde 1 hasta 8, más preferiblemente desde 1 hasta 7, más preferiblemente desde 1 hasta 6, más preferiblemente desde 1 hasta 5, más preferiblemente desde 1 hasta 4, más preferiblemente desde 1 hasta 3, más preferiblemente desde 1 hasta 2, y en la que x está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, preferiblemente desde 0.7 hasta 1.3, más preferiblemente desde 0.8 hasta 1.2, más preferiblemente desde 0.9 hasta 1.1. La fórmula (I) facilitada anteriormente define la suma de todas las sales de potasio disueltas en la corriente de alimentación de líquido.

Preferiblemente, el número entero n según la fórmula (I) es 1, y x está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, preferiblemente desde 0.7 hasta 1.3, más preferiblemente desde 0.8 hasta 1.2, más preferiblemente desde 0.9 hasta 1.1. También preferiblemente, el número x según la fórmula (I) está en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05, y n es un número entero en el intervalo de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 9, más preferiblemente desde 1 hasta 8, más preferiblemente desde 1 hasta 7, más preferiblemente desde 1 hasta 6, más preferiblemente desde 1 hasta 5, más preferiblemente desde 1 hasta 4, más preferiblemente desde 1 hasta 3, más preferiblemente desde 1 hasta 2. Más preferiblemente, el número entero n según la fórmula (I) es 1, y el número x según la fórmula (I) está en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05 tal como 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01, 1.02, 1.03, 1.04, 1.05.

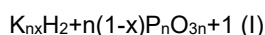
Por tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento tal como se definió anteriormente, que comprende

(i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, opcionalmente propano y al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo;

(ii) hacer pasar la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno and opcionalmente propano;

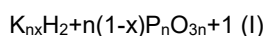
(iii) eliminar una corriente de efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente de efluente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano; en el que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente fórmula (I) $K_{nx}H_2+n(1-x)P_nO_{3n+1}$ (I) y en la que n es 1 y x está en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05.

Además, la presente invención se refiere a un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende una estructura tipo MWW que comprende zinc, y que comprende al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, en el que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente fórmula (I)



y en la que n es 1 y x está en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05. Por ejemplo, x puede ser 1.

Aún adicionalmente, la presente invención se refiere a un uso de al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en el que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente formula (I)



y en la que n es 1 y x está en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05 como aditivo para una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc en un procedimiento preferiblemente continuo para la preparación de óxido de propileno.

Generalmente, la concentración de la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) no se somete a restricciones específicas. Preferiblemente, la relación molar de potasio comprendida en la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en relación con el peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) está en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$. Si, por ejemplo, la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo según (i) es dihidrogenofosfato de potasio, la relación molar de dihidrogenofosfato de potasio en relación con peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación de líquido está preferiblemente en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$.

Preferiblemente, la relación molar de potasio en relación con el peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) está en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$.

Generalmente, la relación molar de agua con respecto a acetonitrilo en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) no está sujeta a ninguna restricción específica. Preferiblemente, dicha relación molar puede tener cualquier valor resultante de las respectivas concentraciones preferidas de agua y acetonitrilo como se describió anteriormente. Más preferiblemente, en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), se pasa al reactor de epoxidación y se somete a un reactor de epoxidación en (ii), la relación molar de agua con respecto a acetonitrilo es como máximo 1:4, más preferiblemente en el intervalo de 1:50 a 1:4, preferiblemente de 1:15 a 1:4.1, más preferiblemente de 1:10 a 1:4.2. Más preferiblemente, la relación molar de agua en relación con acetonitrilo está en el intervalo de desde 1:10 hasta 1:6, más preferiblemente desde 1:9 hasta 1:7.

Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) comprende:

10 el acetonitrilo en una cantidad de 60 a 75% en peso, preferiblemente de 60 a 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido;

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

15 el propeno con una relación molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de 1:1 a 1.5:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1.4:1; y

opcionalmente, el propano con una relación molar de propano con respecto a la suma de propeno y propano en el intervalo de 0.0001:1 a 0.15:1, preferiblemente de 0.001:1 a 0.05:1.

20 Preferiblemente, al menos el 95% en peso, preferiblemente desde el 95 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 96 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 97 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 98 hasta el 100% en peso de la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, y opcionalmente propano.

25 Más preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) comprende el acetonitrilo en una cantidad de desde el 60 hasta el 75% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido; el peróxido de hidrógeno en una cantidad de desde el 6 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 7 hasta el 9% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido; el agua en una relación molar de agua en relación con acetonitrilo de como máximo 1:4, preferiblemente en el intervalo de desde 1:50 hasta 1:4, preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2; el potasio comprendido en la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en relación con el peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$; el propeno con una relación molar de propeno en relación con peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de desde 1:1 hasta 1.5:1, preferiblemente desde 1.1:1 hasta 1.4:1; y opcionalmente el propano con una relación molar de propano con la suma de propeno y propano en el intervalo de desde 0.0001:1 hasta 0.15:1, preferiblemente desde 0.001:1 hasta 0.05:1; en la que al menos el 95% en peso, preferiblemente desde el 95 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 98 hasta el 100 % en peso de la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, y opcionalmente propano.

40 Más preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) comprende el acetonitrilo en una cantidad de desde el 60 hasta el 75% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido; el peróxido de hidrógeno en una cantidad de desde el 6 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 7 hasta el 9% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido; el agua en una relación molar de agua en relación con acetonitrilo de como máximo 1:4, preferiblemente en el intervalo de desde 1:50 hasta 1:4, preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2; potasio comprendido en la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en relación con el peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$; potasio con una relación molar de potasio en relación con peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$; el propeno con una relación molar de propeno en relación con peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de desde 1:1 hasta 1.5:1, preferiblemente desde 1.1:1 hasta 1.4:1; y opcionalmente el propano con una relación molar de propano en relación con la suma de propeno y propano en el intervalo de desde 0.0001:1 hasta 0.15:1, preferiblemente desde 0.001:1 hasta 0.05:1; en la que al menos el 95% en peso, preferiblemente desde el 95 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 98 hasta el 100% en peso de la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, y opcionalmente propano.

Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de dihidrogenofosfato de amonio. Más preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de fosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio y dihidrogenofosfato de amonio. Más preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, está libre de carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, fosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio y acetato de amonio. Más preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido 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 usa en este contexto de la presente invención se refiere a una concentración de un compuesto respectivo de como máximo 2 ppm en peso, preferiblemente como máximo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), preferiblemente pasada como la única corriente de alimentación en el reactor de epoxidación, contiene amonio NH_4^+ en una cantidad de 2 ppm en peso como máximo, preferiblemente como máximo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido.

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

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

Generalmente, la corriente de alimentación de líquido puede proporcionarse en (i) de acuerdo con cualquier método concebible. Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido se proporciona en (i) combinando al menos cuatro corrientes individuales en donde una primera corriente comprende peróxido de hidrógeno, una segunda corriente comprende propeno y opcionalmente propano, una tercera corriente comprende acetonitrilo y opcionalmente agua, y una cuarta corriente comprende la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo.

Estas al menos cuatro corrientes individuales se pueden combinar en cada orden adecuado. Preferiblemente, la corriente que comprende la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo 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 así obtenida es la corriente líquida proporcionada en (i).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde en (i), la corriente de alimentación de líquido se proporciona combinando 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 donde una corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo 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 mixta 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 mixta de los mismos.

Preferiblemente, la corriente que comprende la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo es una corriente acuosa de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en la que preferiblemente al menos el 98% en peso, más preferiblemente al menos el 99% en peso, más preferiblemente al menos el 99.5% en peso, más preferiblemente al menos el 99.9% en peso de la corriente acuosa consiste en agua y la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo. Preferiblemente, la corriente acuosa contiene la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en una concentración en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 18% en peso, más preferiblemente desde el 0.2 hasta el 15% en peso, más preferiblemente desde el 0.5 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 3% en peso, basándose en el peso total de la corriente.

Preferiblemente, la corriente que comprende propeno comprende adicionalmente propano en donde preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la corriente consisten en propeno y propano. Preferiblemente, la relación en peso de propeno con relación al propano en la corriente es al menos 7:3. Por ejemplo, se puede emplear propeno comercialmente disponible que puede ser un propeno de grado polimérico o un propeno de grado químico. Típicamente, el propeno de grado polímero tiene un contenido de propeno en el rango de 99 a 99.8% en peso y un contenido de propano en el rango de 0.2 a 1% en peso. El propeno de grado químico típicamente tiene un contenido de propeno en el rango de 92 a 98% en peso y un contenido de propano en el rango de 2 a 8% en peso.

Preferiblemente, se emplea una corriente que tiene un contenido de propeno en el intervalo de 99 a 99.8% en peso y un contenido de propano en el intervalo de 0.2 a 1% en peso.

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

10 De acuerdo con el proceso de la presente invención, es concebible que además de la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano que se usa para proporcionar la corriente de alimentación de líquido en (i), pueda emplearse una corriente adicional que comprenda propeno y opcionalmente propano. Esta corriente adicional se forma preferiblemente en la etapa (iv) de la presente invención descrita a continuación, en donde la mezcla de epoxidación eliminada de acuerdo con (iii) se somete a destilación. En la etapa (iv), además de la corriente de fondos que comprende óxido de propileno, acetonitrilo y agua y que está agotada de propeno y opcionalmente propano, se obtiene una corriente superior de destilación enriquecida en propeno y opcionalmente propano. Esta corriente superior, opcionalmente después del tratamiento, puede reciclarse a la reacción de epoxidación como parte de la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i). La relación en volumen de la corriente fresca que comprende propeno y opcionalmente propano con respecto a la corriente reciclada que comprende propeno y opcionalmente propano está en el intervalo de 0.1:1 a 20:1, preferiblemente de 1:1 a 10:1, más preferiblemente de 2:1 a 5:1.

25 Preferiblemente, en el proceso continuo de la presente invención, la corriente que comprende acetonitrilo que se usa para proporcionar la corriente de alimentación de líquido en (i) al menos parcialmente, preferiblemente consiste esencialmente en una corriente de acetonitrilo reciclado resultante del procesamiento de la corriente efluente que se elimina en (iii) del reactor de epoxidación y que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano. Durante el tratamiento de la corriente de efluente, se prefiere eliminar esencialmente todos los compuestos distintos de acetonitrilo y agua de la corriente y reciclar la corriente así purificada nuevamente a la reacción de epoxidación. Según un tratamiento 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, después de la etapa de purificación final de la corriente de reciclaje de acetonitrilo o antes de la etapa de purificación final o purificación final etapas 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 las etapas de purificación final, más preferiblemente antes de una etapa de elaboración donde una corriente que comprende acetonitrilo y agua se somete a una separación de fases, -separación de fases líquidas y donde esta separación de fases se lleva a cabo usando la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano como compuesto promotor de la separación-. Opcionalmente, después de esta etapa de separación, la corriente de reciclaje de acetonitrilo resultante, que ahora contiene adicionalmente propeno y opcionalmente propano, puede someterse a purificación adicional. A continuación se describe en detalle un tratamiento especialmente preferido de la corriente de efluente eliminada de acuerdo con la etapa (iii). Preferiblemente, la corriente de reciclaje de acetonitrilo a la que se había añadido la corriente que comprende propeno y que opcionalmente contiene propano y que se había sometido preferiblemente a separación de fases y purificación adicional opcional tiene una composición de la cual preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99 el% en peso, más preferiblemente al menos el 99.5% en peso consiste en acetonitrilo, agua y propeno. Más preferiblemente, al menos el 75% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 75 a 90% en peso, más preferiblemente de 80 a 85% en peso de la corriente de reciclaje consisten en acetonitrilo y agua. En la corriente de reciclaje, la relación molar de acetonitrilo con respecto al agua es preferiblemente como máximo 1:9, más preferiblemente está en el intervalo de 1:50 a 1:9, preferiblemente de 1:25 a 1:9, más preferiblemente de 1:25 a 1:10. A continuación se describe un proceso preferido para procesar la corriente de efluente y reciclar el acetonitrilo.

50 Para iniciar el proceso continuo de la presente invención y para compensar cualquier pérdida de acetonitrilo en el transcurso del tratamiento de la corriente efluente obtenida en (iii), una parte de la corriente que comprende acetonitrilo utilizada para proporcionar la corriente de alimentación de líquido (i) puede ser una corriente de acetonitrilo de compensación. Preferiblemente, la corriente de acetonitrilo de compensación es una corriente de acetonitrilo de calidad química que tiene un contenido de acetonitrilo de preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.7% en peso, más preferiblemente al menos 99.8% en peso. Preferiblemente, durante el proceso continuo de la presente invención, la relación en peso de la corriente de acetonitrilo reciclada con respecto a la corriente de acetonitrilo de compensación está en el intervalo de 1000:1 a 100:1, preferiblemente de 950:1 a 300:1, más preferiblemente desde 900:1 a 500:1.

La corriente que comprende peróxido de hidrógeno se puede preparar según todos los métodos concebibles. Es concebible obtener la corriente que comprende peróxido de hidrógeno convirtiendo el ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico mediante oxidación anódica con evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico conduce a través del ácido peroxomonosulfúrico al peróxido de hidrógeno y al ácido sulfúrico que se obtiene de nuevo. La preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos también es concebible. Dependiendo del método de preparación específico, la corriente que comprende peróxido de hidrógeno puede ser, por ejemplo, una corriente de agua o una corriente de peróxido de hidrógeno acuosa/metanólica, preferiblemente una corriente acuosa de peróxido de hidrógeno. En caso de emplear una alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno, el contenido de la corriente con respecto al peróxido de hidrógeno está usualmente en el rango de 3 a 85% en peso, preferiblemente de 25 a 75% en peso, más preferiblemente de 30 a 50% en peso, tal como de 30 a 40% en peso o de 35 a 45% en peso de 40 a 50% en peso. Preferiblemente, al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 35% en peso de la corriente que comprende peróxido de hidrógeno consisten en agua y peróxido de hidrógeno. Los intervalos preferidos son de 30 a 80% en peso o de 35 a 75% en peso o de 40 a 70% en peso.

Según el presente documento, se prefiere emplear una corriente que comprende peróxido de hidrógeno que se obtiene como solución bruta de peróxido de hidrógeno mediante la extracción de una mezcla que resulta de un proceso conocido como proceso de antraquinona por medio del cual se obtiene prácticamente toda la producción mundial de peróxido de hidrógeno (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466) donde se usa una solución de una antraquinona que contiene un grupo alquilo que tiene preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 5 átomos de carbono tales como 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono y donde el disolvente usado usualmente consiste en una mezcla de dos solventes diferentes. Esta solución de antraquinona generalmente 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 por 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 bruta de peróxido de hidrógeno. Aunque generalmente es posible purificar adicionalmente por destilación la solución de peróxido de hidrógeno acuosa en bruto obtenida de este modo, se prefiere, de acuerdo con la presente invención, usar dicha solución acuosa de peróxido de hidrógeno cruda que no se ha sometido a purificación por destilación. Además, generalmente es posible someter la solución de peróxido de hidrógeno acuosa en bruto a una etapa de extracción adicional en donde se usa un agente de extracción adecuado, preferiblemente un disolvente orgánico. Más preferiblemente, el disolvente orgánico usado para esta etapa de extracción adicional es el mismo disolvente que se usa en el proceso de antraquinona. Preferiblemente, la extracción se lleva a cabo usando solo uno de los disolventes en la solución de trabajo y más preferiblemente usando solo el disolvente más no polar de la solución de trabajo. En el caso de que la solución de peróxido de hidrógeno acuosa en bruto se someta a dicha etapa de extracción adicional, se obtiene una denominada solución de peróxido de hidrógeno cruda lavada. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la solución de peróxido de hidrógeno lavada cruda se usa como alimentación de peróxido de hidrógeno. La producción de una solución bruta 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 que se incorpora como referencia.

Con el fin de proporcionar una estabilidad suficiente del peróxido de hidrógeno durante la extracción con agua, preferiblemente agua esencialmente pura, normalmente se añaden agentes estabilizadores adecuados al agua, preferiblemente al 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 añaden pequeñas cantidades de nitratos y/o fosfatos y pirofosfatos, respectivamente, como agentes estabilizadores, como ácidos o como sales de sodio. Estos agentes estabilizadores normalmente se agregan en cantidades para que la solución de peróxido de hidrógeno acuosa en bruto contenga de 50 a 400 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 700 ppm en peso de fósforo calculado como fosfato (PO_4^{3-}), y de 50 a 400 ppm en peso de aniones de nitrato, calculados en cada caso con respecto al peróxido de hidrógeno contenido en la solución de peróxido de hidrógeno acuosa en bruto. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, de 50 a 200 ppm en peso o de 50 a 100 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 500 ppm en peso o de 100 a 300 ppm en peso de fósforo y 50 a 200 ppm en peso o 50 a 100 ppm en peso de nitrato. Además, es concebible que se usen otros agentes estabilizadores tales como estannitos como estannito de sodio (Na_2SnO_2) y/o ácidos fosfónicos orgánicos, en particular ácidos difosfónicos orgánicos como ácido etidrónico. Preferiblemente, la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno comprende sodio con una relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de $1 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en donde la corriente que comprende peróxido de hidrógeno es una corriente acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el rango de 25 a 75% en peso, preferiblemente de 30 a 50%, con base en el peso total de la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno, en donde la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio con una relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de $1 \times 10^{-6}:1$ a 250×10^{-6} , preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.

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

líquidas. Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido alimentada al reactor en (ii) consiste en una única fase líquida o en dos fases líquidas, más preferiblemente en una sola fase líquida.

Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor en (ii) tiene una temperatura en el intervalo de desde 0 hasta 60°C, más preferiblemente desde 10 hasta 55°C, más preferiblemente desde 25 hasta 50°C. Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor en (ii) está a una presión en el intervalo de 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 descrito anteriormente, en donde la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor en (ii) tiene una temperatura en el intervalo de 0 a 60°C, preferiblemente de 25 a 50°C, y a una presión en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 25 bar.

10 Etapa (ii)

El catalizador que comprende una zeolita de titanio of estructura de andamiaje tipo MWW

De acuerdo con la etapa (ii) del proceso de la presente invención, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) se pasa a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc. El término "zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW" como se usa en el contexto de la presente invención, también denominada "TiMWW", se refiere a una zeolita de estructura de andamiaje MWW que contiene titanio como elemento de sustitución isomorfo en el andamiaje zeolítico. Preferiblemente, el andamiaje zeolítico está esencialmente libre de aluminio y esencialmente consiste en silicio, titanio y oxígeno. Preferiblemente, al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso del andamiaje zeolítico consisten en silicio, titanio y oxígeno. Opcionalmente, la zeolita de titanio de la estructura de andamiaje tipo MWW puede comprender titanio extraandamiaje que debe entenderse como cada especie de titanio que no es parte del andamiaje 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 andamiaje tipo MWW no está sujeto a ninguna restricción específica. Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de 0.1 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.2 a 4% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 3% en peso, más preferiblemente de 1 a 2% en peso, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de 0.1 a 5% en peso, preferiblemente de 1 a 2% en peso, de silicio, con base en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW.

Además del titanio, la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW comprende zinc. Generalmente, es concebible que el zinc sea un elemento de sustitución isomorfo que sea parte de la estructura de andamiaje zeolítica de MWW. Preferiblemente, el zinc no es un elemento de sustitución isomorfo. El zinc que no es un elemento de sustitución isomorfo se puede aplicar a la zeolita mediante, por ejemplo, un proceso de aspersión, un proceso de impregnación en húmedo, tal como un proceso de humedad incipiente, o cualquier otro proceso adecuado.

Generalmente, la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW puede comprender al menos un elemento adicional distinto de titanio, silicio, oxígeno y zinc. Generalmente, es concebible que este al menos un elemento adicional sea un elemento de sustitución isomorfo que sea parte de la estructura de andamiaje zeolítica de MWW. Preferiblemente, este al menos un elemento adicional no es un elemento de sustitución isomorfo. Tal elemento adicional que no es un elemento de sustitución isomorfo se puede aplicar a la zeolita mediante, por ejemplo, un proceso de aspersión, un proceso de impregnación en húmedo, tal como un proceso de humedad incipiente, o cualquier otro proceso adecuado. Preferiblemente, el al menos un elemento adicional se selecciona del grupo que consiste en Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una combinación de dos o más, preferiblemente del grupo que consiste en Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, In, Pb y una combinación de dos o más. Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW contiene zinc como único elemento adicional además de titanio, silicio y oxígeno. Más preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW contiene zinc como único elemento adicional además de titanio, silicio y oxígeno en donde al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la estructura del andamiaje zeolítico consiste en silicio, titanio y oxígeno. Más preferiblemente, en caso de que la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW contenga zinc como único elemento adicional, al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc consiste en zinc, titanio, silicio y oxígeno; esta zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que contiene zinc como único elemento adicional también se denomina "ZnTiMWW".

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

10 El catalizador según (ii), que comprende la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc puede consistir en zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, consiste preferiblemente en la ZnTiMWW tal como se describe. En tales casos, el catalizador puede ser la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc en la forma del polvo zeolítico que puede moldearse, por ejemplo como un gránulo, una microesfera tal como una microesfera obtenida a partir de secado por pulverización o mediante una granulación por pulverización, un cuerpo conformado que tiene, por ejemplo, la forma de un gránulo, un comprimido, un cilindro, una rueda, una estrella, una esfera, y así sucesivamente.

15 Preferiblemente, el catalizador según (ii), que comprende la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, preferiblemente la ZnTiMWW, se prepara como un moldeado que comprende la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, preferiblemente la ZnTiMWW, mezclando adecuadamente la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente de formación de poros y/o al menos un agente plastificante. Las piezas moldeadas pueden conformarse en todas las geometrías concebibles, tales como hebras, por ejemplo, que tengan secciones transversales rectangulares, triangulares hexagonales, cuadradas, ovales o circulares, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg, prefiriéndose SiO₂.

20 El agente formador de poros tal como los agentes formadores de mesoporos incluyen compuestos de vinilo poliméricos, tales como óxidos de polialquileno 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, tales como almidón de patata, yeso de papel pintado, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Puede mencionarse el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de adhesión. Preferiblemente, el catalizador de acuerdo con (ii) se emplea como un moldeado que tiene la forma de un extrudido, preferiblemente un extrudido que tiene una longitud preferiblemente de 1 a 10 mm, más preferiblemente de 1 a 7 mm, más preferiblemente de 1 a 5 mm, y un diámetro preferiblemente de 0.1 a 5 mm, más preferiblemente de 0.2 a 4 mm, más preferiblemente de 0.5 a 2 mm. En particular por lo que respecta al catalizador preferido según (ii) que comprende la ZnTiMWW, se prefiere emplear este catalizador en forma de un micropolvo o en forma de un moldeado, en el que el moldeado contiene preferiblemente dicho micropolvo.

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

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

50 2. El micropolvo de la realización 1, que tiene un valor Dv10 en el intervalo de 2 a 5.5 micrómetros, preferiblemente de 3 a 5.5 micrómetros.

3. El micropolvo de la realización 1 o 2, que tiene un valor de Dv50 en el intervalo de 7 a 25 micrómetros y opcionalmente un valor de Dv90 en el intervalo de 26 a 85 micrómetros. Se entiende que los valores Dv50 y Dv90 se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.1 de la presente invención.

55 4. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde los mesoporos tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferiblemente de 15 a 40 nm, más preferiblemente de 20 a 30 nm, según lo determinado por la porosimetría de Hg según DIN 66133.

5. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de más de 50 nm, teniendo dichos macroporos preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 0.05 a 3 micrómetros, según lo determinado por la porosimetría de Hg según DIN 66133.
- 5 6. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde los microporos de la ZnTiMWW tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.0 a 1.2 nanómetros determinado por adsorción de nitrógeno según DIN 66135.
7. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99.7% en peso de la ZnTiMWW.
- 10 8. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde la ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn y con base en el peso de la ZnTiMWW.
- 15 9. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde la ZnTiMWW contiene titanio en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.8% en peso, calculado como Ti y con base en el peso de la ZnTiMWW.
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 al menos (80 +/- 10) %, preferiblemente de al menos (85 +/- 10) %. Se entiende que la cristalinidad 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 en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 25 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.
13. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, que tiene una densidad aparente en el intervalo de 80 a 100 g / ml.
14. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que es un polvo de aspersion, preferiblemente obtenible u obtenido mediante secado por aspersion.
- 30 Además, dicho catalizador utilizado según la etapa (ii) de la presente invención en forma de un moldeado, que comprende ZnTiMWW, se caracteriza preferiblemente por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:
- 35 1. Un moldeado, que comprende un material zeolítico exento de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho moldeado preferiblemente un micropolvo que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material microporoso zeolítico exento de aluminio de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho moldeado más preferiblemente el micropolvo según cualquiera de las realizaciones de micropolvo 1 a 14 como se describió anteriormente, comprendiendo además el moldeado al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
- 40 2. El moldeado de la realización 1, que comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de 4 a 40 nm, preferiblemente de 20 a 30 nm, según se determina mediante porosimetría de Hg según DIN 66133.
- 45 3. El moldeado de la realización 1 o 2, que tiene una cristalinidad, según se determina por análisis de XRD, de al menos (55 +/- 10) %, preferiblemente en el intervalo de (55 a 75) +/- 10) %. Se entiende que la cristalinidad se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.7 de la presente invención.
- 50 4. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, que comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad de 30 a 20% en peso, constituyendo el micropolvo junto con la aglutinante de sílice al menos 99% en peso del moldeado, donde el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo 6%, preferiblemente como máximo 3%, según se determina de acuerdo con ²⁹Si MAS RMN. Se entiende que la concentración de los grupos silanol se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.2 de la presente invención.

5. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que es un filamento que tiene una sección transversal circular y un diámetro en el intervalo de 1.5 a 1.7 mm y que tiene una resistencia al aplastamiento de al menos 5 N, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 N, determinándose la resistencia al aplastamiento mediante la máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 4.3 de la presente invención.
- 5 6. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, comprendiendo el espectro de ²⁹Si-RMN de dicho moldeado 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,
- 15 siendo x en cualquiera de los picos 1.5, preferiblemente 1.0, más preferiblemente 0.5, en el que Q que se define como
- $$Q = 100 * \{ [a_1+a_2] / [a_4+a_5+a_6] \} / a_3$$
- es como máximo 2.5, preferiblemente como máximo 1.6, preferiblemente como máximo 1.4, siendo [a₁+a₂] la suma de las áreas de pico 1 y 2, y siendo [a₄ + a₅ + a₆] la suma de las áreas de pico de los picos 4, 5 y 6, y siendo a₃ el área de pico del pico 3. Se entiende que estas características de ²⁹Si-RMN se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.4 de la presente invención.
- 20 7. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8% en peso, preferiblemente de 4 a 7% en peso. Se entiende que la absorción de agua se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.5 de la presente invención.
- 25 8. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, comprendiendo el espectro infrarrojo de dicho moldeado una banda en la región de (3700-3750) +/- 20 cm⁻¹ y una banda en la región de (3670-3690) +/- 20 cm⁻¹, en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700-3750) +/- 20 cm⁻¹ en relación con la banda en la región de (3670-3690) +/- 20 cm⁻¹ es como máximo 1.5, preferiblemente como máximo 1.4. Se entiende que estas características de IR se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.6 de la presente invención.
- 30 Además, un procedimiento preferido para la preparación de dicho catalizador de acuerdo con (ii) en forma de un micropolvo y/o moldeado, que comprende la ZnTiMWW, se caracteriza por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de realizaciones según las dependencias dadas:
1. Un proceso que comprende
- (a) proporcionar 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) al 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 según cualquiera de dichas realizaciones de micropolvo 1 a 14 tal como se describió anteriormente.
- 40 2. El proceso de la realización 1, en donde la suspensión proporcionada en (a) tiene un contenido sólido en el intervalo de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, siendo la suspensión preferiblemente una suspensión acuosa.
3. El proceso de la realización 1 o 2, donde la ZnTiMWW de acuerdo con (a) contiene zinc en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, calculado como Zn, y titanio en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.8% en peso, calculado como Ti y con base en el peso de ZnTiMWW.
- 45 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en (b), se usa un aparato de aspersión, preferiblemente una torre de aspersión para secar por aspersión la suspensión, teniendo dicho aparato al menos una boquilla de aspersión, preferiblemente al menos una boquilla de dos componentes, teniendo dicha boquilla un diámetro en el intervalo de 3.5 a 4.5 mm. 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (b), se

ES 2 730 990 T3

- usa un aparato de aspersión, preferiblemente una torre de aspersión para secar por aspersión la suspensión, dicho aparato se hace funcionar con un gas de tobera que tiene una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 30°C, y un gas de secado que tiene una temperatura en el intervalo de 250 a 350°C, preferiblemente de 275 a 325°C, siendo dicho gas de la boquilla preferiblemente un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico, y dicho gas de secado preferiblemente es un gas inerte, más preferiblemente nitrógeno técnico.
- 5 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en (c), el micropolvo se calcina a una temperatura en el intervalo de 600 a 700°C durante un tiempo en el intervalo de 0.5 a 6 h.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende además
- (d) conformar el micropolvo obtenido en (b) o (c) para obtener un moldeado;
- 10 (e) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en (d).
8. El proceso de la realización 7, en donde 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 donde la relación en peso de la ZnTiMWW contenido en el micropolvo en relación con la sílice contenida o resultante del aglutinante de sílice está en el rango de 3:7 a 1:4, para obtener una
- 15 mezcla;
- (bb) dar forma a la mezcla obtenida en (aa) para obtener el moldeado, comprendiendo dicho conformado preferiblemente someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión a partir de la cual preferiblemente se obtienen hebras que tienen un diámetro preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.0 mm, más preferiblemente de 1.5 a 1.7 mm.
- 20 9. El proceso de la realización 8, en donde en (aa), se agrega carbohidrato y/o agua como agente de adhesión.
10. El proceso de la realización 8 o 9, en donde la mezcla en (aa) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 15 a 60 minutos, preferiblemente de 30 a 55 minutos, más preferiblemente de 40 a 50 minutos.
11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 10, en donde en (d), se agrega agente no formador de mesoporos seleccionado del grupo que consiste en óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.
- 25 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 11, en donde en (e), el moldeado se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C durante un tiempo en el intervalo de 10 a 20 h y se calcina en una temperatura en el rango de 500 a 600°C para una duración en el rango de 0.5 a 2 h.
13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, que comprende además
- 30 (f) someter el moldeado obtenido en (d) o (e), preferiblemente en (e), a un tratamiento con agua;
- (g) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado tratado con agua,
- en el que el moldeado obtenido en (f) o (g), preferiblemente en (g), es preferiblemente el moldeado según cualquiera de dichas realizaciones de moldeado 1 a 8 tal como se describió anteriormente.
14. El proceso de la realización 13, en donde en (f), el tratamiento con agua comprende tratar el moldeado con agua líquida en un autoclave a presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200°C, preferiblemente de 125 bis 175°C, más preferiblemente de 140 a 150°C durante un período de 2 a 24 horas, preferiblemente de 6 a 10 horas.
- 35 15. El proceso de la realización 13 o 14, en donde en (f), la relación en peso del moldeado con respecto al agua está en el intervalo de 0.02 a 0.08, preferiblemente de 0.03 a 0.07, más preferiblemente de 0.04 a 0.06.
- 40 16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 13 a 15, en donde en (g), el moldeado tratado con agua se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C durante un tiempo en el intervalo de 10 a 20 h y calcinado a una temperatura en el intervalo de 400 a 500°C para una duración en el intervalo de 1 a 3 h.
17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 16, en donde el moldeado no es sometido a vapor.
- 45 Con respecto a dicho procedimiento preferido para la preparación de dicho catalizador según (ii) en forma de un micropolvo y/o un moldeado, que comprende la ZnTiMWW, descrito anteriormente por las realizaciones 1 a 17, la ZnTiMWW con base en el cual se proporciona la suspensión en la realización 1. (a), se puede preparar de acuerdo con todos los métodos concebibles. Por ejemplo, es posible preparar un material zeolítico microporoso exento de aluminio de estructura tipo MWW que contiene titanio (TiMWW) y someter la TiMWW a un tratamiento adecuado para obtener la ZnTiMWW. Además, es posible preparar un material zeolítico exento de aluminio de estructura tipo MWW (MWW) y someter la MWW a un tratamiento adecuado para obtener la ZnTiMWW en donde, por ejemplo,
- 50

tanto Zn como Ti se incorporan adecuadamente en la MWW. Además, es concebible preparar material zeolítico exento de aluminio de estructura tipo MWW en donde, durante la síntesis del andamiaje de 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, pueden mencionarse los procesos descritos, por ejemplo, en el documento US 6, 114, 551, o en Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), págs. 774-775. Preferiblemente, se prepara un material zeolítico exento de aluminio de estructura tipo MWW que contiene Ti (TiMWW) en una primera etapa, y en una segunda etapa, la TiMWW se somete a un tratamiento adecuado para obtener la ZnTiMWW. Más preferiblemente, la ZnTiMWW se prepara según un procedimiento que comprende

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

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

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

(a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW a partir de una mezcla de síntesis que contiene agua, una fuente de silicio, una fuente de boro, y un compuesto de molde de MWW según el precursor de B-MWW en su licor madre, teniendo el licor madre 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 intervalo de desde 6 hasta 9;

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

2. El procedimiento de la realización 1, en donde en (a), al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso de la mezcla de síntesis consiste en agua, la fuente de silicio, la fuente de boro y el compuesto plantilla.

3. El proceso de la realización 1 o 2, donde en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste en sílice ahumada, sílice coloidal y una mezcla de las mismas, siendo la fuente de silicio preferiblemente sílice coloidal, más preferiblemente sílice estabilizada con amoníaco, la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de boro, preferiblemente, ácido bórico, y el compuesto plantilla MWW seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ion 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-adamantil-amonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el compuesto plantilla de MWW preferiblemente piperidina.

4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el rango de 0.4:1 a 2.0:1, preferiblemente de 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.4:1, el agua en relación con la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el rango de 1:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 25:1, más preferiblemente de 6:1 a 20:1; y el compuesto plantilla relativo a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0.4:1 a 2.0:1, preferiblemente de 0.6:1 a 1.9:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.4:1.

5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a menos de 180°C, preferiblemente de 170 a 175°C, para un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, preferiblemente de 6 a 60 h, más preferiblemente de 12 a 50 h.

6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo al menos parcialmente con agitación.

7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene adicionalmente un material de siembra, preferiblemente un material zeolítico que comprende la estructura de andamiaje MWW, más preferiblemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura de andamiaje MWW.
- 5 8. El proceso de la realización 7, en donde la mezcla de síntesis contiene el material de siembra, con relación a la fuente de silicio, en una relación en peso en el rango de 0.01:1 a 1:1, preferiblemente de 0.02:1 a 0.5:1, más preferiblemente de 0.03:1 a 0.1:1, calculado como la cantidad de material de siembra en kg con relación al silicio contenido en la fuente de silicio calculado como dióxido de silicio en kg.
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el pH del licor madre obtenido de (a) está por encima de 10, preferiblemente en el intervalo de 10.5 a 12, más preferiblemente de 11 a 11.5.
- 10 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde en (b), el pH del licor madre obtenido en (a) se ajusta a un valor en el intervalo de 6.5 a 8.5, preferiblemente de 7 a 8.
11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde en (b), el pH se ajusta mediante un método que comprende:
- 15 (aa) añadir un ácido al licor madre obtenido de (a) que contiene el precursor B-MWW, en donde la adición se lleva a cabo preferiblemente al menos parcialmente con agitación.
12. El proceso de la realización 11, en donde en (aa), la adición se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C, preferiblemente de 30 a 65°C, más preferiblemente de 40 a 60°C.
13. El proceso de la realización 11 o 12, en donde en (aa), el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.
- 20 14. El procedimiento de la realización 13, en donde el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el ácido inorgánico preferiblemente ácido nítrico.
15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 11 a 14, comprendiendo el método adicionalmente:
- 25 (bb) agitar el licor madre a la que se añadió el ácido según (aa), en donde durante (bb), no se añade ácido al licor madre.
16. El proceso de la realización 15, en donde en (bb), la agitación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C, preferiblemente de 25 a 65°C, más preferiblemente de 30 a 60°C.
17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en donde en (b), el tamaño de las partículas contenidas en el licor madre, expresado por el valor de Dv10, Dv50 y Dv90 respectivo, se incrementa por al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4.5% con respecto a Dv10, al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4.5% con respecto a Dv50, y al menos 5%, preferiblemente al menos 6%, más preferiblemente al menos 7% con respecto a Dv90.
- 30 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en donde el licor madre ajustado al pH obtenido de (b) tiene un contenido de sólidos en el rango de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 4 a 9% en peso, más preferiblemente de 7 a 8% en peso, con base en el peso total del licor madre ajustado al pH obtenido de (b).
- 35 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en donde el licor madre ajustado al pH obtenido de (b) tiene una resistencia de filtración en el rango de 10 a 50 mPa*s/m², preferiblemente de 15 a 45 mPa*s/m², más preferiblemente de 20 a 40 mPa*s/m².
- 40 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, que comprende además (d) lavar el precursor B-MWW obtenido de (c), preferiblemente la torta filtrante obtenida de (c), en donde el lavado se realiza preferiblemente usando agua.
21. El proceso de la realización 20, en donde en (d), la torta de filtro obtenida de (c) tiene una resistencia al lavado en el rango de 10 a 50 mPa*s/m², preferiblemente de 15 a 45 mPa*s/m², más preferiblemente de 20 a 40 mPa*s/m².
- 45 22. El proceso de la realización 20 o 21, en donde el lavado se lleva a cabo hasta que la conductividad del filtrado es como máximo 300 microSiemens/cm, preferiblemente como máximo 250 microSiemens/cm, más preferiblemente como máximo 200 microSiemens/cm.
- 50 23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, que comprende adicionalmente: (e) secar el precursor B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), a una temperatura en el intervalo de 20 a 50°C, preferiblemente de 20 a 40°C, más preferiblemente de 20 a 30°C, en donde el secado se lleva a cabo preferiblemente sometiendo la B-MWW a una corriente de gas, preferiblemente una corriente de nitrógeno.

24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en donde la humedad residual del precursor B-MWW obtenida de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), está en el rango de 80 a 90. % en peso, preferiblemente de 80 a 85% en peso.
25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, que comprende además
- 5 (f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa, que contiene el precursor de B-MWW obtenido a partir de (c), preferiblemente a partir de (d), más preferiblemente a partir de (e), y que tiene un contenido en sólidos en el intervalo de desde el 10 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 12 hasta el 18% en peso, más preferiblemente desde el 14 hasta el 16% en peso;
- 10 (g) secar por pulverización la suspensión obtenida a partir de (f) que contiene el precursor de B-MWW, obteniendo un polvo de aspersion;
- 15 (h) calcinar el polvo de pulverización obtenido a partir de (g) que contiene el precursor de B-MWW, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 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 intervalo de desde 1 hasta 24 h, preferiblemente desde 2 hasta 18 h, más preferiblemente desde 6 hasta 12 h, obteniendo un polvo de aspersion del cual al menos el 99% en peso, más preferiblemente al menos el 99.5% en peso consiste en la B-MWW.
26. El proceso de la realización 25, en donde en (h), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente en un calcinador rotatorio, preferiblemente a un rendimiento en el intervalo de 0.5 a 20 kg de polvo de aspersion por h.
- 20 27. El proceso de la realización 25 o 26, en donde el grado de cristalinidad de la B-MWW contenido en el polvo de aspersion obtenido de (h) es al menos (75±5) %, preferiblemente al menos (80±5) %, como se determina a través de XRD.
28. El proceso de cualquiera de las realizaciones 25 a 27, en donde el área superficial específica BET de la B-MWW contenido en el polvo de aspersion obtenido a partir de (h) es de al menos 300 m²/g, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m²/g, según se determina según DIN 66131.
- 25 Preferiblemente, la etapa (II) es llevada a cabo por un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas están definidas por las siguientes realizaciones 1 a 7 y las dependencias respectivas como se indica:
1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico, que comprende
- (a) proporcionar el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) obtenido según la fase (I);
- 30 (b) desborar la B-MWW tratando la B-MWW con un sistema de disolvente líquido, obteniendo de ese modo una B-MWW desborado (MWW) ;
- 35 en donde el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos, y en donde dicho sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, siendo el ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico.
2. El proceso de la realización 1, en donde el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.
3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde el sistema de disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1, 2-diol, propano-1, 2-diol, propano-1, 3-diol, propano-1, 2, 3-triol y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua.
- 40 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde el tratamiento según (b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C.
5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde el tratamiento según (b) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.
- 45 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, donde el tratamiento según (b) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, donde entre al menos 2 etapas de tratamiento, la MWW se seca, preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 a 150°C.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende además (c) tratar posteriormente la MWW obtenida de (b) mediante un procedimiento que comprende
- 50 (c.1) separar la MWW del sistema de disolvente líquido;

(c.2) preferiblemente secar la MWW separada, preferiblemente mediante secado por pulverización;

(c.3) opcionalmente calcinar la MWW obtenida a partir de (c.1) o (c.2), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de desde 500 hasta 700°C.

5 En lo que respecta a la etapa (III), preferiblemente una mezcla de partida adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, que contiene la MWW y un precursor que contiene Ti, y que preferiblemente contiene al menos un agente formador de microporos adecuado, se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Puede ser concebible usar al menos un material de siembra adecuado. Como precursor que contiene Ti adecuado, se pueden mencionar, a modo de ejemplo, tetraalquilortotitanatos tales como tetrabutylortotitanato. Como agente formador de microporos adecuado, se pueden mencionar a modo de ejemplo piperidina, hexametilénimina o mezclas de piperidina y hexametilénimina. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 4 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferiblemente en el intervalo de desde 160 hasta 200°C, más preferiblemente desde 160 hasta 180°C. Tras la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico cristalino obtenido TiMWW se separa preferiblemente de manera adecuada del licor madre. Todos los métodos de separación de la 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 aspersión y procesos de granulación por aspersión. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la TiMWW se separa preferiblemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por aspersión o a ultrafiltración. Antes de separar la TiMWW de su licor madre, es posible aumentar el contenido de TiMWW del licor madre concentrando 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. Tras la separación del TiMWW de su licor madre, preferiblemente lograda por medio de filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene la TiMWW se somete preferiblemente a un secado previo, por ejemplo sometiendo la torta del filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h. Posteriormente, la torta de filtro previamente seca se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 275°C, más preferiblemente de 200 a 250°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire, o aire magra, preferiblemente en aire o aire magra. Tal secado puede realizarse, por ejemplo, mediante secado por aspersión. Después del secado, la TiMWW puede someterse a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 675°C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire, o aire limpio, preferiblemente en aire o aire magra. Preferiblemente, no se lleva a cabo ninguna calcinación de acuerdo con (III).

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

1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje de MWW que comprende

40 (a) proporcionar el material zeolítico cristalino desborado MWW obtenido según la fase (II);

(b) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (a) que comprende

45 (b.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto de molde de MWW y una fuente de titanio, en el que la relación molar del compuesto de molde de MWW en relación con Si, calculado como SiO₂ y contenido en el material zeolítico proporcionado en (a), está en el intervalo de desde 0.5 : 1 hasta 1.4: 1;

(b.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje de MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (b.1), obteniendo un licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje de MWW;

50 (c) secar por pulverización el licor madre obtenido de (b.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje de MWW.

55 2. El proceso de la realización 1, en donde en (b.1), el compuesto plantilla de MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilénimina, ión N, N, N, N', N', N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpírrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el compuesto plantilla de MWW preferiblemente piperidina.

ES 2 730 990 T3

3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde en (b.1), la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en ortotitanato de tetrabutilo, ortotitanato de tetraisopropilo, ortotitanato de tetraetilo, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, terc-butóxido de titanio, y mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de titanio preferiblemente ortotitanato de tetrabutilo.
- 5 4. El proceso de cualquiera fuente de titanio, con respecto a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B₂O₃: SiO₂ de como máximo 0.02 : 1, está en el intervalo de 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.
- 10 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (b.1), la relación molar de H₂O con respecto a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B₂O₃: SiO₂ de como máximo 0.02 : 1, está en el intervalo de desde 8 : 1 hasta 20 : 1, preferiblemente desde 10 : 1 hasta 18 : 1, más preferiblemente desde 12 : 1 hasta 16 : 1.
- 15 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (b.1), la relación molar del compuesto plantilla de MWW con respecto a Si, calculado como SiO₂ y contenido en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 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.
- 20 7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en (b.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250°C, preferiblemente de 120 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C.
- 20 8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde en (b.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 10 a 100 h, más preferiblemente de 20 a 80 h, más preferiblemente de 40 a 60 h.
- 25 9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde en (b.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 25 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde ni durante (b.2), ni después (b.2) y antes (c), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW es separado de su licor madre.
- 30 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde el licor madre sometido a (c) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW, tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de concentración o dilución, en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.
- 30 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en donde durante el secado por aspersión en (c), la temperatura de entrada del gas de secado está en el rango de 200 a 350°C y la temperatura de salida del gas de secado está en el rango de 70 a 190°C.
- 35 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde el material zeolítico que tiene una estructura de andamiaje MWW obtenida de (c) tiene un contenido de Si en el intervalo de 30 a 40% en peso, calculado como Si elemental, un total orgánico contenido de carbono (TOC) en el rango de 0 a 14% en peso, y un contenido de Ti de 2.1 a 2.8% en peso, calculado como titanio elemental, en cada caso con base en el peso total del material zeolítico.
- 40 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que comprende adicionalmente (d) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW obtenida a partir de (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5.
- 40 15. El procedimiento de la realización 14, en donde después de (c) y antes (d), el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de andamiaje MWW obtenida a partir de (c) no se somete a calcinación.
- 45 16. El proceso de la realización 14 o 15, en donde en (d), la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW está en el intervalo de 10: 1 hasta 30 : 1, preferiblemente desde 15 : 1 hasta 25 : 1, más preferiblemente desde 18 :1 hasta 22 : 1.
- 50 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 16, en donde en (d), la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de lo mismo, comprendiendo la solución acuosa preferiblemente ácido nítrico.
- 50 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 17, en donde en (d), la solución acuosa tiene un pH en el rango de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2.

19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 18, en donde en (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175°C, preferiblemente de 70 a 125°C, más preferiblemente de 95 a 105°C.
- 5 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 19, en donde en (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW se trata con la solución acuosa durante un período en el intervalo de 0.1 a 6 h, preferiblemente de 0.3 a 2 h, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 h.
21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 20, en donde el tratamiento según (d) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 10 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 andamiaje MWW obtenida de (d) de la solución acuosa, seguido opcionalmente por lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un andamiaje MWW.
23. El procedimiento de la realización 22, en donde (e) comprende el secado del material zeolítico que contiene titanio separado y opcionalmente lavado que tiene una estructura de andamiaje MWW.
- 15 24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 23, que comprende adicionalmente (f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW obtenida de (d), preferiblemente de (e), teniendo dicha suspensión un contenido de sólidos preferiblemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la suspensión, y sometiendo a la suspensión a secado por aspersión.
- 20 25. El proceso de la realización 24, en donde durante el secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 330°C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 120 a 180°C.
- 25 26. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 25, que comprende adicionalmente (g) calcinación del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de andamiaje MWW obtenida de (d), preferiblemente de (e), más preferiblemente de (f), en donde la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 600 a 700°C.
27. El proceso de la realización 26, en donde en (vii), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente con una velocidad en el intervalo de 0.2 a 2.0 kg de material zeolítico por hora, más preferiblemente de 0.5 a 1.5 kg de material zeolítico por hora.
- 30 De acuerdo con la etapa (V), la TiMWW preferiblemente obtenida de acuerdo con la etapa (IV) se somete a un tratamiento con Zn adecuado para obtener la ZnTiMWW usada para la preparación de la suspensión de acuerdo con (a). Generalmente, en lo que respecta a (V), no existen restricciones específicas siempre que se pueda obtener ZnTiMWW preferida definida anteriormente que tenga el contenido de Zn y Ti preferido. Más preferiblemente, la etapa (V) comprende al menos una etapa de impregnación adecuada, más preferiblemente al menos una etapa de impregnación en húmedo. Con respecto a esta etapa de impregnación, se prefiere poner en contacto la TiMWW preferiblemente como se obtiene según (IV) se pone en contacto con al menos un precursor adecuado que contiene Zn en al menos un disolvente adecuado (impregnación en húmedo), más preferiblemente agua. Como precursor
- 35 adecuado que contiene Zn, las sales de Zn solubles en agua son especialmente preferidas, siendo el dihidrato de acetato de zinc especialmente preferido. Se prefiere adicionalmente preparar una solución del precursor que contiene Zn, preferiblemente una solución acuosa, y suspender la TiMWW en esta solución. Además, preferiblemente, la impregnación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, con respecto a la temperatura ambiente, preferiblemente en el intervalo de 75 a 125°C, más preferiblemente de 85 a 115°C, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 5 h, más preferiblemente de 3 a 6 h. Se prefiere agitar la suspensión durante la impregnación. Tras la impregnación, la ZnTiMWW obtenida se separa preferiblemente de manera adecuada de la suspensión. Todos los métodos para separar la ZnTiMWW de la suspensión son concebibles. De manera especialmente preferible, la separación se lleva a cabo mediante métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la ZnTiMWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que preferiblemente se somete a lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica lavado, puede preferirse continuar el
- 40 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. Posteriormente, la torta de filtro preferiblemente lavada se somete a secado previo, por ejemplo sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 5 a 15 h, más preferiblemente de 8
- 45 a 12.
- 50
- 55

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

Reacción de epoxidación

5 Según la etapa (ii) del proceso de la presente invención, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) se pasa a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc (ZnTiMWW), y la corriente de alimentación de líquido, se somete a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación. Durante la reacción de epoxidación, se forma una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

10 En general, la reacción de epoxidación continua en (ii) se puede llevar a cabo de cualquier manera apropiada. Preferiblemente, la reacción en (ii) se lleva a cabo en al menos un reactor operado continuamente tal como un reactor de tubo o un reactor de haz de tubos que preferiblemente contiene al menos una camisa de refrigeración que rodea el al menos un tubo. Si la reacción en (ii) se lleva a cabo en un reactor de este tipo que contiene al menos una camisa de refrigeración, el término "temperatura de reacción" como se usa en el presente documento se refiere a la temperatura del medio de refrigeración cuando entra en la camisa de refrigeración.

15 El catalizador que comprende zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc puede emplearse en todas las formas concebibles descritas anteriormente, incluyendo un polvo, in micropolvo, preferiblemente un polvo de aspersión, como una pieza moldeada que comprende un polvo, o como una pieza moldeada que comprende micropolvo, preferiblemente un polvo de aspersión. Preferiblemente, el catalizador que comprende la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc se emplea como una pieza de moldeado que comprende un polvo o un micropolvo, preferiblemente un polvo de aspersión, más preferiblemente como una pieza de moldeado que comprende un micropolvo, preferiblemente un polvo de aspersión. Con respecto a un micropolvo preferido, se hace referencia al micropolvo caracterizado por las respectivas formas de micropolvo 1 a 14 anteriores. Con respecto a un moldeado preferido, se hace referencia a la pieza moldeada caracterizada por las respectivas formas de moldeado 1 a 8 anteriores.

20 El catalizador usado en la etapa (ii) de la presente invención se puede disponer en el reactor de todas las maneras concebibles. Preferiblemente, el catalizador está dispuesto 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 donde en (ii), el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc está presente en el reactor como catalizador de lecho fijo.

25 Como se menciona anteriormente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) se pasa al reactor en (i) y se pasa al catalizador preferiblemente presente como lecho fijo. Durante la reacción de epoxidación, la carga del catalizador está preferiblemente en el intervalo de 0.05 a 1.25 h⁻¹, preferiblemente de 0.1 a 1 h⁻¹, más preferiblemente de 0.2 a 0.7 h⁻¹, en donde la carga del catalizador se define como el relación del caudal de masa en k/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc comprendida en el reactor de epoxidación en (ii). El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) donde al menos 90%, preferiblemente al menos 95% del lecho de catalizador en el reactor y durante al menos 90%, preferiblemente al menos 95% del tiempo de reacción total, la carga de catalizador está en los intervalos definidos anteriormente.

30 Durante la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción en el reactor se controla preferiblemente, más preferiblemente se mantiene en intervalos preferidos. Para controlar la temperatura de la mezcla de reacción, se pueden usar medios de control de temperatura internos y/o externos. El término "medio de control de temperatura interno" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a medios que están dispuestos en el reactor. El término "medios de control de temperatura externos" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a medios que están dispuestos fuera del reactor. Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de reacción se controla mediante medios de control de temperatura externos, más preferiblemente a través de un medio de transferencia de calor que se pasa preferiblemente a través de una camisa adecuada, camisa que preferiblemente rodea el reactor. En caso de que se use un reactor de haces de tubos como reactor, la camisa preferiblemente rodea todos los tubos del haz de tubos. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde durante el sometimiento de la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) a las condiciones de reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción se controla utilizando un medio de transferencia de calor, preferiblemente pasando el medio de transferencia de calor a través de una camisa del reactor de epoxidación.

Preferiblemente, durante la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de reacción está en el intervalo de 20 a 100°C, más preferiblemente de 25 a 90°C, más preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 35 a 70°C, más preferiblemente de 40 a 60°C. El término "temperatura de reacción" como se usa 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 en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación, a través del cual se pasa el medio de transferencia de calor. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde en (ii) las condiciones de epoxidación comprenden, preferiblemente, consisten en una temperatura de reacción de epoxidación en el intervalo de 20 a 100°C, preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 40 a 60°C, donde 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 en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) donde al menos 98%, preferiblemente al menos 99%, más preferiblemente al menos 99.9% de la reacción global tiempo, la temperatura de reacción está en los rangos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción global" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción durante el cual se usa un lecho de catalizador dado antes de descartarlo o someterlo a regeneración. En particular, al comienzo de una reacción de epoxidación en (ii) cuando el catalizador es reciente, es decir, al inicio de la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de reacción puede estar fuera de los intervalos mencionados anteriormente durante un corto período de tiempo. Preferiblemente, la velocidad de flujo del medio de transferencia de calor se elige de modo que la diferencia de temperatura entre su temperatura de entrada y su temperatura de salida es de como máximo 3 K, más preferiblemente como máximo 2 K, más preferiblemente como máximo 1 K.

Preferiblemente, durante la reacción de epoxidación en (ii), la presión de la reacción de epoxidación está en el intervalo de 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 la reacción de epoxidación" tal como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a la presión a la salida del reactor de epoxidación en donde se retira del efluente del reactor según (iii). Por tanto, la presente invención se refiere al proceso tal como se describió anteriormente, en el que en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden, preferiblemente consiste en una presión de la reacción de epoxidación en el intervalo de 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 usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) donde al menos 98%, preferiblemente al menos 99%, más preferiblemente al menos 99.9% de la reacción global tiempo, la temperatura de reacción está en los rangos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción global" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción durante el cual se usa un lecho de catalizador dado antes de descartarlo o someterlo a regeneración.

Preferiblemente, la reacción de epoxidación según la etapa (ii) de la presente invención se lleva a cabo a una conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante. Preferiblemente, para determinar la conversión de peróxido de hidrógeno, la velocidad de flujo molar de peróxido de hidrógeno en la corriente de efluente eliminada en (iii), referida aquí como m_{salida} , se compara con la velocidad de flujo molar de peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), referido aquí como m_{entrada} , y en donde la conversión de peróxido de hidrógeno se define como $100 \times (1 - m_{\text{salida}}/m_{\text{entrada}})$. Preferiblemente, la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor descrito anteriormente se ajusta en los intervalos preferidos mencionados anteriormente para mantener la conversión del peróxido de hidrógeno esencialmente constante en el intervalo de 80 a 100%, más preferiblemente de 90 a 100%, más preferiblemente de 95 a 100%, más preferiblemente de 99 a 100%, más preferiblemente de 99.5 a 100%, más preferiblemente de 99.9 a 100%.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una conversión de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 80 a 100%, preferiblemente de 90 a 100%, más preferiblemente de 99 a 100 %, más preferiblemente de 99.5 a 100%, más preferiblemente de 99.9 a 100%, en donde la conversión de peróxido de hidrógeno se calcula en base a la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de efluente eliminada en (iii) y la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido provista en (i). El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) donde al menos 98%, preferiblemente al menos 99%, más preferiblemente al menos 99.9% de la reacción global tiempo, la conversión de peróxido de hidrógeno está en los rangos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción global" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción durante el cual se usa un lecho de catalizador dado antes de descartarlo o someterlo a regeneración. En particular, al comienzo de una reacción de epoxidación en (ii) cuando el catalizador es reciente, es decir, al inicio de la reacción de epoxidación en (ii), la conversión del peróxido de hidrógeno puede estar fuera de los intervalos mencionados anteriormente durante un corto período de tiempo. Preferiblemente, la temperatura de reacción no se mantiene constante durante la reacción, sino que se ajusta continuamente o por etapas para permitir una conversión constante de peróxido de hidrógeno. En general, debido a una cierta desactivación del catalizador, la temperatura de la reacción aumenta continuamente o por etapas. Preferiblemente, la temperatura de la reacción aumenta continuamente o paso a paso en 1 K/d (Kelvin/día) como máximo, más preferiblemente en menos de 1 K/d.

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

5 Generalmente, el reactor usado en la etapa (ii) de la presente invención puede disponerse horizontal o verticalmente. Preferiblemente, el reactor está dispuesto verticalmente. En el reactor preferiblemente dispuesto verticalmente, la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) se puede pasar en modo de flujo ascendente o en modo de flujo descendente, prefiriéndose el modo de flujo ascendente. Preferiblemente, en comparación con la dirección del flujo de la corriente de alimentación de líquido, el medio de transferencia de calor se pasa a través de la camisa en modo de corriente paralela.

10 Generalmente, la reacción de epoxidación en (ii) se puede llevar a cabo en uno o más reactores en donde estos reactores se pueden disponer en paralelo o en serie. Preferiblemente, la reacción en (ii) se lleva a cabo en un reactor o en al menos dos reactores, preferiblemente dos reactores, que están dispuestos en serie en donde 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 el primer reactor funcione tal como se describió anteriormente, es decir, como reactor isotérmico, y el segundo reactor, es decir, el reactor corriente abajo, funcione como reactor adiabático o esencialmente adiabático. El término "reactor" como se usa aquí también abarca dos o más reactores dispuestos en paralelo en donde una corriente de alimentación pasada se divide en dos o más subflujos, cada subcorriente se pasa a un reactor y las corrientes efluentes eliminadas de los reactores se combinan para obtener la corriente efluente global. Por lo tanto, la reacción de epoxidación puede llevarse a cabo en al menos un primer reactor tal como dos o más primeros reactores, por ejemplo 2, 3, 4 primeros reactores, que están dispuestos en paralelo y que son preferiblemente reactores isotérmicos, y en al menos un segundo reactor tal como dos o más segundos reactores, por ejemplo 2, 3, 4 segundos reactores, que están dispuestos en paralelo y que son preferiblemente reactores adiabáticos o esencialmente adiabáticos.

25 Si la reacción de epoxidación según (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie, se prefiere que en el primer reactor que sea preferiblemente un reactor isotérmico, la conversión de peróxido de hidrógeno se mantenga esencialmente constante en un intervalo de 80 a 99 %, preferiblemente de 85 a 98%, más preferiblemente de 90 a 97%, y en el segundo reactor que está diseñado preferiblemente como reactor adiabático o esencialmente adiabático, la conversión total de peróxido de hidrógeno, es decir, la conversión de peróxido de hidrógeno teniendo en cuenta la conversión en el primer y el segundo reactor, se lleva a un valor de más del 99%, preferiblemente al menos el 99.5%, más preferiblemente al menos el 99.9%.

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

35 (i) proporcionar una corriente de alimentación de líquido que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, y opcionalmente propano;

(ii-1) hacer pasar la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una corriente que sale del reactor de epoxidación, comprendiendo dicha corriente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propano, opcionalmente propeno y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, en el que el reactor de epoxidación se hace funcionar preferiblemente como reactor isoterma;

45 (ii-2) hacer pasar la corriente que sale de la reacción de epoxidación según (ii-1), preferiblemente tras mezclar con propeno opcionalmente mezclado con propano, a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una corriente que sale del reactor de epoxidación, comprendiendo dicha corriente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano; en el que el reactor de epoxidación se hace funcionar preferiblemente como un reactor adiabático o esencialmente adiabático;

(iii) eliminar la corriente obtenida en (ii-2) como corriente de efluente, comprendiendo la corriente de efluente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano;

55 en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4.

Para este caso donde la reacción según (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie sin tratamiento intermedio, los dos reactores dispuestos en serie pueden diseñarse como un reactor que comprende dos zonas de reacción, donde la primera zona de reacción de acuerdo con (ii-1) se diseña preferiblemente como una zona de

reacción isotérmica y la segunda zona de reacción corriente abajo de acuerdo con (ii-2) se diseña preferiblemente como una zona de reacción adiabática o esencialmente adiabática.

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

5 (i) proporcionar una corriente de alimentación de líquido que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, y opcionalmente propano;

(ii-1) hacer pasar la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una corriente que sale del reactor de epoxidación, comprendiendo dicha corriente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propano, opcionalmente propeno y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, en el que el reactor de epoxidación se hace funcionar preferiblemente como reactor isotérmico;

10 (ii-2) separar óxido de propileno de la corriente obtenida a partir de (ii-1), obteniendo una corriente que se enriquece en óxido de propileno y se empobrece en peróxido de hidrógeno, y una corriente que se empobrece en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar, acetonitrilo y agua;

(ii-3) hacer pasar la corriente que se empobrece en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar, acetonitrilo y agua, preferiblemente tras mezclar con propeno opcionalmente mezclado con propano, a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una corriente que sale del reactor de epoxidación, comprendiendo dicha corriente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano; en el que el reactor de epoxidación se hace funcionar preferiblemente como un reactor adiabático o esencialmente adiabático;

20 (ii-4) combinar preferiblemente la corriente que se enriquece en óxido de propileno y se empobrece en peróxido de hidrógeno obtenida 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 de efluente, comprendiendo la corriente de efluente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno y opcionalmente propano;

25 en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4.

De acuerdo con este proceso en donde en el tratamiento intermedio en (ii-2), el óxido de propileno se separa de la corriente obtenida a partir de (ii-1), la separación se lleva a cabo preferiblemente mediante destilación. Preferiblemente, la corriente que sale del reactor de epoxidación según (ii-1), comprendiendo dicha corriente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propano, opcionalmente propeno y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, se somete a una fase de liberación de presión adecuada y se pasa a la destilación preferida según (ii-2). Opcionalmente, las fases líquida y gaseosa posiblemente formadas se separan adecuadamente y se pasan a diferentes bandejas de la torre de destilación empleada de acuerdo con (ii-2). Alternativamente, la corriente de efluente puede someterse a dicha liberación de presión directamente en la columna de destilación empleada de acuerdo con (ii-2). Preferiblemente, la destilación según (ii-2) se lleva a cabo de modo que como máximo 10% del óxido de propileno comprendido en la corriente obtenida de (ii-1) esté comprendido en la corriente superior, y al menos 95%, preferiblemente al menos el 98% del peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente obtenida a partir de (ii-1) está comprendido en la corriente de fondo. La corriente de fondo se pasa preferiblemente según (ii-3) al reactor de epoxidación corriente abajo donde, preferiblemente después de mezclar propeno, la conversión total de peróxido de hidrógeno se lleva a un valor de más del 99%, preferiblemente al menos 99.5%, más preferiblemente al menos 99.9%. Con el fin de lograr la conversión de peróxido de hidrógeno deseada, es posible ajustar adecuadamente la temperatura de la corriente a alimentar al reactor de epoxidación corriente abajo que es preferiblemente un reactor adiabático o esencialmente adiabático.

30 Etapa (iii)

Preferiblemente, la corriente de efluente eliminada en (iii) comprende

el óxido de propileno en una cantidad de desde el 5 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 8 hasta el 18% en peso, más preferiblemente del 10 al 14% en peso basándose en el peso total de la corriente de efluente;

35 el acetonitrilo en una cantidad de desde el 60 hasta el 75% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 65% en peso, basándose en el peso total de la corriente de efluente;

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

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

10 potasio con una relación molar de potasio comprendida en la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en relación con peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$; opcionalmente el propano, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de desde el 95 hasta el 100%, preferiblemente desde el 98 hasta el 100%, más preferiblemente desde el 99 hasta el 100% de la cantidad contenida en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i).

Preferiblemente, al menos 95% en peso, preferiblemente de 95 a 100% en peso, más preferiblemente de 98 a 100% en peso de la corriente de efluente eliminada en (iii) consiste en óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

15 Además de los principales componentes descritos anteriormente, la corriente de efluente eliminada en (iii) puede contener al menos un subproducto o producto secundario adicional de la reacción de epoxidación o al menos compuesto que se forma en etapas de tratamiento adicionales y que es reciclado en la reacción de epoxidación en el curso de la reacción continua. Tal subproducto o producto secundario puede incluir, por ejemplo, oxígeno, o al menos un propilenglicol. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde
20 la corriente efluente eliminada en (iii) contiene oxígeno molecular, preferiblemente con una relación molar del oxígeno molecular comprendido en la corriente de efluente eliminada en (iii) con relación al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) en el intervalo de 0.05:100 a 2.5:100, preferiblemente de 0.1:100 a 2.25:100, más preferiblemente de 0.15:100 a 42:100.

25 De acuerdo con la presente invención, la corriente de efluente eliminada de acuerdo con (iii) puede contener al menos un componente B en donde el punto de ebullición normal de al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal de acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) del al menos un componente B es mayor que cero. Con respecto a la determinación del coeficiente de partición octanol-agua, se hace referencia al Ejemplo de Referencia 5 más adelante. Típicamente, el al menos un componente B contenido en la corriente de efluente eliminada de acuerdo con (iii) es un subproducto y/o un producto
30 secundario obtenido durante la reacción de epoxidación en (ii), y/o es un compuesto que es formado durante al menos una de las etapas de elaboración que se realiza preferentemente corriente abajo de la etapa (ii) y que se acumula si ciertas corrientes de proceso del proceso integrado preferido se reciclan en (i), y/o están contenidas como impurezas en al menos uno de los materiales de partida empleados en (i) tales como una impureza en el acetonitrilo o una impureza en el peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, el al menos un componente B es propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 3-metilbutanonitrilo, n-pentanonitrilo, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-
35 butanona, 2-pentanona, 2-hexanona, 4-metilo-2-heptanona, 2, 6-dimetil-4-heptanol, 4, 6-dimetil-2-heptanol, 2, 6-dimetil-4-heptanona, 4, 6-dimetil-2-heptanona, 2, 6-dimetilo-4, 6-heptandiol, 2, 4-dimetiloxazolona, 2, 5-dimetiloxazolona, cis-2, 4-dimetil-1, 3-dioxolano, trans-2, 4-dimetil-1, 3-dioxolano, en al menos una impureza contenida en la corriente de peróxido de hidrógeno empleada en (i), o una combinación de dos o más de estos
40 compuestos. Preferiblemente, la al 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 nonílico tal como diisobutilcarbinol, un éster de alquilociclohexanol tal como 2-metil-ciclohexilacetato, una N, N-dialquilcarbonamida tal como N, N-dibutilpropionamida, una N-alquil-N-arilcarbonamida tal como N-etil-N-fenilbenzamida, un N, N-dialquilcarbamatato tal como 2-etilhexil-N-butilcarbamatato, una tetraalquilurea como tetra-n-butilurea, un derivado de urea cíclica tal como 1, 3-dihexiltetrahidro-2(1H)-pirimidona, una fenilalquilurea tal como N, N-dibutil-N'-metil-N'-
45 fenilurea, una N-alquil-2-pirrolidona tal como octilpirrolidona, una N-alquil caprolactama tal como n-octilcaprolactama, o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde la corriente de efluente eliminada en (iii) comprende:

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

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

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

opcionalmente, el propeno con una relación molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación en el intervalo de 0.005:1 a 0.7:1, preferiblemente de 0.25:1 a 0.45:1; potasio con una relación molar de potasio comprendida en la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo en

relación con peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación en el intervalo de $25 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $100 \times 10^{-6}:1$ a $150 \times 10^{-6}:1$;

5 opcionalmente el propano, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 95 a 100%, preferiblemente de 98 a 100%, más preferiblemente de 99 a 100% de la cantidad contenida en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) ;

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

10 Preferiblemente, al menos 95% en peso, preferiblemente de 95 a 100% en peso, más preferiblemente de 98 a 100% en peso de la corriente de efluente eliminada en (iii) consiste en óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, al menos un componente B, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano.

15 Según la presente invención, se encontró que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo disuelta en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) y que tiene una relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, en la que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene preferiblemente la siguiente fórmula $K_{nx}H_{2+n}(1-x)P_nO_{3n+1}$ en la que n es un número entero en el intervalo de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 5, más preferiblemente desde 1 hasta 3, más preferiblemente 1, y en la que x está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, preferiblemente desde 0.7 hasta 1.3, más preferiblemente desde 0.8 hasta 1.2, más preferiblemente desde 0.9 hasta 1.05, más preferiblemente desde 0.95 hasta 1.05, permite una excelente selectividad de óxido de propileno de la reacción de epoxidación en (ii) que es normalmente de al menos el 90%, preferiblemente al menos el 93%. Más preferiblemente, la selectividad del óxido de propileno de la reacción 10 de epoxidación en (ii) es al menos el 95%, más preferiblemente al menos el 96%, más preferiblemente al menos el 97%, tal como desde el 94 al 98%, en donde la selectividad del óxido de propileno se define como la cantidad molar de óxido de propileno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii) con relación a la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i). Sorprendentemente, se encontró que estas selectividades de óxido de propileno preferidas, por ejemplo selectividades de óxido de propileno en el intervalo de desde el 97% hasta el 98%, preferiblemente desde el 97.1 hasta el 98%, puede obtenerse incluso tras un tiempo de funcionamiento muy largo de al menos 2500 h, preferiblemente al menos 2700 h, más preferiblemente al menos 2900 con una concentración comparativamente baja de potasio en la corriente de alimentación de líquido, estando preferiblemente dicha concentración de potasio, definida como relación molar de potasio en relación con peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i), en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$. Estas altas selectividades se obtienen basándose en una conversión de peróxido de hidrógeno muy alta de desde el 85 hasta el 100%, preferiblemente desde el 90 hasta el 100% tal como desde el 95 hasta el 100%.

35 Aún adicionalmente, se encontró que para tiempos extremadamente largos en la corriente de más de 2500 horas, preferiblemente más de 2700 horas, más preferiblemente más de 2900 horas, el catalizador no se somete esencialmente a desactivación. Además de las características descritas anteriormente con respecto a las selectividades de óxido de propileno y las conversiones de peróxido de hidrógeno, estos tiempos extremadamente largos en la corriente representan una característica del proceso muy importante en vista de un proceso económica y ecológicamente deseable a escala industrial para la epoxidación de propeno.

Etapas corriente abajo adicionales

45 A partir de la corriente efluente eliminada de acuerdo con (iii), el óxido de propileno puede separarse de acuerdo con cualquier método concebible. Preferiblemente, la corriente de efluente eliminada en (iii) comprende propeno y opcionalmente propano, y el proceso de la presente invención, además de las etapas (i), (ii) y (iii), comprende además

50 (iv) separar propeno, opcionalmente junto con propano y oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en la corriente efluente, de la corriente efluente, obteniendo una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo y agua, en donde preferiblemente al menos 99% en peso de S01 consisten en acetonitrilo, agua y óxido de propileno; en donde para la separación, preferiblemente se usa una unidad de fraccionamiento, donde 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 donde S01 se obtiene preferiblemente como corrientes de fondos;

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

55 Preferiblemente, antes de (iv), la corriente de 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 líquida y gaseosa posiblemente formadas se separan adecuadamente y se pasan a diferentes bandejas de la torre de destilación empleada de acuerdo con (iv) si la separación según (iv) se realiza por destilación. Alternativamente, la corriente de efluente

puede someterse a dicha liberación de presión directamente en la columna de destilación empleada de acuerdo con (iv) ; en este caso, no sería necesario ningún aparato de liberación de presión corriente abajo de la etapa de epoxidación y aguas arriba de la etapa de separación de acuerdo con (iv). Opcionalmente, la temperatura de la corriente de efluente puede ajustarse adecuadamente antes de (iv), preferiblemente después de la etapa de liberación de presión.

5

Preferiblemente, en (v), se obtiene una corriente adicional S02, preferiblemente como corriente de fondo, que está enriquecida en acetonitrilo y agua. Preferiblemente, al menos 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo y agua, en donde más preferiblemente, la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua en la corriente S02 es mayor que 1:1. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende:

- 10 (v) separar óxido de propileno de S01, obtener una corriente superior que comprende óxido de propileno y empobrecerla de acetonitrilo y agua, y obtener una corriente S02, preferiblemente como corriente de fondo, enriquecida en acetonitrilo y agua, en donde al menos 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo y agua, y en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1.

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

- 15 (iv) separar propeno, opcionalmente junto con propano y oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en la corriente efluente, de la corriente efluente, obteniendo una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y opcionalmente al menos un componente B, en donde preferiblemente al menos 99% en peso de S01 consisten en acetonitrilo, agua, preferiblemente el al menos un componente B y óxido de propileno; en donde para la separación, preferiblemente se usa una unidad de fraccionamiento, donde 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 donde S01 se obtiene preferiblemente como corrientes de fondos;
- 20

- (v) separar óxido de propileno de S01, obtener una corriente superior que comprende óxido de propileno y empobrecerla de acetonitrilo y agua, y obtener una corriente S02, preferiblemente como corriente de fondo, enriquecida en acetonitrilo, agua y opcionalmente el al menos un componente B, en donde preferiblemente al menos 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo, agua y preferiblemente el al menos un componente B, en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1.
- 25

Con respecto a la etapa (iv), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de modo que al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de S01 consisten en acetonitrilo, agua, preferiblemente el al menos un componente B y óxido de propileno. Preferiblemente, se emplea una unidad de fraccionamiento para la separación en (iv). Más preferiblemente, la separación en (iv) se lleva a cabo en al menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Desde esta torre de destilación, S01 se obtiene preferiblemente como corriente de fondo. Preferiblemente, esta torre de destilación tiene de 10 a 30, más preferiblemente de 15 a 25 bandejas teóricas. La torre de destilación funciona preferiblemente a una presión superior de 0.5 a 1.2 bar, más preferiblemente de 0.7 a 1.1 bar. Con el fin de facilitar dicha tarea de separación, se descubrió que es ventajoso añadir acetonitrilo líquido o una mezcla líquida de acetonitrilo con agua a la parte superior de la columna. Se cree 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 usa una porción de la corriente inferior de la torre de destilación preferiblemente empleada en la etapa (v). También es concebible que la corriente TL2 descrita a continuación o una parte de la misma se use como agente de arrastre. La cantidad de TL2 no será suficiente y se agregará otra secuencia. Preferiblemente, la relación en peso de la cantidad de acetonitrilo alimentado como reflujo externo a la parte superior de la torre de destilación con relación al peso de la corriente efluente eliminada en (iii) alimentada a la torre de destilación y a separar en la torre de destilación está en el intervalo de 1:1 a 4:1 preferiblemente de 1.5:1 a 3:1. La temperatura del reflujo externo generalmente está en el intervalo de 2 a 20°C, preferiblemente en el intervalo de 5 a 15°C. De acuerdo con la presente invención, preferiblemente al menos 85% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen, más preferiblemente al menos 93% en volumen de la corriente superior de la columna de destilación de acuerdo con (iv) consisten en propeno, oxígeno, y opcionalmente propano. Dependiendo de su contenido de oxígeno, esta corriente superior se puede pasar a una etapa de tratamiento adicional adecuada en donde el contenido de oxígeno se disminuye adecuadamente para permitir, por ejemplo, reciclar la corriente empobrecida en oxígeno para reciclar a 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 parte de la corriente P que se describe a continuación. Si se reduce el contenido de oxígeno de dicha corriente superior, se prefiere reducir el oxígeno por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Por ejemplo, es posible usar catalizadores que comprenden cobre en forma elemental y/u oxidada sobre un soporte, en donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador completo y calculado como CuO. Tales catalizadores pueden prepararse, por ejemplo, de acuerdo con el ejemplo del documento EP 0 427 062 A2, catalizador 2, página 4, líneas 41 a 50 (correspondiente a US 5, 194, 675). Para reducir el contenido de oxígeno, también son concebibles otros métodos adecuados. Opcionalmente, dicha corriente superior, antes de ser sometida a hidrogenación, puede comprimirse y condensarse parcialmente en donde se obtiene una corriente de líquido que consiste esencialmente en propeno y opcionalmente propano y acetonitrilo y que contiene cantidades menores de agua. La porción no

30

35

40

45

50

55

60

condensada consiste esencialmente en propeno y opcionalmente propano y oxígeno y contiene una cantidad menor de agua en donde, en comparación con la corriente básica, el contenido de oxígeno se incrementa estando todavía en un rango tal que la mezcla no es inflamable. Esta corriente enriquecida en oxígeno se somete luego a hidrogenación.

- 5 Con respecto a la etapa (v), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de modo que preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de S02 consisten en acetonitrilo, agua y opcionalmente al menos un componente B. Más preferiblemente, la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua en S02 es mayor que 1:1, preferiblemente en el intervalo de 2:1 a 10:1, más preferiblemente de 2.5:1 a 5:1. Preferiblemente, se emplea una unidad de fraccionamiento para la separación en (v). Preferiblemente, se emplea una unidad de fraccionamiento para la separación en (v). Más preferiblemente, la separación en (v) se lleva a cabo en al menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Preferiblemente, esta torre tiene de 50 a 80, más preferiblemente de 60 a 70 bandejas teóricas. La torre de destilación se hace funcionar preferiblemente a una presión superior de 0.2 a 2 bar, más preferiblemente de 0.4 a 1 bar. Opcionalmente, se puede añadir al menos un disolvente polar adecuado o una mezcla de dos o más disolventes polares, preferiblemente agua, en la parte superior de la columna como agente de extracción.

Según una realización del proceso de la presente invención, la separación según la etapa (v) puede llevarse a cabo

- introduciendo S01 en una columna de destilación extractiva;
- introduciendo adicionalmente un disolvente de extracción polar o una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, en dicha columna de destilación extractiva;
- destilar sobrecarga de óxido de propileno desde dicha columna de destilación extractiva como corriente superior, en donde la corriente superior comprende sólo cantidades menores de acetonitrilo tales como 500 ppm o menos;
- comprimir dicha sobrecarga obtenida de la corriente superior en la etapa previa por medio de al menos un compresor para dar un vapor comprimido;
- condensar el vapor comprendido obtenido en la etapa previa y devolver al menos parte del calor de la condensación a al menos un rehedidor empleado en la columna de destilación extractiva.

- De esta torre de destilación de acuerdo con (v), se obtiene una corriente superior que contiene preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de óxido de propileno. Además de esta torre de destilación, S02 se obtiene preferiblemente como una corriente inferior que preferiblemente contiene 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, y más preferiblemente 60 ppm en peso como máximo de óxido de propileno, con base en el peso de S02. Dependiendo de los requisitos sobre la calidad del óxido de propileno, es concebible usar 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 al menos una etapa de destilación adicional.

- 35 Desde la torre de destilación según (v) u opcionalmente desde la etapa de destilación adicional, se obtiene una corriente de óxido de propileno en donde preferiblemente al menos 99.990% en peso, más preferiblemente al menos 99.995% en peso, más preferiblemente al menos 99.999% en peso de dicha corriente consiste en óxido de propileno.

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

- 45 Generalmente, la corriente S02 como se describió anteriormente se puede usar como corriente de reciclaje de acetonitrilo que se puede usar para proporcionar la corriente de alimentación de líquido en (i). Además, es posible que la corriente S02 se someta a etapas de tratamiento adicionales antes de que se use como corriente de reciclaje de acetonitrilo que se usa para proporcionar la corriente de alimentación de líquido en (i). Preferiblemente, la corriente S02 se somete a las etapas de tratamiento adicionales descritas más adelante aquí en las realizaciones 1 a 13.

Antes de la etapa (vi) tal como se describe a continuación, es concebible

- 50 (v-01) 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 fondo, en donde la corriente hidrogenada obtenida de (v-01) o la corriente de fondo obtenida de (v-02) se somete a tratamiento adicional como la corriente S1. Si los pasos (v-01) y/o (v-02) se llevan a cabo, se prefiere

- (v-01) someter la corriente S02 obtenida a partir de (v) a una etapa de hidrogenación catalítica, el catalizador es preferiblemente 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 carbón activado; dicha hidrogenación se realiza preferiblemente a una presión durante la hidrogenación en el intervalo de 1 a 100 bar (abs), preferiblemente de 1 a 10 bar (abs), y una temperatura durante la hidrogenación en el intervalo de 0 a 180°C, preferiblemente de 25 a 120°C, más preferiblemente de 65 a 85°C; y
- 5 (v-02) someter la corriente obtenida desde (v) o desde (v-01) a una etapa de destilación, preferiblemente llevada a cabo en una columna de destilación operada a una presión superior de 0.7 a 2 bar, más preferiblemente de 1.1 a 2 bar.
- 10 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 de líquido proporcionada en (i) comprende el al menos un componente B, las fases de tratamiento final adicionales se llevan a cabo mediante un procedimiento cuyas condiciones y etapas preferidas se definen mediante las siguientes realizaciones 1 a 13 y las combinaciones respectivas de realizaciones que resultan de las dependencias tal como se indica:
- 15
1. (vi) dividir S1 en dos corrientes S2 y S3, en el que el peso total de S3 en relación con el peso total de S1 está en el intervalo de desde el 0.01 hasta el 25%;
- (vii) someter S3 a un fraccionamiento vapor-líquido en una unidad de fraccionamiento, obtener una corriente de fracción de vapor S4 que se empobrece en el al menos un componente B, y obtener una corriente de fondos líquida S4b que se empobrece en acetonitrilo;
- 20
- (viii) reciclar al menos una porción de S4, opcionalmente tras el tratamiento final, a (i).
2. El proceso de la realización 1, en donde en (vi), el peso total de S3 con relación al peso total de S1 está en el intervalo de 0.05 a 20%, preferiblemente de 0.1 a 15%, más preferiblemente de 0.2 a 10%, más preferiblemente de 0.5 a 5%.
- 25
3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde del 90 al 99.9% en peso, preferiblemente del 95 al 99.8% en peso, más preferiblemente del 99 al 99.7% en peso de S1 consiste en acetonitrilo y agua y en donde preferiblemente de 0.01 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.015 a 3% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 2% en peso de S1 consisten en al menos un componente B.
- 30
4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en (vii), el fraccionamiento de vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de manera que desde 10 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 25% en peso del líquido la corriente de fondo S4b consiste en acetonitrilo y de 0.1 a 10% en peso, preferiblemente de 0.25 a 5% en peso de la corriente de fondo líquida S4b consiste en al menos un componente B adicional.
- 35
5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (vii), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento a una presión absoluta en el intervalo de 0.1 a 10 bar, preferiblemente de 0.5 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 2 bar.
6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en (vii), el número de bandejas teóricas de la unidad de fraccionamiento está en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 25, más preferiblemente de 3 a 10.
- 40
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde se usa una fracción de S4 después de la condensación como reflujo, estando la relación de reflujo preferiblemente en el rango de 0.01:1 a 10:1, más preferiblemente de 0.1:1 a 5:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 2:1.
8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde la unidad de fraccionamiento funciona sin reflujo y S3 se alimenta a la parte superior de la unidad de fraccionamiento.
- 45
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde de 95 a 99.99% en peso, preferiblemente de 97 a 99.9% en peso, más preferiblemente de 98 a 99.9% en peso de S4 consiste en acetonitrilo y agua, y en donde preferiblemente de 0.0001 a 0.2% en peso, más preferiblemente de 0.001 a 0.15% en peso, más preferiblemente de 0.005 a 0.1% en peso de S4 consiste en al menos un componente B.
- 50
10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde (viii) comprende reciclar al menos una porción de S4, opcionalmente después del tratamiento, hasta (i), y reciclar al menos una porción de S2, opcionalmente después de la elaboración, a la etapa (i).

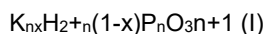
De acuerdo con la presente invención, la corriente de efluente eliminada de acuerdo con (iii) comprende al menos una porción de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo comprendida en la corriente de alimentación provista en (i). Preferiblemente, el óxido de propileno se separa de la corriente de efluente en una o más etapas adecuadas descritas anteriormente. Además, preferiblemente, la corriente así obtenida de óxido de propileno así obtenida se somete a una o más etapas adicionales a partir de las cuales se obtiene preferiblemente una corriente de reciclaje de acetonitrilo que se retroalimenta a la reacción de epoxidación. Un método de reciclaje preferido que comprende una etapa (viii) se describe anteriormente. Preferiblemente, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo comprendida en la corriente de efluente según (iii) y preferiblemente comprendida en la corriente S4, más preferiblemente en las corrientes S4 y S2, se separa adecuadamente de la (s) corriente (s) de reciclaje durante el tratamiento de S2 y/o S4. Más preferiblemente, al menos 99%, preferiblemente al menos 99.9%, más preferiblemente al menos 99.99% de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo comprendida en S4, preferiblemente comprendida en las corrientes S4 y S2, se separan de las corrientes de reciclaje durante tratamiento de S2 y/o S4. Por lo tanto, se prefiere especialmente que una acumulación de la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo causada por una reutilización de las corrientes de reciclaje en (i) se evite esencialmente por completo.

El sistema catalítico

Según la presente invención, se encontró que la combinación específica de una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en la que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4 que se emplea como aditivo conduce a características inesperadas y superiores de la reacción de epoxidación en donde se prepara óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente con peróxido de hidrógeno como agente de epoxidación, y preferiblemente en presencia de acetonitrilo como disolvente. Por tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y que comprende al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio, la relación molar de potasio en relación a fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales de potasio en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales de potasio. El término "sistema catalítico" tal como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al sistema compuesto por un catalizador que comprende zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, sistema catalítico que se realiza cuando la alimentación de líquido proporcionada en (i) se pone en contacto con el catalizador en (ii). Este sistema catalítico se caracteriza por las siguientes realizaciones y combinaciones de realizaciones que resultan de las dependencias tal como se indica:

1. Un sistema catalítico que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y que comprende al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la sal de potasio del al menos un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio, la relación molar de potasio en relación a fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales de potasio en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales de potasio.

2. El sistema catalítico de la realización 1, en el que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente fórmula (I)



en la que n es un número entero en el intervalo de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 5, más preferiblemente desde 1 hasta 3, y en la que x está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, preferiblemente desde 0.7 hasta 1.3, más preferiblemente desde 0.8 hasta 1.2, en la que n es preferiblemente 1 y en la que x está preferiblemente en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05; y en la que la fórmula (I) define la suma de todas las sales de potasio disueltas en la corriente de alimentación de líquido.

3. El sistema catalítico de la realización 1 o 2, en el que la zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc que está comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2% en peso, basándose en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2 % en peso, basándose en el peso total de la zeolita de titanio of estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc.

4. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en la que el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc es un catalizador de lecho fijo.

5. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc está en forma de un moldeado, estando

caracterizado el moldeado por las siguientes realizaciones y combinación de realizaciones que resultan de las dependencias tal como se indica:

5.1 Un moldeado, que comprende un material zeolítico exento de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho moldeado preferiblemente un micropolvo que comprende con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material microporoso zeolítico exento de aluminio de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho moldeado más preferiblemente el micropolvo según cualquiera de las realizaciones de micropolvo 1 a 14 como se describió anteriormente, comprendiendo además el moldeado al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

5.2 El moldeado de la realización 5.1, que comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de 4 a 40 nm, preferiblemente de 20 a 30 nm, según se determina mediante porosimetría de Hg según DIN 66133.

5.3 El moldeado de la realización 5.1 o 5.2, que tiene una cristalinidad, según se determina por análisis de XRD, de al menos (55 +/- 10) %, preferiblemente en el intervalo de (55 a 75) +/- 10) %. Se entiende que la cristalinidad se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.7 de la presente invención.

5.4 El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 5.3, que comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad de 30 a 20% en peso, constituyendo el micropolvo junto con la aglutinante de sílice al menos 99% en peso del moldeado, donde el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo 6%, preferiblemente como máximo 3%, según se determina de acuerdo con ²⁹Si MAS RMN. Se entiende que la concentración de los grupos silanol se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.2 de la presente invención.

5.5 El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 5.4, que es un filamento que tiene una sección transversal circular y un diámetro en el intervalo de 1.5 a 1.7 mm y que tiene una resistencia al aplastamiento de al menos 5 N, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 N, determinándose la resistencia al aplastamiento mediante la máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de Referencia 4.3 de la presente invención.

5.6 El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 5.5, comprendiendo el espectro de ²⁹Si-RMN de dicho moldeado seis picos en la siguiente posición

pico 1 a -98 +/- x ppm,

pico 2 a -104 +/- x ppm,

pico 3 a -110 +/- x ppm,

pico 4 a -113 +/- x ppm,

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,

en donde Q que se define como

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

es como máximo 2.5, preferiblemente como máximo 1.6, preferiblemente como máximo 1.4, siendo [a₁+a₂] la suma de las áreas de pico 1 y 2, y siendo [a₄ + a₅ + a₆] la suma de las áreas de pico de los picos 4, 5 y 6, y siendo a₃ el área de pico del pico 3. Se entiende que estas características de ²⁹Si-RMN se determinan de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.4 de la presente invención. 5.7 El moldeado de cualquiera de las realizaciones 5.1 a 5.6, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8% en peso, preferiblemente de 4 a 7% en peso. Se entiende que la absorción de agua se determina de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 4.5 de la presente invención. 5.8 El moldeado de cualquiera de las realizaciones 5.1 a 5.7, comprendiendo el espectro infrarrojo de dicho moldeado una banda en la región de (3700-3750) +/- 20 cm⁻¹ y una banda en la región de (3670-3690) +/- 20 cm⁻¹, en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700-3750) +/- 20 cm⁻¹ en relación con la banda en la región de (3670-3690) +/- 20 cm⁻¹ es como máximo 1.5, preferiblemente como máximo 1.4.

6. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 5 para la epoxidación de propeno.

7. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que puede obtenerse o se obtiene

- (i') proporcionando una corriente de alimentación de líquido que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, opcionalmente propano y la al menos una sal de potasio preferiblemente disuelta de un oxiácido de fósforo, en el que la relación molar de potasio comprendida en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en relación con peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación de líquido está preferiblemente en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$, y en el que la razón en peso de agua en relación con acetonitrilo en la alimentación de líquido es preferiblemente de como máximo 1:4, más preferiblemente en el intervalo de desde 1:50 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4.1, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2;
- (ii) hacer pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, en el que en (ii'), la corriente de alimentación líquida se somete preferiblemente a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno and opcionalmente propano.
8. El sistema catalítico de la realización 7, en la que la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i') contiene potasio con una relación molar de potasio en relación con peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación de líquido que está en el intervalo de desde $25 \times 10^{-6}:1$ hasta $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente desde $50 \times 10^{-6}:1$ hasta $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente desde $100 \times 10^{-6}:1$ hasta $150 \times 10^{-6}:1$.
9. El sistema catalítico de la realización 7 u 8, en donde la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) contiene amonio NH_4^+ en una cantidad de como máximo 2 ppm en peso, preferiblemente como máximo 1 ppm en peso.
10. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 9, en donde la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) contiene sodio en una relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de $1 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.
11. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 10, en donde la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor en (ii) tiene una temperatura en el intervalo de 0 a 60°C , preferiblemente de 25 a 50°C , y a una presión en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 25 bar.
12. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 11, en el que en (ii'), la temperatura de la mezcla de reacción se controla usando un medio de transferencia de calor, preferiblemente haciendo pasar el medio de transferencia de calor a través de una camisa del reactor de epoxidación.
13. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 12, en donde en (ii) las condiciones de epoxidación comprenden, preferiblemente, consisten en una temperatura de reacción de epoxidación en el intervalo de 20 a 100°C , preferiblemente de 30 a 80°C , más preferiblemente de 40 a 60°C , donde 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 en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación.
14. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 13, en donde en (ii'), las condiciones de epoxidación comprenden una presión de la reacción de epoxidación en el intervalo de desde 14 hasta 100 bar, preferiblemente desde 15 hasta 32 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 25 bar, en donde la presión de la reacción de epoxidación se define como la presión a la salida del reactor de epoxidación.
15. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 14, en donde en (ii'), la mezcla de reacción es líquida en las condiciones de epoxidación, consistiendo preferiblemente mezcla de reacción en una única fase líquida en las condiciones de epoxidación.
16. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 7 a 15, que tiene una tasa de desactivación de como máximo 0.010 K/d, preferiblemente como máximo 0.009 K/d, más preferiblemente como máximo 0.008 K/d en un tiempo de funcionamiento de 500 h, preferiblemente de como máximo 0.007 K/d, preferiblemente como máximo 0.006 K/d, más preferiblemente como máximo 0.005 K/d en un tiempo de funcionamiento de 1000 h, más preferiblemente de como máximo 0.005 K/d, preferiblemente como máximo 0.004 K/d, más preferiblemente como máximo 0.003 K/d en un tiempo de funcionamiento de 2000 h, más preferiblemente como máximo 0.003 K/d, más preferiblemente como máximo 0.002 K/d en un tiempo de funcionamiento de 2979 h.
- La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de referencia, ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1: Configuración de la reacción de epoxidación

- 5 Un reactor tubular dispuesto verticalmente (longitud: 1.4 m, diámetro interno: 7 mm) equipado con una camisa para la termostatación se cargó con 15 g del catalizador respectivo en forma de hilos con un diámetro de 1.5 mm tal como se describe en el ejemplo de referencia 2 y ejemplo de referencia 3 a continuación. El volumen restante del reactor se llenó con material inerte (esferas de esteatita, 2 mm de diámetro) hasta una altura de aproximadamente 5 cm en el extremo inferior del reactor y el resto en el extremo superior del reactor.
- 10 El reactor se termostató haciendo pasar una mezcla de agua y etilenglicol como medio de transferencia de calor a través de la camisa. El medio de transferencia de calor se alimentó en el extremo inferior de la camisa, fluyendo en modo de corriente paralela con relación a la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor. La temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa se definió como la temperatura de reacción, también denominada T_r . La velocidad de flujo del medio de transferencia de calor se ajustó adecuadamente de modo que la diferencia entre su temperatura en la entrada de la camisa y su temperatura a la salida de la camisa era como máximo de 1 K.
- 15 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}.
- 20 Se combinó la corriente de alimentación del reactor a partir de tres corrientes de alimentación separadas que se midieron usando bombas de medición separadas:
- La primera corriente consistía en una mezcla de acetonitrilo (Asahi Kasei, calidad química, contenido en acetonitrilo al menos el 99.9% en peso, contenido en agua menor de 500 ppm en peso) con agua. La relación en peso de agua en relación con acetonitrilo se eligió tal como se indica en la tabla 1 en los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación. Esta primera corriente se empleó con un caudal de 68 g/h.
- 25 La segunda corriente consistía en propeno de calidad de polímero licuado, que tenía un contenido de propano del 99.5% en peso. Esta segunda corriente se empleó con un caudal de 10.8 g/h.
- 30 La tercera corriente consistía en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una concentración de peróxido de hidrógeno de 40% en peso. Esta tercera corriente se empleó con un caudal de 16.8 g/h. Se disolvieron diferentes aditivos de oxiácido tal como se indica en la tabla 1 en los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación en la corriente de peróxido de hidrógeno en cantidades también mostradas a continuación en la tabla 1.
- 35 Las tres corrientes de alimentación se mezclaron previamente antes de alimentar la alimentación mixta a temperatura ambiente hasta el fondo del reactor tubular como corriente de alimentación de líquido. Bajo las condiciones, la corriente de alimentación de líquido consistía en una sola fase líquida.
- 40 Los experimentos se realizaron de una manera continua. Al comienzo del experimento ($t = 0$, definido como el punto en el tiempo en donde se arrancó la bomba dosificadora de peróxido de hidrógeno), la temperatura de reacción se estableció en un valor en el rango de 30 a 45°C como se muestra en los ejemplos. Con un catalizador nuevo, esto dio como resultado una conversión inicial del 100% de peróxido de hidrógeno. Después de un cierto período de tiempo, en general dentro de las 100 horas en curso, la conversión de peróxido de hidrógeno comenzó a disminuir.
- 45 Luego se ajustó la temperatura, en general de una a dos veces al día, para mantener la conversión de peróxido de hidrógeno en un rango de 85 a 96%. La rata 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 dividiendo la diferencia entre la temperatura del medio de enfriamiento al final del período de tiempo indicado y la temperatura de inicio y dividiéndola por el número total de horas en el flujo.
- 50 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 hidroperoxiopropanoles y el oxígeno, se analizaron en dos cromatógrafos de gases separados. El contenido de peróxido de hidrógeno se determinó colorimétricamente usando el método de sulfato de titanilo. El contenido de hidroperoxiopropanoles, una mezcla de 1-hidroperoxiopropanol-2 y 2-hidroperoxiopropanol-1, se determinó midiendo yodométricamente el contenido total de peróxido y luego restando el contenido de peróxido de hidrógeno.
- 55 La selectividad para el óxido de propileno (S) 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 dividida por los moles de peróxido de hidrógeno en la alimentación. La selectividad para el propilenglicol dado se calculó como 100 veces la relación de moles de propilenglicol en el efluente dividido por los moles de peróxido de hidrógeno en la alimentación. La selectividad para los hidroperoxiopropanoles administrados se calculó como 100 veces la relación de dos veces el número de moles de hidroperoxiopropanoles en el efluente dividido por los moles de peróxido de hidrógeno en la alimentación. La selectividad para el oxígeno molecular dado se calculó como 100 veces la relación del doble del número de moles de oxígeno molecular en el efluente dividido por los moles de peróxido de hidrógeno en la alimentación. Ejemplo de referencia 2: Preparación del catalizador de reacción de epoxidación (ZnTiMWW).

Ejemplo de referencia 2: Preparación de catalizador de reacción de epoxidación (ZnTiMWW)

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

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

15 2.2 Desboración de BMWV con agua

Se cargó un reactor de tanque en agitación de 5 m³ con 125 kg del BMWV obtenido según la etapa anterior y 3750 kg de agua desionizada. El reactor se calentó luego lentamente a 100°C durante 1 hora con 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 filtrarse. La torta del filtro se lavó luego con agua desionizada hasta que los lavados tuvieron una conductividad por debajo de 15 microSiemens. La torta del filtro se secó después durante 6 horas bajo una corriente de nitrógeno. La torta del filtro se retiró y se suspendió en 850 kg de agua desionizada. Esta suspensión se secó luego por aspersion a 235°C utilizando nitrógeno como gas portador. El material secado por aspersion pesaba 118.5 kg y contenía 42.5% en peso de Si, 0.06% en peso de B y 0.23% en peso de C (carbono orgánico total, TOC).

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

Se cargó primero un reactor de tanque en agitación de 2 m³ con 111.2 kg del material secado por aspersion de la etapa previa 2.2. En un reactor de tanque en agitación de 2 m³ separado se colocaron 400 kg de agua desionizada. Después de poner en marcha el agitador a 80 rpm, se añadió piperidina (244.0 kg). Después de que se terminó la adición de piperidina, la mezcla se agitó durante 5 minutos antes de que se añadiera ortotitanato de tetrabutilo (22.4 kg). La tubería a través de la cual se añadió el titanato se lavó con 40 kg de agua desionizada. La mezcla se agitó entonces durante 1 hora antes de añadirse al primer reactor de tanque en agitación que contenía el polvo secado por aspersion con agitación (50 rpm). El reactor se calentó después a 170°C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 h antes de enfriarse hasta 50°C. La presión máxima durante la reacción fue de 10.6 bar. La suspensión enfriada se filtró a continuación y la torta del filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados tuvieron una conductividad por debajo de 1300 microSiemens/cm y un valor de pH aproximadamente neutro. La torta del filtro se secó entonces bajo una corriente de nitrógeno durante 6 horas. La torta del filtro que contiene aproximadamente 80% en peso de agua se usó directamente para el siguiente paso. La torta de filtración de la etapa previa y 1000 kg de agua desionizada se llenaron en un reactor de tanque en agitación de 2 m³. Luego se añadieron 1900 kg de ácido nítrico (53% en peso en agua) con agitación a 70 rpm. Entonces se calentó el reactor hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 20 horas antes de enfriarse hasta 50°C. Entonces se filtró la suspensión obtenida y se lavó la torta de filtro con agua desionizada hasta que la conductividad estuvo por debajo de 10 microSiemens/cm y los lavados fueron aproximadamente neutros. Posteriormente, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 horas. Esta torta de filtro se suspendió entonces en agua y se secó por aspersion a 235°C usando nitrógeno como gas portador. Se obtuvieron 96 kg de un polvo secado por aspersion. Este material se calcinó luego 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 poros determinado por Porosimetría de Hg según DIN 66133 fue de 7.3 ml/g y el área superficial BET determinada según DIN 66131 fue de 467 m²/g.

2.4 Preparación por impregnación de una TiMWW (ZnTiMWW) que contiene zinc.

A continuación, se cargó un reactor de tanque en agitación de 2 m³ con 960 kg de agua y 5.83 kg de dihidrato de acetato de zinc. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió TiMWW en polvo (32.0 kg, obtenido de acuerdo con la etapa anterior). Entonces se calentó el reactor hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas antes de enfriarse hasta 50°C. Entonces se filtró la suspensión obtenida y se lavó la torta de filtro 5 veces con porciones de 120 litros de agua desionizada. La torta de filtro lavada se secó entonces bajo una corriente de nitrógeno durante 6 horas. Luego se suspendió en agua desionizada y se secó por aspersion a 235°C usando nitrógeno como gas portador. Se obtuvieron 34 kg de material secado por aspersion que luego se calcinó a 650°C durante 30 min en un horno rotatorio. Se obtuvieron 28.5 kg de TiMWW que contenía polvo de 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 poros determinado por Porosimetría de Hg según DIN 66133 fue de 6.6 ml/g y el área superficial BET determinada según DIN 66131 fue de 335 m²/g.

2.5 Preparación de moldeados que contienen ZnTiMWW y aglutinante de sílice.

En una amasadora, el polvo de ZnTiMWW de la etapa previa (27.0 kg) e hidroximetilcelulosa (Walocel™, 2.0 kg) se amasaron durante 5 minutos. Luego se añadió sílice coloidal (Ludox® AS 40, 16.9 kg). Después de amasar durante 10 minutos, se añadió agua desionizada (57.6 kg) y la mezcla se amasó durante 60 minutos más. 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. Se secaron los hilos obtenidos durante 16 horas a 120°C y entonces 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. Los hilos de catalizador ZnTiMWW obtenidos (34.2 kg) tenían un diámetro de 1.5 mm y longitudes entre 5 y 25 mm. La densidad a granel del catalizador era de 345 g/l. El volumen de poros determinado por porosimetría de Hg determinada según DIN 66133 fue de 1.1 ml/g y el área superficial BET determinada según DIN 66131 fue de 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)

Se cargó un reactor de tanque agitado de 50 litros con 22.05 kg de agua desionizada y 8.515 kg de piperidina. La mezcla se agitó luego durante unos minutos a 150 rpm antes de que se añadieran 5.076 kg de ácido bórico. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación, se añadió sílice pirogénica (Aerosil 200, 4.9 kg) en porciones y la suspensión resultante se agitó durante 2 horas. El reactor se calentó entonces a 170°C en 2 horas y se mantuvo a esta temperatura durante 120 horas. La presión máxima durante la reacción fue de 8.9 bar. Después de enfriar a 50°C, la suspensión se filtró y la torta del filtro se lavó dos veces, utilizando cada lavado 50 litros de agua desionizada. Entonces se secó la torta de filtro 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 el 1.4 % en peso de B.

3.2 Desboración de BMWV con ácido

Se cargó un reactor de tanque agitado de 200 litros con 150 kg de ácido nítrico (al 30% en peso en agua) y el polvo de BMWV de la etapa previa y se agitó a 100 rpm durante 10 minutos. El reactor se calentó entonces 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 del filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados fueron aproximadamente neutros. La torta del filtro se secó luego durante 15 horas bajo una corriente de nitrógeno y finalmente se secó en un horno a 120°C durante 16 horas. Se obtuvieron 4.171 kg de un polvo blanco que contenía 0.061% en peso de B.

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

Se cargó entonces un reactor de tanque agitado de 20 litros con 10.5 kg de agua desionizada y 5.07 kg de piperidina. La mezcla se agitó (170 rpm) durante 10 minutos antes de añadir 700 g de ortotitanato de tetrabutilo. La mezcla se agitó durante 30 minutos adicionales y luego se añadieron 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 mantuvieron a esta temperatura durante 120 horas. La presión máxima durante la reacción fue de 9.1 bar. Después de enfriar a 50°C, la suspensión resultante se filtró y la torta del filtro se lavó dos veces con 25 litros de agua desionizada por lavado. La torta del filtro se secó luego 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) se cargaron a continuación en un reactor de tanque en agitación de 200 litros. La suspensión se agitó luego 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 del filtro se lavó con agua desionizada hasta que los lavados fueron aproximadamente neutros. La torta del filtro se secó después 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 moldeados 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 añadieron sílice coloidal (Ludox® AS40, 2.5 kg) bajo amasamiento continuo. Después de 10 minutos adicionales de amasar se añadió agua desionizada (3.0 kg) bajo amasamiento. La pasta así obtenida se extruyó luego a través de placas con orificios cilíndricos con un diámetro de 1.5 mm con una presión de 75-85 bars. Se secaron los hilos obtenidos durante 16 horas a 120°C y entonces se calcinaron durante 5 horas a 500°C. Las hebras obtenidas se tamizaron luego usando un tamiz de 0.8 mm para eliminar los finos. Los hilos de catalizador TiMWW obtenidos (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 según DIN 66133 fue de 0.7 ml/g y el área de superficie BET determinada según DIN 66131 fue de 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 los valores de Dv10, Dv50 y Dv90**

Se suspendieron 1.0 g del micropolvo en 100 g de agua desionizada y se agitaron durante 1 min. Se sometió la muestra a la medición en un aparato usando los siguientes parámetros: Mastersizer S de lecho largo versión 2.15, ser. n.º 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania; anchura focal 300RF mm; longitud del haz 10.00 mm; módulo MS17; sombreado 16.9%; modelo de dispersión 3\$\$D; corrección polidispersa del modelo de análisis: ninguna.

Ejemplo de referencia 4.2: Determinación de la concentración de silanol de los cuerpos moldeados de la presente invención

Para la determinación de la concentración de silanol, los experimentos de ^{29}Si MAS RMN se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 usando rotores de ZrO_2 de 5.0 mm. Los espectros ^{29}Si MAS RMN se tomaron a 79.5 MHz usando un pulso de $1.9 \mu\text{s} \pi/4$ (microsegundo $\pi/4$) con un retardo de 10 s de reciclaje y 4000 barridos. Todos los espectros ^{29}Si se registraron en muestras hiladas a 6 kHz, y los desplazamientos químicos se hicieron con referencia a 4, 4-dimetil-4-silapentano sulfonato sódico (DSS). Para la determinación de la concentración del grupo silanol, un espectro de RMN ^{29}Si MAS dado se deconvoluciona 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 integrando los espectros ^{29}Si MAS RMN desconvolucionados.

Ejemplo de referencia 4.3: Determinación de la resistencia de los moldeados al aplastamiento.

La resistencia al aplastamiento como se menciona en el contexto de la presente invención debe entenderse determinada mediante una máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S, 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-Prüfmaschine Z2.5/TS1S", versión 1.5, diciembre de 2001 de Zwick GmbH & Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Alemania. Con dicha máquina, un hilo dado se somete a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que el hilo es aplastado. La fuerza a la que se aplasta el hilo se conoce como la fuerza de aplastamiento del hilo. La máquina está equipada con una mesa horizontal fija sobre la cual se coloca el hilo. Un émbolo que se puede mover libremente en dirección vertical acciona el hilo contra la mesa fija. El aparato se hizo funcionar con una fuerza preliminar de 0.5 N, una velocidad de cizallamiento 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 hilo moldeado que se investigará, actuando así sobre el hilo contra la mesa. El émbolo se aplicó a los soportes perpendicularmente a su eje longitudinal. El control del experimento se llevó a cabo por medio de un ordenador que registró y evaluó los resultados de las mediciones. Los valores obtenidos son el valor medio de las mediciones para 10 hilos en cada caso.

Ejemplo de referencia 4.4: Espectros de RMN ^{29}Si en estado sólido con respecto a las estructuras Q³ y Q⁴.

El efecto del tratamiento con agua de la invención sobre el moldeado relacionado con las estructuras Q³ y Q⁴ en el material se caracterizó comparando los cambios en los espectros de RMN de estado sólido ^{29}Si en condiciones comparables. Todos los experimentos ^{29}Si de RMN en estado sólido se realizaron usando un espectrómetro Bruker Advance con una frecuencia de ^1H Larmor a 300 MHz (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empacaron en rotores de ZrO_2 de 7 mm y se midieron bajo un Magic Angle Spinning de 5 kHz a la temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa ^{29}Si se obtuvieron usando excitación de impulsos ($\pi/2$) con un ancho de pulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora de ^{29}Si correspondiente a -65 ppm en el espectro y un retardo de reciclaje de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms con un desacoplamiento de protones de alta potencia de 45 kHz, y se acumuló durante 10 a 17 horas. Los espectros se procesaron utilizando un 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 QSMS como un estándar secundario externo, estableciendo la resonancia del grupo trimetilsililo M a 12.5 ppm. Los espectros fueron equipados con un conjunto de formas de líneas gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. En relación con los espectros evaluados actualmente, se usaron 6 líneas en total, que representan los cinco máximos distintos (aproximadamente -118, -115, -113, -110 y -104 ppm) más el hombro claramente visible a -98 ppm. El ajuste se realizó usando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) págs. 70-76). Los picos se establecieron manualmente en el pico máximo o el hombro visibles. Tanto la posición de pico como la anchura de línea se dejaron entonces sin restricciones, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una posición determinada. El resultado del ajuste fue numéricamente estable, es decir, las distorsiones en la configuración de ajuste inicial como se describió anteriormente condujeron a resultados similares. Las áreas de los picos ajustados se usaron 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 Q³ (especialmente aquí: alrededor y -104 ppm, es decir, "izquierda" de -104 ppm). Además, 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), región que comprende estructuras Q⁴ exclusivamente. Para la cuantificación de los cambios en el espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de los picos "a la izquierda" y "a la 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

5 $100 \cdot \frac{a_1 + a_2}{a_4 + a_5 + a_6} / a_3$. 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 en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa escalonado-isotérmico. El experimento consistió en una ejecución o una serie de ejecuciones realizadas en un material de muestra que fue colocado en la bandeja de microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, la humedad residual de la muestra se eliminó calentando la muestra a 100°C (rampa de calentamiento de 5°C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N₂. 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 aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que estaban expuestas las muestras y midiendo la absorción de agua por la muestra en equilibrio. La HR se incrementó con una etapa de 10% en peso de 5 a 85% y en cada etapa el sistema controló la HR 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 HR. Durante la medición de la desorción, la HR disminuyó de 85% en peso a 5% con una etapa del 10% y el cambio en el peso de la muestra (absorción de agua) fue monitorizado y registrado.

Ejemplo de referencia 4.6: Mediciones de FT-IR

Las mediciones en FT-IR (Infrarrojo con Transformadas de Fourier) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. El moldeado se pulverizó y luego se prensó en una pastilla autoportante sin el uso de ningún aditivo. La pella 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 intervalo de 4000 a 800 cm⁻¹ a una resolución de 2 cm⁻¹. Los espectros obtenidos se representan en un gráfico que tiene en el eje x el número de onda (cm⁻¹) y en 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 cm⁻¹ para comparar muestras múltiples, como referencia se tomó la banda a 1880 ± 5 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 usando 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°, mientras que la rendija de divergencia variable se estableció a una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm. Los datos se analizaron luego usando el software TOPAS V4, en donde los picos de difracción aguda se modelaron usando un ajuste Pawley que contenía una celda unidad con los siguientes parámetros de inicio: a = 14.4 Angstrom (1 Angstrom = 10⁻¹⁰ m) y c = 25.2 Angstrom en el grupo espacial P6/mmm. Estos fueron refinados para ajustarse a los datos. Los picos independientes se insertaron en las siguientes posiciones. 8.4°, 22.4°, 28.2° y 43°. Estos se usaron para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina a la intensidad dispersada total. Se incluyeron en el modelo también un fondo lineal, Lorentz y correcciones de polarización, parámetros de red, grupo espacial y tamaño de cristalita.

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

El coeficiente de partición octanol-agua K_{ow} de un compuesto dado se define como la relación de la concentración química de dicho compuesto en la fase octanol con respecto 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.

50 El coeficiente de partición octanol-agua K_{ow} de un compuesto dado se determina usando 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 al menos 24 h) y midiendo 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 OECD Guideline for the testing of chemicals, número 107, adoptado el 27 de julio de 1995.

55 Ejemplos y ejemplos comparativos: Efecto de la naturaleza del aditivo

Los ejemplos y los ejemplos comparativos resumidos en la tabal 1 a continuación se realizaron según la configuración de la reacción de epoxidación descrita en el ejemplo de referencia 1 anteriormente. Se cargó el reactor

con o bien con el catalizador de ZnTiMWW según el ejemplo de referencia 2 o con el catalizador de TiMWW según el ejemplo de referencia 3. Como disolvente, se emplearon mezclas de acetonitrilo / agua diferentes tal como se indica en la tabla 1 a continuación. Se realizó el experimento de manera continua. Se estableció la temperatura de inicio a 45°C. Tal como se indica en la tabla 1 a continuación, se emplearon diferentes aditivos por medio de la corriente de peróxido de hidrógeno, la tercera corriente tal como se describe en el ejemplo de referencia 1 anterior. En cada caso, la concentración de aditivo de la corriente de alimentación global pasada al reactor de epoxidación, en cuanto a la concentración de potasio contenido en el aditivo, era de 130 micromol por mol de peróxido de hidrógeno.

- 5
- 10 Dependiendo de la selectividad S, la selectividad de óxido de propileno tal como se describe en el ejemplo de referencia 1 anterior y la tasa de desactivación dT_r/dt, también descrito en el ejemplo de referencia 1 anterior, las ejecuciones individuales se detuvieron tras o bien 500 h o bien 1000 h. En particular, se detuvo una ejecución dada si o bien la selectividad de óxido de propileno y/o bien la tasa de desactivación, en comparación con otra ejecución comparable, mostraban un rendimiento inferior. Cuando se compararon dos ejecuciones, se garantizó que diferían solo en un parámetro, o bien la naturaleza del catalizador, o la naturaleza del aditivo, o bien la razón en peso de agua en relación con acetonitrilo (H₂O:ACN). Los criterios usados para decidir por qué se detuvo una ejecución específica tras un tiempo dado o se continuó se facilitan en las notas al pie de la tabla 1 a continuación.
- 15

Tabla 1

Resultados de los ejemplos y los ejemplos comparativos								
Sistema catalítico		Disolvente	Tiempo de funcionamiento					
Catalizador	Aditivo	razón en peso H ₂ O:ACN	500 h		1000 h		2000 h	
			dT _r /dt (K/d)	S (%)	dT _r /dt (K/d)	S (%)	dT _r /dt (K/d)	S (%)
TiMWW	K ₂ HPO ₄	1 : 5.7	0.018	94.2	0.014	93.5	---	4)
		1 : 8.1	0.012	92.5	---	1)	---	1)
Sistema catalítico		Disolvente	Tiempo de funcionamiento					
Catalizador	Aditivo	razón en peso H ₂ O:ACN	500 h		1000 h		2000 h	
			dT _r /dt (K/d)	S (%)	dT _r /dt (K/d)	S (%)	dT _r /dt (K/d)	S (%)
	KH ₂ PO ₄	1 : 5.7	0.016	89.1	---	3)	---	3)
		1 : 8.1	0.016	95.8	0.012	95.1	---	5)
ZnTiMWW	K ₂ HPO ₄	1 : 5.7	0.015	94.7	0.008	94.4	---	6)
		1 : 8.1	0.021	97.9	0.011	97.7	0.008	97.0
	KH ₂ PO ₄	1 : 5.7	0.058	92.3	---	2)	---	2)
		1 : 8.1	0.007	98.3	0.004	98.0	0.003	97.9
	K _{0.5} H _{2.5} PO ₄ ⁹⁾	1 : 8.1	0.015	90.2	---	8)	---	8)
Catalizador	Aditivo	razón en peso H ₂ O:ACN	500 h		1000 h		2000 h	
			dT _r /dt (K/d)	S (%)	dT _r /dt (K/d)	S (%)	dT _r /dt (K/d)	S (%)
ZnTiMWW	NH ₄ H ₂ PO ₄	1 : 8.1	0.016	87.7	---	7)	---	7)

1) no continuado tras 500 h debido a una selectividad del 92.5% en comparación con el 97.9% con ZnTiMWW

2) no continuado tras 500 h debido a una selectividad del 92.3% en comparación con el 98.3% con H₂O:ACN = 1:8.1

3) no continuado tras 500 h debido a una selectividad del 89.1% en comparación con el 92.3% con ZnTiMWW

4) no continuado tras 1000 h debido a una selectividad del 93.5% en comparación con el 94.4% con ZnTiMWW

5) no continuado tras 1000 h debido a una selectividad del 95.1% en comparación con el 98.0% con ZnTiMWW

6) no continuado tras 1000 h debido a una selectividad del 94.4% en comparación con el 97.7% con H₂O:ACN = 1:8.1

7) no continuado tras 500 h debido a una selectividad del 87.7 % en comparación con el 98.3% con KH₂PO₄

8) no continuado tras 500 h debido a una selectividad del 90.2 % en comparación con el 98.3% con KH₂PO₄

9) proporcionado preparando una mezcla acuosa equimolar *in situ* de KH₂PO₄ y H₃PO₄ en la tercera corriente (corriente de peróxido de hidrógeno) tal como se describe en el ejemplo de referencia 1 anteriormente

5 La reacción de epoxidación en la que ZnTiMWW se empleó como catalizador, la razón en peso H₂O:ACN era de 1:8.1 y el aditivo era KH₂PO₄, se continuó adicionalmente. Se encontró que incluso tras un tiempo de funcionamiento de 2979 h que corresponde a aproximadamente 124 d, la selectividad del óxido de propileno era todavía del 97.5% y, por tanto, superior a la selectividad del óxido de propileno del 97.0% tras sólo 2000 h de la reacción de epoxidación con el mismo catalizador de ZnTiMWW, la misma razón en peso H₂O:ACN de 1:8.1, pero con K₂HPO₄ como aditivo.

Resultados

10 Basándose en las ejecuciones individuales descritas en la tabla 1 anteriormente, se encontró sorprendentemente que la combinación de un catalizador de ZnTiMWW y una sal de potasio de un oxiácido de fósforo como aditivo con una relación molar de potasio en relación con fósforo en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, en particular KH₂PO₄, se logró de lejos el mejor rendimiento de tiempo largo de la reacción de epoxidación y del sistema catalítico del catalizador y el aditivo. En comparación con este proceso, la reacción de epoxidación que se realizó con el mismo catalizador (ZnTiMWW) la misma razón en peso de H₂O:ACN de 1:8.1, pero con el aditivo K₂HPO₄ con una relación molar de potasio en relación con fósforo de 2 y, por tanto, por encima de 1.4, mostró una selectividad de óxido de propileno inferior (el 97.0% en comparación con el 97.7 %) y una tasa de desactivación superior (0.008 K/d en comparación con 0.003 K/d). En particular para procesos a escala industrial tales como la preparación de óxido de propileno, estas características preferidas tras un tiempo de funcionamiento largo hacen que el proceso sea extremadamente ventajoso.

20 La reacción de epoxidación respectiva que se realizó con el mismo catalizador (ZnTiMWW) y la misma razón en peso de H₂O:ACN de 1:8.1, pero con el aditivo K_{0.5}H_{2.5}PO₄ con una relación molar de potasio en relación con fósforo de 0.5 y, por tanto, por debajo de 0.6, se detuvo tras sólo 500 h, debido a una selectividad de óxido de propileno de sólo el 90.2% y una tasa de desactivación comparativamente alta de 0.015 K/d. Lo mismo se aplica a la reacción de epoxidación respectiva que se realizó con el mismo catalizador (ZnTiMWW) y la misma razón en peso de H₂O:ACN de 1:8.1, pero con el aditivo NH₄H₂PO₄, un aditivo que, en comparación con el aditivo muy preferido KH₂PO₄, contiene amonio en lugar de potasio, habiéndose sugerido el amonio mediante los documentos de la técnica anterior WO 2009/008493 y WO 2011/006990. Esta reacción de epoxidación se detuvo tras sólo 500 h, debido a una baja selectividad de óxido de propileno de sólo el 87.7 % y una tasa de desactivación comparativamente alta de 0.016 K/d.

Bibliografía mencionada

- 30 - WO 2011/006990
 - WO 2009/008493
 - US 2011/0190517 A1
 - WO 2012/157473 A1
 - US 2007043226 A1
- 35 - US 6,114,551
 - Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), págs. 774-775
 - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466
 - EP 1 122 249 A1

40

REIVINDICACIONES

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

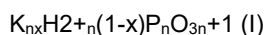
(i) proporcionar una corriente de alimentación de líquido que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, opcionalmente propano, y la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo;

5 (ii) pasar la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc y someter la corriente de alimentación de líquido a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

10 (iii) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano, en donde la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4 y en donde si se emplean dos o más sales de potasio disueltas, la relación molar de potasio en relación con fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales disueltas en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales disueltas .

15

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente fórmula (I)



20 en la que n es un número entero en el intervalo de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 5, más preferiblemente desde 1 hasta 3, y en la que x está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, preferiblemente desde 0.7 hasta 1.3, más preferiblemente desde 0.8 hasta 1.2, y en la que la fórmula (I) define la suma de todas las sales de potasio disueltas en la corriente de alimentación de líquido.

3. El proceso de la reivindicación 2, en el que n es 1.

25 4. El proceso de la reivindicación 2 o 3, en el que x está en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la razón en peso de agua en relación con acetonitrilo en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) es como máximo de 1:4, preferiblemente en el intervalo de desde 1:50 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:15 hasta 1:4.1, más preferiblemente desde 1:10 hasta 1:4.2.

30 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de potasio comprendida en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo con respecto al peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) está en el intervalo de $25 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $50 \times 10^{-6}:1$ a $200 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente de $100 \times 10^{-6}:1$ a $150 \times 10^{-6}:1$.

35 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) contiene amonio NH_4^+ en una cantidad de como máximo 2 ppm en peso, preferiblemente como máximo 1 ppm en peso.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) contiene sodio en una relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de $1 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.

40 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) comprende:

el acetonitrilo en una cantidad de 60 a 75% en peso, preferiblemente de 60 a 65% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido;

45 el peróxido de hidrógeno en una cantidad de 6 a 10% en peso, preferiblemente de 7 a 9% en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación de líquido; el propeno con una relación molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido en el intervalo de 1:1 a 1.5:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1.4:1; y

opcionalmente, el propano con una relación molar de propano con respecto a la suma de propeno y propano en el intervalo de 0.0001:1 a 0.15:1, preferiblemente de 0.001:1 a 0.05:1;

En donde al menos 95% en peso, preferiblemente de 95 a 100% en peso, más preferiblemente de 98 a 100% en peso de la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i) consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, la al menos una sal de potasio disuelta de un oxiácido de fósforo, y opcionalmente propano.

5 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2% en peso, basándose en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2 % en peso, basándose en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc.

10 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la selectividad del óxido de propileno de la reacción de epoxidación según (ii) es al menos 95%, preferiblemente al menos 96%, más preferiblemente al menos 97%, en donde la selectividad del óxido de propileno se define como la cantidad molar de óxido de propileno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii) con relación a la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i).

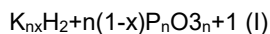
15 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la corriente de efluente eliminada en (iii) comprende propeno, opcionalmente propano y opcionalmente oxígeno, comprendiendo además el proceso

20 (iv) separar propeno, opcionalmente junto con propano y oxígeno, de la corriente de efluente, obtener una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo y agua, en el que preferiblemente al menos el 99% en peso de S01 consiste en acetonitrilo, agua y óxido de propileno;

(v) separar óxido de propileno de S01, obteniendo una corriente superior que comprende óxido de propileno y que se agota de acetonitrilo y agua.

25 13. Un sistema catalítico que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc, y que al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo, en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio, la relación molar de potasio en relación a fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales de potasio en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales de potasio.

30 14. El sistema catalítico de la reivindicación 13, en el que la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo tiene la siguiente fórmula (I)



35 en la que n es un número entero en el intervalo de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 5, más preferiblemente desde 1 hasta 3, y en la que x está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4, preferiblemente desde 0.7 hasta 1.3, más preferiblemente desde 0.8 hasta 1.2, en la que n está preferiblemente en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05 y en la que x está preferiblemente en el intervalo de desde 0.95 hasta 1.05, y en la que la fórmula (I) define la suma de todas las sales de potasio disueltas en la corriente de alimentación de líquido.

40 15. El sistema catalítico de la reivindicación 13 o 14, en el que la zeolita de titanio de estructura tipo MWW que comprende zinc que está comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2% en peso, basándose en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc, y contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el intervalo de desde el 0.1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2 % en peso, basándose en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc.

45 16. Uso de al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo en el que la relación molar de potasio en relación con fósforo en la al menos una sal de potasio de un oxiácido de fósforo está en el intervalo de desde 0.6 hasta 1.4 como aditivo para una zeolita de titanio de estructura de andamiaje tipo MWW que comprende zinc en un procedimiento preferiblemente continuo para la preparación de óxido de propileno; y en el que si se emplean dos o más sales de potasio, la relación molar de potasio en relación con fósforo se define mediante la cantidad molar total de potasio de las sales en relación con la cantidad molar total de fósforo de las sales.