

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 815**

51 Int. Cl.:

C01B 39/08 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2014 PCT/EP2014/052205**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122152**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2014 E 14703328 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2953895**

54 Título: **Proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW**

30 Prioridad:

05.02.2013 EP 13154021

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

19.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
MÜLLER, ULRICH;
LÜTZEL, HANS-JÜRGEN;
UHL, GEORG;
BAYER, ROBERT;
VOGELSANG, REGINA;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
RIEDEL, DOMINIC;
URBANCZYK, DANIEL y
WEGERLE, ULRIKE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 731 815 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW y un nuevo material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. Además, la presente invención se refiere a usos preferidos de este nuevo material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW.
- 10 Las zeolitas se usan ampliamente en la industria química, por ejemplo, como catalizadores heterogéneos para diversos procesos químicos y petroquímicos. Se sabe que los catalizadores basados en materiales zeolíticos que contienen titanio, tales como materiales zeolíticos que tienen una estructura de entramado MWW, son catalizadores eficaces, por ejemplo para reacciones de epoxidación.
- 15 Tales reacciones de epoxidación se realizan usualmente a escala de laboratorio, en una planta piloto y a escala industrial. En particular, en lo que respecta a los procesos de planta piloto y los procesos a escala industrial cuando se emplean cantidades comparativamente altas de materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW, generalmente se desea preparar los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW de una forma ecológica y económicamente ventajosa.
- 20 Un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio se describe en el documento EP 1 485 321 A1. De acuerdo con este proceso, un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de entramado MWW se degrada mediante un tratamiento con ácido, seguido de la incorporación de titanio en el material zeolítico sin boro. De acuerdo con este documento, el material zeolítico que contiene titanio obtenido se separa de la suspensión respectiva por filtración antes de una etapa de secado.
- 25 Además, el documento WO 02/28774 A2 describe un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. En el curso de la preparación del material, se lleva a cabo una etapa de filtración para separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW de su licor madre.
- 30 El documento US 2005/0209091 A1 describe un proceso para la preparación de zeolitas cristalinas de titanosilicato que tienen una estructura MWW. El proceso comprende una etapa de calentamiento de una mezcla que contiene un compuesto de plantilla, un compuesto que contiene boro, un compuesto que contiene sílice y agua y las siguientes etapas para eliminar el boro que resulta en un compuesto sin borosilicato. Dicho compuesto sin borosilicato y un compuesto que contiene titanio se mezclan y la mezcla resultante se agita y se calienta en un autoclave. El producto sólido resultante se separa del contenido líquido por filtración, se lava con agua y se seca.
- 35 En Chemistry of Materials 24 (2012), páginas 4371-4374, se describe un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. De acuerdo con este proceso, se elimina el boro de un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de entramado MWW mediante tratamiento con ácido. Después de la incorporación de titanio en el material sin boro, el material zeolítico que contiene titanio se separa de su licor madre por filtración. Además, se describe un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura extendida en capas. De acuerdo con este proceso, se prepara un material zeolítico libre de boro que tiene una estructura de entramado ITQ-1 seguido por la incorporación hidrotérmica de titanio, en el que, después de la incorporación hidrotérmica de titanio, el material zeolítico que contiene titanio se separa de su licor madre por filtración.
- 40 En Chemistry of Materials 24 (2012), páginas 4371-4374, se describe un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. De acuerdo con este proceso, se elimina el boro de un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de entramado MWW mediante tratamiento con ácido. Después de la incorporación de titanio en el material sin boro, el material zeolítico que contiene titanio se separa de su licor madre por filtración. Además, se describe un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura extendida en capas. De acuerdo con este proceso, se prepara un material zeolítico libre de boro que tiene una estructura de entramado ITQ-1 seguido por la incorporación hidrotérmica de titanio, en el que, después de la incorporación hidrotérmica de titanio, el material zeolítico que contiene titanio se separa de su licor madre por filtración.
- 45 De acuerdo con la técnica anterior, el tiempo de cristalización del material zeolítico que contiene titanio suele ser comparativamente alto. Además, la separación del material zeolítico mediante filtración generalmente aumenta la duración total del proceso de preparación. Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW que sea más adecuado en particular para la preparación a escala industrial.
- 50 Sorprendentemente, se encontró que el empleo de una cantidad específica de compuesto de plantilla durante la incorporación hidrotérmica de titanio en un material sin boro que tiene una estructura de entramado MWW permite disminuir el tiempo de cristalización y, por lo tanto, conduce a un proceso ventajoso. Aún más, se encontró que esta cantidad específica de compuesto de plantilla es comparativamente baja en comparación con la cantidad respectiva como se describe en la técnica anterior. Por lo tanto, el proceso de acuerdo con la invención no solo permite disminuir el tiempo de cristalización sino que también permite disminuir la cantidad relativa de compuesto de plantilla, lo que hace que el proceso general sea aún más ventajoso. Además, se encontró que para obtener el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, no es necesario someter el licor madre obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención que contiene dicho material a filtración, y es posible someter dicho licor madre a deshidratación directa por aspersión. Por lo tanto, se proporciona un proceso en el que la separación del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW de su licor madre y el secado de
- 55
60
65

dicho material se combinan en una sola etapa, cuya combinación de etapas también hace que el proceso general sea más ventajoso.

Aún más, se encontró que de acuerdo con un proceso preferido para proporcionar un material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW, el proceso general puede diseñarse incluso de forma más ventajosa si antes de la filtración del material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW, se lleva a cabo un ajuste del pH de la suspensión que contiene el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, cuyo tratamiento ácido mejora las características de filtración del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y, por lo tanto, hace que el proceso general sea aún más ventajoso.

También sorprendentemente, se encontró que el nuevo y ventajoso proceso también da como resultado un nuevo material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que, en comparación con los materiales zeolíticos conocidos que tienen una estructura de entramado MWW, se caracteriza por diferentes parámetros físicos y exhibe propiedades catalíticas mejoradas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW que comprende

(i) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 , en el que la relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ es a lo sumo de 0,02:1 y en el que al menos el 99% en peso de la estructura de entramado MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 ;

(ii) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (i) que comprende

(ii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto de plantilla MWW y una fuente de titanio, en el que la relación molar del compuesto de plantilla MWW con relación al Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,5:1 a 1,4:1;

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

(iii) secar por aspersión el licor madre obtenido de (ii.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW; en el que durante el secado por aspersión en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700 °C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.

Además, la presente invención se refiere a un polvo en aspersión que comprende un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que al menos el 99% en peso de la estructura de entramado consiste en titanio, silicio y oxígeno, y en el que al menos 99% en peso del polvo en aspersión consiste en el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que el parámetro de red c del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW es $(25,2 \pm 0,2)$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado a través de DRX, y en el que preferiblemente, el espectro UV/VIS del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW tiene una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, y no tiene banda con un máximo en el intervalo de al menos 250 nm, y en el que las partículas del polvo en aspersión tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 200 micrómetros.

Breve descripción de las figuras.

Figura 1: muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del polvo en aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (recuentos)). La medición se realizó en un difractómetro D8 Advance serie 2 de Bruker AXS. El difractómetro se configuró con una apertura de la apertura de divergencia de $0,1^\circ$ y un detector Lynxeye.

Figura 2: muestra el espectro UV/VIS del polvo en aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1. La medición se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 con una esfera de integración de 150 mm. Los estándares de reflectancia blanca Spectralon se utilizan como referencia. En el eje x, se muestran los valores de longitud de onda (nanómetros).

Figura 3: muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del polvo en aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (recuentos)). La medición se realizó en un difractómetro D8 Advance serie 2 de Bruker AXS. El difractómetro se configuró con una apertura de la apertura de divergencia de $0,1^\circ$ y un detector Lynxeye.

Figura 4: muestra el espectro UV/VIS del polvo en aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2. La medición se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 con una esfera de integración de 150 mm. Los estándares

de reflectancia blanca Spectralon se utilizan como referencia. En el eje x, se muestran los valores de longitud de onda (nanómetros).

5 Figura 5: muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del polvo en aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (recuentos)). La medición se realizó en un difractorómetro D8 Advance serie 2 de Bruker AXS. El difractorómetro se configuró con una apertura de la apertura de divergencia de 0,1 ° y un detector Lynxeye.

10 Figura 6: muestra el espectro UV/VIS del polvo en aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1. La medición se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 con una esfera de integración de 150 mm. Los estándares de reflectancia blanca Spectralon se utilizan como referencia. En el eje x, se muestran los valores de longitud de onda (nanómetros).

15 Etapa (i)

De acuerdo con la etapa (i) del proceso de la invención, se proporciona un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 , en el que la relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ es a lo sumo de 0,02:1 y en el que al menos 99% en peso de la estructura de MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 .

20 En general, no hay restricciones específicas sobre cómo se proporciona este material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW. Por ejemplo, puede ser posible adquirir un material zeolítico adecuado, disponible comercialmente y que tenga una estructura de entramado MWW. Además, por ejemplo, se puede emplear cualquier proceso concebible para sintetizar tal material zeolítico para proporcionar el material zeolítico. Preferiblemente, el material zeolítico se proporciona en (i) mediante un proceso que incluye sintetizar hidrotérmicamente un precursor de un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de entramado MWW que está más preferiblemente libre de aluminio o esencialmente libre de aluminio, es decir, contiene aluminio solo en trazas como impurezas, a partir de fuentes adecuadas de SiO_2 y B_2O_3 en presencia de un compuesto de plantilla adecuado, también denominado en este documento agente de direccionamiento de la estructura, seguido de separación y calcinación para obtener el material zeolítico que contiene boro de su licor madre, y la posterior eliminación del boro del material zeolítico que contiene boro.

Preferiblemente, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se proporciona en (i) mediante un proceso que comprende

35 (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 con una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ superior a 0,02:1 de una mezcla de síntesis que contiene una fuente de silicio, una fuente de boro y un compuesto de plantilla MWW, obteniendo el precursor de B-MWW en su licor madre;
 (b) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, y calcinar el precursor de B-MWW separado, obteniendo un B-MWW;
 40 (c) eliminar el boro de B-MWW obtenido de (b) tratando el B-MWW con un sistema de disolvente líquido obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ a lo sumo de 0,02:1, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema disolvente líquido.

45 En lo que respecta a la fuente de silicio utilizada en (a), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la fuente de silicio es una sílice pirógena, una mezcla de dos o más sílice pirógena, una sílice coloidal tal como sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una mezcla de dos o más sílice coloidal, o una mezcla de al menos una sílice pirógena y al menos una sílice coloidal. Preferiblemente, la fuente de silicio comprende una sílice coloidal, más preferiblemente una sílice coloidal estabilizada con amoníaco. Más preferiblemente, la fuente de silicio es una sílice coloidal, más preferiblemente una sílice coloidal estabilizada con amoníaco.

50 En lo que respecta a la fuente de boro utilizada en (a), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la fuente de boro es ácido bórico, un borato, en particular un borato soluble en agua, un haluro de boro, óxido de boro (B_2O_3), o una mezcla de dos o más de los mismos, siendo especialmente preferido el ácido bórico.

55 En lo que respecta al compuesto de plantilla MWW utilizado en (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, el compuesto de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en el seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametiliminina, ion N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto de plantilla MWW es piperidina.

60 Así, preferiblemente, en (a), la fuente de silicio comprende sílice coloidal estabilizada con amoníaco, la fuente de boro comprende ácido bórico, y el compuesto de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametiliminina, ion N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, comprendiendo el compuesto de plantilla MWW preferiblemente piperidina.

En lo que respecta a las cantidades de la fuente de silicio y la fuente de boro empleada en (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, la relación molar de B, calculada como B_2O_3 y contenida en la fuente de boro, con respecto al Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, es de al menos 0,25:1, preferiblemente en el intervalo de 0,3:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,4:1 a 0,8:1, más preferiblemente de 0,4:1 a 0,6:1, más preferiblemente de 0,45:1 a 0,55:1, más preferiblemente de 0,47:1 a 0,52:1

En lo que respecta a las cantidades de la fuente de silicio y el compuesto de plantilla MWW empleado en (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, en (a), la relación molar del compuesto de plantilla MWW, con respecto al Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, está en el intervalo de 0,5:1 a 1,7:1, preferiblemente de 1,0:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,1:1 a 1,3:1.

En lo que respecta a las cantidades de la fuente de silicio y el agua en (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, en (a), la relación molar de H_2O con respecto a Si, calculada como SiO_2 y contenida en la fuente de Si, está en el intervalo de 12:1 a 20:1, preferiblemente de 13:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1.

De acuerdo con (a), la mezcla de síntesis acuosa se somete preferiblemente a síntesis hidrotérmica baja presión autógena, en la que el precursor de B-MWW se cristaliza. En (a), el tiempo de cristalización está preferiblemente en el intervalo de 1 a 8 días, más preferiblemente de 2 a 5 días. Para fines de cristalización, es concebible usar al menos un material de siembra adecuado, tal como un material zeolítico que tenga una estructura de entramado MWW. Al utilizar material de siembra, es posible lograr tiempos de cristalización de menos de 24 horas. Preferiblemente de acuerdo con el procedimiento de la invención, no se emplea material de siembra. Durante la síntesis hidrotérmica en (a), la mezcla de cristalización se puede agitar. Las velocidades de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, la cantidad de los materiales de partida empleados, la temperatura deseada y similares. Por ejemplo, la velocidad de agitación está en el intervalo de 40 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), tal como de 50 a 250 r.p.m. La temperatura aplicada durante la síntesis hidrotérmica en (a) está preferiblemente en el intervalo de 140 a 200 °C, más preferiblemente de 150 °C a 190 °C, más preferiblemente de 160 a 180 °C, más preferiblemente de 160 a menos de 180 °C, más preferiblemente de 170 a 177 °C.

Después de la síntesis hidrotérmica y opcionalmente después del tratamiento con ácido, el precursor de B-MWW obtenido se separa preferiblemente de su licor madre de acuerdo con (b). Todos los métodos concebibles para separar un precursor de B-MWW de su licor madre son posibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por aspersion y procesos de granulación por aspersion. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos.

Preferiblemente, el precursor de B-MWW se separa de su líquido madre por filtración, y el material así obtenido, por ejemplo en forma de una torta de filtro, se somete preferiblemente a lavado con al menos un agente de lavado adecuado, preferiblemente a lavado con agua, a una temperatura de hasta 50 °C, preferiblemente de 15 a 50 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C. Si se aplica un lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 700 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 300 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 250 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 200 microSiemens/cm.

Generalmente, el licor madre que contiene el precursor de B-MWW tiene un pH superior a 9, tal como superior a 10, preferiblemente en el intervalo de 10,5 a 12, más preferiblemente de 11 a 11,5, de acuerdo con se determina usando un electrodo de pH. Sorprendentemente, se encontró en el contexto de la presente invención que la separación por filtración descrita anteriormente puede mejorarse reduciendo el pH de la suspensión que se somete a filtración a un valor de a lo sumo 9, preferiblemente en el intervalo de 6,5. a 8,5, más preferiblemente de 7 a 8. Si bien existen restricciones específicas sobre cómo lograr este pH, se prefiere someter la suspensión obtenida en (a) a un tratamiento con ácido.

En lo que respecta a la naturaleza del ácido, no existen restricciones específicas, siempre que el pH de la suspensión después del tratamiento con ácido se encuentre dentro de los intervalos preferidos definidos anteriormente. Es concebible que el ácido usado sea un ácido orgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o 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 los mismos. Más preferiblemente, el ácido es un ácido inorgánico, más preferiblemente ácido nítrico. Preferiblemente, el ácido se emplea como una solución acuosa.

Preferiblemente, la suspensión así tratada con ácido se somete directamente a (b), más preferiblemente se somete directamente a filtración de acuerdo con (b).

Después de la separación del precursor de B-MWW del licor madre, es posible reciclar al menos una parte del licor madre en (a).

5 Después de la separación del precursor de B-MWW del licor madre, preferiblemente por filtración, y preferiblemente después del lavado, el precursor de B-MWW lavado se somete opcionalmente a secado previo, por ejemplo, sometiéndolo a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno técnico, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 5 a 200 °C, más preferiblemente de 5 a 70 °C, más preferiblemente de 20 a 50 °C, más preferiblemente de 20 a 40 °C, más preferiblemente de 20 a 30°C.

10 Se prefiere que (b) comprenda el secado, preferiblemente el secado por aspersión del precursor de B-MWW. Por lo tanto, la torta de filtro obtenida preferiblemente en (b) se suspende preferiblemente en un líquido adecuado, preferiblemente agua, para permitir el secado por aspersión preferido. El contenido sólido de dicha suspensión se puede elegir adecuadamente para cumplir con los requisitos del proceso de secado por aspersión preferido. El contenido de sólidos de la suspensión puede estar en el intervalo de 10 a 25% en peso. Los contenidos de sólidos preferidos de la suspensión están en el intervalo de 10 a 20% en peso, más preferiblemente de 12 a 18% en peso, más preferiblemente de 14 a 16% en peso. También es posible separar el precursor de B-MWW directamente de su licor madre mediante secado por aspersión, granulación por aspersión, secado por película fina, secado por tambor o secado por contacto al vacío, preferiblemente secado por aspersión. En este caso, es posible aumentar o disminuir el contenido de precursor de B-MWW del licor madre antes de la separación de manera adecuada mediante la concentración o dilución de la suspensión. La concentración se puede lograr, por ejemplo, mediante evaporación o filtración adecuada. Si el secado se realiza mediante secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 150 a 600 °C, más preferiblemente de 200 a 350 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 70 a 190 °C, más preferiblemente de 120 a 160 °C.

25 Después del secado, preferiblemente secado por aspersión, el precursor de B-MWW se somete a calcinación para obtener el B-MWW. Durante la calcinación, el compuesto de plantilla MWW es preferiblemente al menos parcialmente, más preferiblemente esencialmente eliminado completamente de la estructura de entramado. Las temperaturas de calcinación preferidas están en el intervalo de 500 a 700°C, más preferiblemente de 550 a 675°C, más preferiblemente de 600 a 650°C. Las atmósferas preferidas bajo las cuales se realiza la calcinación incluyen nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido. Los tiempos de calcinación preferidos están en el intervalo de 0,1 a 24 h, preferiblemente de 1 a 24 h, más preferiblemente de 2 a 18 h, más preferentemente de 4 a 12 h. Si, por ejemplo, la calcinación se lleva a cabo en un calcinador rotativo, los tiempos de calcinación están preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2 h.

35 No existen restricciones específicas con respecto al modo de calcinación. Por lo tanto, es posible realizar la calcinación en modo discontinuo, en modo semicontinuo o en modo continuo. En particular, en el caso de que el proceso se realice en una escala mayor, se prefiere realizar la calcinación en modo semicontinuo o en modo continuo, más preferiblemente en modo continuo. Aún más preferiblemente, la calcinación del precursor de B-MWW se lleva a cabo en modo continuo con una tasa de más de 0,2 kg de precursor de B-MWW por hora, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0 kg de precursor de B-MWW por hora, más preferiblemente de 0,5 a 2,0 kg de precursor de B-MWW por hora. Los aparatos concebibles que pueden usarse para tal calcinación continua preferida incluyen, por ejemplo, un calcinador de banda.

45 Con respecto a la distribución del tamaño de partícula de las partículas del B-MWW obtenidas de (b), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en particular, en el caso de que la etapa (b) comprenda el secado por aspersión y las partículas de B-MWW se obtengan en forma de un polvo de atomización, las partículas de la B-MWW obtenidas de (b) tienen un valor Dv_{10} de al menos 1 micrómetro tal como al menos 2 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 micrómetros, un valor Dv_{50} de al menos 5 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 micrómetros y un valor Dv_{90} de al menos 12 micrómetros tal como menos de 15 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de 50 a 30 micrómetros.

55 El término "valor Dv_{10} ", tal como se menciona en el contexto de la presente invención, describe el tamaño de partícula promedio en el que el 10% en volumen de las partículas tiene un tamaño más pequeño. De manera similar, el término "valor Dv_{50} " al que se hace referencia en el contexto de la presente invención describe el tamaño de partícula promedio donde 50% en volumen de las partículas tienen un tamaño más pequeño, y el término "valor Dv_{90} " como se menciona en el contexto de la presente invención describe el tamaño de partícula promedio en el que 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño más pequeño. En particular, debe entenderse que los valores Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} a los que se hace referencia en el contexto de la presente invención se determinan utilizando el aparato y los parámetros respectivos como se describe específicamente en el Ejemplo de referencia 1.

60 Preferiblemente, el B-MWW obtenido de (b) tiene un área superficial específica BET multipunto de al menos 300 m²/g, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m²/g, de acuerdo con se determine de acuerdo con la norma DIN 66131.

65 El material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW, especialmente el material zeolítico separado, secado por aspersión y calcinado obtenido de (b) se somete a una eliminación del boro en (c) tratando el B-MWW con

un sistema de disolvente líquido de donde se obtiene material zeolítico que tiene una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1, y en el que el material zeolítico se separa al menos parcialmente del sistema de disolvente líquido.

En general, no existen restricciones específicas con respecto a la naturaleza química del sistema de disolvente líquido utilizado en (c). Por lo tanto, puede ser concebible usar un sistema acuoso ácido para disminuir la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ del material zeolítico obtenido de (b) a un valor de como máximo 0,02:1. Como ácidos, el sistema de disolvente líquido puede comprender, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico o ácido tartárico. Preferiblemente, el sistema de disolvente líquido usado en (c) se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos. Con respecto a los alcoholes monohídricos y los alcoholes polihídricos, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, estos alcoholes contienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los alcoholes polihídricos comprenden preferiblemente de 2 a 5 grupos hidroxilo, más preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo, preferiblemente 2 o 3 grupos hidroxilo. Los alcoholes monohídricos especialmente preferidos son metanol, etanol y propanol tal como 1-propanol y 2-propanol. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos son etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol. Si se emplean mezclas de dos o más de los compuestos descritos anteriormente, se prefiere que estas mezclas comprendan agua y al menos un alcohol monohídrico y/o al menos un alcohol polihídrico. Más preferiblemente, el sistema de disolvente líquido consiste en agua. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso definido anteriormente y al material zeolítico obtenible u obtenido a partir del mismo, en el que el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua.

Además, se prefiere especialmente que el sistema disolvente líquido no contenga un ácido inorgánico o un ácido orgánico o una sal del mismo, seleccionándose el ácido del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de ellos, preferiblemente agua, y en el que el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido orgánico o inorgánico, 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. Aún más preferiblemente, la presente invención también se refiere al proceso anterior, en el que en (c), 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, en el que preferiblemente, el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

En lo que respecta a la cantidad de material zeolítico que se emplea con respecto a la cantidad de sistema de disolvente líquido, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en (c), la relación en peso del sistema de disolvente líquido en relación con B-MWW está en el intervalo de 5:1 a 40:1, preferiblemente de 7,5:1 a 30:1, más preferiblemente de 10:1 a 20:1, más preferiblemente de 12:1 a 18:1.

Las condiciones de tratamiento de acuerdo con (c) no están específicamente restringidas, siempre que el sistema de disolvente descrito anteriormente esté en su estado líquido y que la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ disminuya a un valor de, a lo sumo, 0,02:1. En particular, Con respecto a las temperaturas preferidas que se describen a continuación, el experto en la materia elegirá la presión respectiva bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento para mantener el sistema disolvente en su estado líquido.

En cuanto a la temperatura de acuerdo con (c), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el tratamiento de acuerdo con (c) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C, preferiblemente de 90 a 115 °C, más preferiblemente de 95 a 105 °C.

En cuanto a la duración del tratamiento de acuerdo con (c), no existen restricciones específicas. El tiempo mencionado a continuación debe entenderse como el tiempo en el que el sistema de disolvente líquido se mantiene a la temperatura de tratamiento descrita anteriormente. Preferiblemente, en (c), el tratamiento se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 12 h.

De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (c) se puede llevar a cabo a reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, utilizado para el tratamiento de acuerdo con (c) está equipado preferiblemente con un condensador de reflujo. Durante (c), la temperatura del sistema de disolvente líquido se mantiene esencialmente constante o se cambia, el tratamiento con el sistema de disolvente líquido se lleva a cabo a dos o más temperaturas diferentes. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene esencialmente constante dentro de los intervalos definidos anteriormente. Por lo tanto, se prefiere que en (c), el tratamiento se lleve a cabo en un sistema abierto bajo reflujo.

De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (c) se puede llevar a cabo en un sistema cerrado, preferiblemente un autoclave, a presión autógena. Además, se prefiere que en (c), el tratamiento se lleve a cabo bajo presión autógena, preferiblemente en un autoclave, sin reflujo.

5 Durante el tratamiento de acuerdo con (c), se prefiere además agitar adecuadamente el sistema de disolvente líquido. Durante (c), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se cambia, el tratamiento con el sistema de disolvente líquido de acuerdo con (c) se lleva a cabo a dos o más velocidades de agitación diferentes. Más preferiblemente, el B-MWW se suspende en el sistema de disolvente líquido a una primera velocidad de agitación, y durante el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente, la velocidad de agitación se cambia, preferiblemente se incrementa. Las velocidades de agitación como tales pueden elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen del sistema de disolvente líquido, la cantidad del B-MWW empleada, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del B-MWW a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferiblemente de 150 a 270 r.p.m., más preferiblemente de 240 a 260 r.p.m.

15 Después del tratamiento de acuerdo con (c), el material zeolítico obtenido que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 se separa adecuadamente, al menos parcialmente, del sistema de disolvente líquido de acuerdo con (c). Todos los métodos para separar el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la suspensión respectiva son concebibles. Estos métodos incluyen 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, el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se separa preferiblemente de la suspensión por filtración. Preferiblemente, se obtiene una torta de filtro que se somete preferiblemente a lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica un lavado, se puede preferir continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de como máximo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de como máximo 850 microSiemens/cm, más preferiblemente de como máximo 700 microSiemens/cm.

20 Después de separar el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la suspensión, preferiblemente logrado mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se somete opcionalmente a secado, por ejemplo, sometiendo la torta del filtro a una corriente de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno, preferiblemente una corriente de nitrógeno. Por lo tanto, se prefiere que antes de (ii), el material zeolítico se someta a secado. En cuanto a la duración y la temperatura de secado no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferiblemente de 120 a 150 °C, durante un período en el intervalo de 5 a 70 h, preferiblemente de 15 a 25 h.

30 Después de la separación del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de la suspensión, preferiblemente por filtración, y preferiblemente después del lavado, y antes del secado, el material de zeolítico lavado que tiene una estructura de entramado MWW puede someterse a secado previo, por ejemplo, someténdolo a una corriente de gas adecuada, como aire, aire empobrecido o nitrógeno, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h.

40 Se prefiere que (c) comprenda secar, preferiblemente secar por aspersión el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1. Por lo tanto, la torta de filtro obtenida preferiblemente en (c), preferiblemente después del secado previo, se suspende preferiblemente en un líquido adecuado, preferiblemente agua, para permitir el secado por aspersión preferido. El contenido sólido de dicha suspensión se puede elegir adecuadamente para cumplir con los requisitos del proceso de secado por aspersión preferido. También es concebible separar el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 de la suspensión respectiva por secado por aspersión o granulación por aspersión, preferiblemente por pulverización. En este caso, es posible aumentar el contenido del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 de la suspensión respectiva antes de la separación de manera adecuada concentrando la suspensión. La concentración se puede lograr, por ejemplo, mediante evaporación adecuada. Si el secado se realiza mediante secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 200 a 400 °C, más preferiblemente de 230 a 340 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 120 a 190 °C, más preferiblemente de 140 a 170 °C.

55 Preferiblemente, el proceso de la presente invención no comprende una etapa de calcinación que generalmente implica el calentamiento del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 obtenida de (c) por encima de una temperatura de 500 °C. Por lo tanto, se prefiere que el material zeolítico separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 obtenido de (c) no se someta a calcinación.

60 Con respecto a la distribución del tamaño de partícula de las partículas del material zeolítico que tienen una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 obtenida de (c), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en particular, en el caso de que la etapa (c) comprenda secado por aspersión y las

partículas se obtengan en forma de un polvo en aspersión, las partículas obtenidas de (c) tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, preferiblemente de 3 a 10 micrómetros, más preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 7 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 200 micrómetros, preferiblemente de 12 a 90 micrómetros, más preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.

Además, se prefiere que el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 obtenido de (c) tenga un área de superficie específica BET multipunto en el intervalo de 370 a 500 m^2/g , preferiblemente de 380 a 480 m^2/g , de acuerdo con se determina de acuerdo con la norma DIN 66131.

De acuerdo con la presente invención, el tratamiento de acuerdo con (c) con el sistema de disolvente líquido reduce la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de la estructura del material zeolítico; por lo tanto, es un proceso para eliminar al menos parcialmente B de la estructura de entramado MWW. Por lo tanto, la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ del material zeolítico obtenido de (b) es más alta que la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ del material zeolítico obtenido de (c). Preferiblemente, en (i), la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ es a lo sumo de 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1, y en el que al menos 99,5% en peso, más preferiblemente menos el 99,9% en peso de la estructura del marco MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 .

Se prefiere que el material zeolítico obtenido a partir de (i) esté en forma de un polvo, preferiblemente en forma de un polvo en aspersión en el que el polvo en aspersión resulte del secado por aspersión en (b) y/o secado por aspersión en (c), como se describió anteriormente.

Preferiblemente, en la etapa (i), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 , en el que la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ es a lo sumo de 0,02:1 y en el que al menos el 99% en peso de la estructura de entramado MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 , se proporciona mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas están definidas por las siguientes realizaciones 1 a 31 y las respectivas dependencias como se indica:

1. Un proceso para preparar un material zeolítico libre de aluminio sin boro que comprende la estructura de entramado MWW (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 plantilla MWW que obtiene el precursor de B-MWW en su licor madre, teniendo el licor madre un pH superior a 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 6 a 9;

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

(d) preferiblemente lavar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente la torta de filtro obtenida de (c), en el que el lavado se realiza preferiblemente usando agua como agente de lavado;

(e) opcionalmente, secar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), a una temperatura en el intervalo de 5 a 200 °C, preferiblemente de 5 a 70 °C, más preferiblemente de 20 a 50 °C, más preferiblemente de 20 a 40 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C, en el que el secado se lleva a cabo preferiblemente sometiendo el B-MWW a una corriente de gas, preferiblemente una corriente de nitrógeno;

(f) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa, que contenga el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), y que tenga un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, preferiblemente de 12 a 18% en peso, más preferiblemente de 14 a 16% en peso;

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

(h) calcinar el polvo en aspersión obtenido de (g) que contiene el precursor de B-MWW, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferiblemente de 550 a 650 °C, más preferiblemente de 575 a 625 °C durante un período de tiempo en el intervalo de 0,1 a 24 h, preferiblemente de 1 a 24 h, más preferiblemente de 2 a 18 h, más preferiblemente de 6 a 12 h, obteniendo un polvo en aspersión del cual al menos 99%, más preferiblemente al menos 99,5% en peso consisten en el B-MWW;

(j) eliminar el boro del B-MWW obtenido en (h) tratando el B-MWW con un sistema de disolvente líquido, obteniendo así un B-MWW sin boro (MWW), en el que el sistema de 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 el que dicho sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, seleccionándose el ácido del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico y ácido tartárico;

(k) separar el MWW del sistema de disolvente líquido;

(l) secar preferiblemente el MWW separado, preferiblemente mediante secado por aspersión.

2. El proceso de la realización 1, en el que en (a), al menos el 95% en peso, preferiblemente al menos el 99% en peso, más preferiblemente al menos el 99,9% en peso de la mezcla de síntesis consiste en el agua, la fuente de silicio, la fuente de boro, y el compuesto de la plantilla.
- 5 3. El proceso de la realización 1 o 2, en el que en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal y una mezcla de los mismos, siendo la fuente de silicio preferiblemente sílice coloidal, más preferiblemente sílice estabilizada con amoníaco, la fuente de boro se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico, boratos, óxido de boro y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de boro preferiblemente ácido bórico, y el compuesto de plantilla MWW seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el compuesto de plantilla MWW preferiblemente piperidina.
- 10 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que en (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, preferiblemente de 0,6:1 a 1,9:1, más preferiblemente de 0,9:1 a 1,4:1, el agua relativa a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 25:1, más preferiblemente de 6:1 a 20:1; y el compuesto de plantilla en relación con 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.
- 15 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que 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, durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, preferiblemente de 6 a 60 h, más preferiblemente de 12 a 50 h.
- 20 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo al menos parcialmente con agitación.
- 25 7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que en (a), la mezcla de síntesis contiene adicionalmente un material de siembra, preferiblemente un material zeolítico que comprende la estructura de entramado MWW, más preferiblemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura de entramado MWW.
- 30 8. El proceso de la realización 7, en el que la mezcla de síntesis contiene el material de siembra, en relación con la fuente de silicio, en una relación en peso en el intervalo de 0,01:1 a 1:1, preferiblemente de 0,02:1 a 0,5:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,1:1, calculada como cantidad de material de siembra en kg con relación al silicio contenido en la fuente de silicio calculada como dióxido de silicio en kg.
- 35 9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que el pH del licor madre obtenido de (a) es superior a 10, preferiblemente en el intervalo de 10,5 a 12, más preferiblemente de 11 a 11,5.
- 40 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que en (b), el pH del licor madre obtenido en (a) se ajusta a un valor en el intervalo de 6,5 a 8,5, preferiblemente de 7 a 8.
- 45 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que en (b), el pH se ajusta mediante un método que comprende
- (i) agregar un ácido al licor madre obtenido de (a) que contiene el precursor de B-MWW, en el que la adición se realiza preferiblemente al menos parcialmente con agitación.
- 50 12. El proceso de la realización 11, en el que en (i), la adición se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 a 70°C, preferiblemente de 20 a 70°C, más preferiblemente de 30 a 65°C, más preferiblemente de 40 a 60°C.
- 55 13. El proceso de la realización 11 o 12, en el que en (i), el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.
- 60 14. El proceso de la realización 13, en el que el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el ácido inorgánico preferiblemente ácido nítrico.
- 65 15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 11 a 14, comprendiendo además el método
- (ii) agitar el licor madre al que se agregó el ácido de acuerdo con (i), en el que durante (ii), no se agrega ácido al licor madre.
16. El proceso de la realización 15, en el que en (ii), la agitación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 a 70 °C, preferiblemente de 20 a 70 °C, más preferiblemente de 25 a 65 °C, más preferiblemente de 30 a 60°C.

- 5 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en el que en (b), el tamaño de las partículas contenidas en el licor madre, expresado por el valor respectivo de Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} , se incrementa en al menos el 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 4,5% con respecto a Dv_{10} , para al menos el 2%, preferiblemente al menos el 3%, más preferiblemente al menos el 4,5% con respecto a Dv_{50} , y para al menos el 5%, preferiblemente al menos el 6%, más preferiblemente al menos el 7% con respecto a Dv_{90} .
- 10 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en el que el licor madre de pH ajustado obtenido de (b) tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 4 a 9% en peso, más preferiblemente de 7 a 8% en peso, basado en el peso total del licor madre de pH ajustado obtenido de (b).
- 15 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en el que el licor madre de pH ajustado obtenido de (b) tiene una resistencia a la filtración en el intervalo de 10 a 100 $mPa*s/m^2$, preferiblemente de 10 a 50 $mPa*s/m^2$, más preferiblemente de 15 a 45 $mPa*s/m^2$, más preferiblemente de 20 a 40 $mPa*s/m^2$.
- 20 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, en el que en (d), la torta de filtro obtenida de (c) tiene una resistencia al lavado en el intervalo de 5 a 200 $mPa*s/m^2$, preferiblemente de 5 a 150 $mPa*s/m^2$, más preferiblemente de 10 a 50 $mPa*s/m^2$, más preferiblemente de 15 a 45 $mPa*s/m^2$, más preferiblemente de 20 a 40 $mPa*s/m^2$.
- 25 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en el que en (d), el lavado se lleva a cabo hasta que la conductividad del filtrado sea a lo sumo 300 microSiemens/cm, preferiblemente a lo sumo 250 microSiemens/cm, más preferiblemente a lo más 200 microSiemens/cm.
- 30 22. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 21, en el que la humedad residual del precursor de B-MWW obtenido de (c), preferiblemente de (d), más preferiblemente de (e), está en el intervalo de 80 a 90% en peso, preferiblemente de 80 a 85% en peso.
- 35 23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en el que en (h), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente en un calcinador rotativo, preferiblemente con un rendimiento en el intervalo de 0,5 a 20 kg de polvo en aspersión por hora.
- 40 24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en el que el grado de cristalinidad del B-MWW contenido en el polvo en aspersión obtenido de (h) es al menos $(75 \pm 5)\%$, preferiblemente al menos $(80 \pm 5)\%$, de acuerdo con lo determinado por DRX.
- 45 25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, en el que el área superficial específica BET del B-MWW contenido en el polvo en aspersión obtenido de (h) es al menos de 300 m^2/g , preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m^2/g , de acuerdo con lo determinado de acuerdo con la norma DIN 66131.
- 50 26. El proceso de la realización 1, en el que el disolvente líquido de acuerdo con el sistema (j) no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.
- 55 27. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 26, en el que el sistema disolvente líquido de acuerdo con (j) 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.
- 60 28. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 27, en el que el tratamiento de acuerdo con (j) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C, preferiblemente de 70 a 120°C, más preferiblemente de 90 a 115 °C, más preferiblemente de 90 a 110 °C, más preferiblemente de 90 a 105 °C, más preferiblemente de 95 a 105 °C, más preferiblemente de 95 a 100 °C.
- 65 29. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 28, en el que el tratamiento de acuerdo con (j) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 15 h, más preferentemente de 9 a 12 h.
30. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en el que el tratamiento de acuerdo con (j) se lleva a cabo con una relación en peso de B-MWW con respecto al sistema de disolvente líquido en el intervalo de 1:5 a 1:40, más preferiblemente de 1:10 a 1:30, más preferiblemente de 1:10 a 1:20.
31. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 30, que comprende (m) calcinar el MWW obtenido de (k) o (l), preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C.

Etapa (ii)

- 65 De acuerdo con la presente invención, el B-MWW sin boro preferiblemente separado, secado y opcionalmente calcinado obtenido de (i) se somete además a la etapa (ii) en la que se introduce titanio en el material para obtener un material zeolítico que contiene titanio.

En particular, en (ii), se introduce el titanio en el material zeolítico proporcionado en (i) mediante un proceso que comprende

- 5 (ii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto de plantilla MWW y una fuente de titanio, en el que la relación molar del compuesto de plantilla MWW con relación al Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,5:1 a 1,4:1; (ii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene un entramado MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (ii.1), obteniendo un licor madre que comprende el material zeolítico que
10 contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW.

En lo que respecta al compuesto de plantilla en (ii.1), no existen restricciones específicas siempre que se introduzca titanio en el material zeolítico proporcionado en (i). Preferiblemente, el compuesto de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ion N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo preferiblemente piperidina el compuesto de la plantilla MWW.
15

En lo que respecta a la fuente de titanio utilizada en (ii.1), no existen restricciones específicas siempre que se introduzca titanio en el material zeolítico proporcionado en (i). Preferiblemente, la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en tetrabutylortotitanato, tetraisopropilortotitanato, tetraetilortotitanato, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, terc-butóxido de titanio, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de titanio preferiblemente tetrabutylortotitanato.
20

Preferiblemente, en la mezcla de síntesis acuosa usada en (ii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO₂ y contenida en la fuente de titanio, relativa a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar de B₂O₃:SiO₂ a lo sumo de 0,02:1, está en el intervalo de 0,005:1 a 0,1:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,08:1, más preferiblemente de 0,02:1 a 0,06:1.
25

En cuanto a la cantidad de agua, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la relación molar de H₂O en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), con respecto al Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar de B₂O₃:SiO₂ a lo sumo de 0,02:1, está en el intervalo de 8:1 a 20:1, preferiblemente de 10:1 a 18:1, más preferiblemente de 12:1 a 16:1.
30

Preferiblemente, la relación molar del compuesto de plantilla MWW con relación al Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,6:1 a 1,5:1, preferiblemente de 0,8:1 a 1,4:1, más preferiblemente de 1,0:1 a 1,3:1.
35

La mezcla de síntesis obtenida en (ii.1) se somete a síntesis hidrotérmica de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. Puede ser concebible usar al menos un material de siembra adecuado en la etapa (ii.2) para obtener el material zeolítico que contiene titanio contenido en su licor madre. Por ejemplo, un material de siembra concebible es un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW.
40

En lo que respecta a la temperatura de la síntesis hidrotérmica, no existen restricciones específicas, siempre que se incorpore titanio en la cantidad deseada en el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW proporcionada en (i) y se obtiene el TiMWW deseado. Preferiblemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (ii.2) 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, más preferiblemente de 160 a menos de 180 °C, más preferiblemente de 170 a 177 °C.
45

Con respecto a la duración del tratamiento de acuerdo con (ii.2), no existen restricciones específicas. El tiempo mencionado a continuación debe entenderse como el tiempo durante el cual la mezcla acuosa sintetizada obtenida en (ii.1) se mantiene bajo la temperatura de tratamiento descrita anteriormente. Preferiblemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (ii.2) 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.
50

En general, no existen restricciones específicas con respecto al tipo de recipiente utilizado en (ii.2). Preferiblemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (ii.2) se lleva a cabo en un sistema cerrado a presión autógena.
55

Durante la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (ii.2), se prefiere agitar adecuadamente la mezcla de síntesis en la que la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se cambia. La velocidad de agitación como tal puede elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferiblemente de 70 a 150 r.p.m., más preferiblemente de 90 a 120 r.p.m.
60
65

Se prefiere que ni durante (ii.2), ni después (ii.2) y antes (iii), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se separe de su licor madre. Por lo tanto, el material zeolítico que contiene titanio no se somete a métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y/o centrifugación, ni durante (ii.2) ni después (ii.2) y antes (iii). Sorprendentemente, se encontró que tal etapa de separación puede evitarse, lo que hace que el proceso general sea aún más ventajoso.

Después de sintetizar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW en (ii.2), es posible aumentar el material zeolítico que contiene titanio que tiene un contenido de estructura de entramado MWW en el licor madre concentrando la suspensión o disminuir el material zeolítico que contiene titanio que tiene un contenido de estructura de entramado MWW en el licor madre diluyendo la suspensión. Dicha concentración o dilución se prefiere si el contenido sólido de la suspensión obtenida de (ii.2) no está en el intervalo preferido de 2 a 30% en peso, más preferiblemente de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 7 a 23% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. En este caso, la concentración o dilución se realiza para preparar una suspensión que tiene dichos contenidos sólidos preferidos.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que el licor madre sometido a (iii) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de la concentración o dilución, en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.

Etapa (iii)

Después de la síntesis hidrotérmica del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW descrita anteriormente, el licor madre obtenido de este modo que comprende el material zeolítico que contiene titanio se somete directamente a secado por aspersión.

Con respecto a las condiciones de secado por aspersión, no existen restricciones específicas, excepto que durante el secado por aspersión de acuerdo con (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700 °C, preferiblemente de 200 a 350 °C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.

En lo que respecta a la composición del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) con respecto a los contenidos de silicio, carbono y titanio, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) tiene un contenido de silicio en el intervalo de 30 a 40% en peso, calculado como silicio elemental, un contenido de carbono orgánico total de 0 a 14% en peso, y un contenido de titanio de 2,1 a 2,8% en peso, calculado como titanio elemental, cada uno basado en el peso total del material zeolítico.

Con respecto a la distribución del tamaño de partícula del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii), no existen restricciones específicas. Es preferible que las partículas del material zeolítico que tienen una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) tengan un valor Dv10 en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, preferiblemente de 3 a 10 micrómetros, más preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv50 en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 7 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv90 en el intervalo de 12 a 200 micrómetros, preferiblemente de 12 a 90 micrómetros, más preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.

En general, es concebible que el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) en forma de un polvo en aspersión se use como tal, por ejemplo como un catalizador, como un precursor de catalizador, como un soporte de catalizador, opcionalmente después del secado previo y/o secado y/o calcinación. Por ejemplo, si se usa como catalizador, puede emplearse en la reacción de epoxidación, que opcionalmente contiene adicionalmente al menos un metal noble o en combinación con un catalizador que contiene un metal noble, en caso de que la reacción de epoxidación se lleve a cabo utilizando hidrógeno y oxígeno como materiales de partida en los que el peróxido de hidrógeno se forma in situ durante la reacción de epoxidación. En caso de que se use peróxido de hidrógeno como material de partida, el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) en forma de un polvo en aspersión puede usarse como único catalizador de epoxidación. Aún más, es posible, en el caso de que el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) en forma de un polvo en aspersión se use como un precursor de catalizador, que el material zeolítico que contiene titanio que tenga una estructura de entramado MWW obtenida a partir de (iii) en forma de polvo en aspersión se someta a un proceso de moldeo, opcionalmente en combinación con al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice. Aún más, el polvo en aspersión como tal, o el polvo en aspersión antes del proceso de moldeo, o la pieza moldeada que contiene el polvo en aspersión, pueden someterse a una etapa de impregnación en la que preferiblemente el zinc se impregna sobre el polvo en aspersión o la pieza moldeada. Tal polvo o pieza moldeada impregnada con zinc se puede usar preferiblemente como catalizador de epoxidación.

Preferiblemente, el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) se someta a la etapa (iv) en la que el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5.

Preferiblemente, el proceso de la presente invención no comprende una etapa de calcinación que generalmente implica el calentamiento del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) por encima de una temperatura de 500 °C. Por lo tanto, se prefiere que después de (iii) y antes (iv), el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) no se someta a calcinación.

En lo que respecta a la cantidad de la solución acuosa utilizada en (iv), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW está en el intervalo de 10:1 a 30:1, preferiblemente de 15:1 a 25:1, más preferiblemente de 18 :1 a 22:1.

Preferiblemente, en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) se trata con una solución acuosa que comprende un ácido. Es concebible que la solución acuosa utilizada en (iv) comprenda un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico. El ácido orgánico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico y una mezcla de dos o más de los mismos. Preferiblemente, la solución acuosa usada en (iv) 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 los mismos, comprendiendo la solución acuosa preferiblemente ácido nítrico. Lo más preferido es que la solución acuosa no contenga ácido orgánico. Preferiblemente, en (iv), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2. Los valores de pH deben entenderse como determinados con un electrodo de vidrio sensible al pH.

Con respecto a la temperatura del tratamiento con la solución acuosa de acuerdo con (iv), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado 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. Preferiblemente, en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se trata con la solución acuosa durante un período en el intervalo de 0,1 a 6 h, más preferiblemente de 0,3 a 2 h, más preferiblemente de 0,5 a 1,5 h.

Mientras que en relación con el tipo de recipiente en el que se realiza el calentamiento en (iv), no existen restricciones particulares, el recipiente se elige adecuadamente para permitir tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW a las temperaturas descritas anteriormente, a cuyas temperaturas el sistema disolvente se encuentra en su estado líquido. Por lo tanto, en lo que se refiere a temperaturas más altas, en (iv), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

Durante el tratamiento de acuerdo con (iv), se prefiere agitar adecuadamente la solución acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. Durante (iv), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se cambia. La velocidad de agitación como tal puede elegirse adecuadamente dependiendo, por ejemplo, del volumen de la solución acuosa, la cantidad de material zeolítico empleado, la temperatura deseada y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW a las temperaturas descritas anteriormente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (rondas por minuto), más preferiblemente de 100 a 250 r.p.m., más preferiblemente de 180 a 220 r.p.m.

Después de tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5 de acuerdo con (iv), se prefiere separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW a partir de la solución acuosa.

En general, son posibles todos los métodos concebibles para separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW de la solución acuosa. 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 una realización de la presente invención, se prefiere separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW de la solución acuosa mediante secado directo por aspersión. Antes del secado por aspersión, es posible aumentar el material zeolítico que contiene titanio que tiene un contenido de estructura de entramado MWW en la solución acuosa al concentrar la suspensión o disminuir el material zeolítico que contiene titanio que tiene un contenido de estructura de entramado MWW en la solución acuosa diluyendo la suspensión. Preferiblemente, después del secado por aspersión, el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se somete a lavado con al menos un agente de lavado adecuado, preferiblemente

un lavado con agua, preferiblemente a una temperatura de hasta 50 °C, más preferiblemente de 15 a 50 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C.

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se separa de la solución acuosa por filtración adecuada, y el material así obtenido, por ejemplo en forma de una torta de filtro, se somete preferiblemente a lavado con al menos un agente de lavado adecuado, preferiblemente un lavado con agua, preferiblemente a una temperatura de hasta 50 °C, más preferiblemente de 15 a 50 °C, más preferiblemente de 15 a 35 °C, más preferiblemente de 20 a 30 °C.

10 Si se aplica un lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de a lo sumo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 700 microSiemens/cm.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso como el descrito anteriormente y que comprende además (v) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv) de la solución acuosa, opcionalmente seguido de lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un entramado MWW.

20 Opcionalmente, la etapa (v) puede comprender además el secado previo y/o el secado del material zeolítico separado que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW. Si se realiza un secado previo, es posible someter el material zeolítico a una corriente de gas adecuada, tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferiblemente de 5 a 8 h. Si se realiza el secado, es preferible someter el material zeolítico opcionalmente previamente secado a una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferiblemente de 110 a 150 °C, durante un período en el intervalo de 1 a 48 h, preferiblemente de 2 a 12 h, en una atmósfera adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno técnico.

25 Después de tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW con la solución acuosa de acuerdo con (iv), preferiblemente después de separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW de la solución acuosa de acuerdo con (v), y opcionalmente, pero no preferiblemente, después del secado previo y/o secado y/o calcinación, el material zeolítico que contiene titanio se somete a secado por aspersión.

30 Por lo tanto, se prefiere preparar una suspensión basada en el material zeolítico preferiblemente separado, más preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v). En lo que respecta al contenido de sólidos en la suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el contenido sólido de la suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio está en el intervalo de 2 a 35% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso total de la suspensión.

35 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso descrito anteriormente, que comprende además (vi) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), teniendo dicha suspensión un contenido de sólidos preferiblemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso total de la suspensión, y sometiendo la suspensión a secado por aspersión.

40 En general, no existen restricciones específicas con respecto a las condiciones de secado por aspersión. Preferiblemente, durante el secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700 °C, más preferiblemente de 200 a 330 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 100 a 180 °C, más preferiblemente de 120 a 180°C.

45 Aunque generalmente es posible usar el material seco obtenido de (v) o el material secado por aspersión obtenido de (vi), por ejemplo, como un catalizador, un precursor de catalizador o un soporte de catalizador como se describió anteriormente, se prefiere que el proceso definido anteriormente comprenda además calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), más preferiblemente de (vi), en el que la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C.

50 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende además (vii) calcinación del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), más preferiblemente de (vi), en el que la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferiblemente de 600 a 700°C.

60 Con respecto a la calcinación del material zeolítico obtenido de (iv), preferiblemente de (v), más preferiblemente de (vi), se prefiere que la calcinación se realice en modo continuo, preferiblemente con una tasa de más de 0,2 kg de

65

material zeolítico por hora, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0 kg de material zeolítico por hora, más preferiblemente de 0,5 a 2,0 kg de material zeolítico por hora.

5 Materiales zeolíticos preferidos

La presente invención también se refiere a un polvo en aspersión que comprende un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99,5% en peso, más preferiblemente al menos 99,9% en peso de la estructura de entramado consiste en titanio, silicio y oxígeno, y en la que al menos el 99% en peso de, preferiblemente al menos el 99,5% en peso, más preferiblemente al menos el 99,9% en peso del polvo en aspersión consiste en el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que el parámetro de red c del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW es $(25,2 \pm 0,2)$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado por medio de DRX.

15 La presente invención también se refiere a un polvo en aspersión que puede obtenerse u obtenerse de acuerdo con un proceso como se describió anteriormente, preferiblemente desde la etapa (iv) del proceso como se describió anteriormente, más preferiblemente a partir de la etapa (v) del proceso como se describió anteriormente, más preferiblemente de la etapa (vi) del proceso como se describió anteriormente.

20 En comparación con los procesos conocidos, se encontró sorprendentemente que el proceso de la presente invención tiene una influencia en la distancia entre capas del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW en que se obtiene una distancia entre capas reducida cuando se prepara un material zeolítico que contiene material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW de acuerdo con el procedimiento de la invención. Esta distancia entre capas generalmente se expresa mediante el parámetro de red c de la estructura de entramado, que tiene un valor de $(25,2 \pm 0,2)$ Angstroms y se determina a través de DRX.

25 Además, se encontró sorprendentemente que el proceso de la presente invención también tiene una influencia en el espectro UV/VIS del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW en comparación con el material preparado de acuerdo con procesos conocidos, el espectro UV/VIS muestra una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm y, además, no muestra ninguna banda con un máximo en el intervalo de al menos 250 nm. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al polvo en aspersión descrito anteriormente, en el que el espectro UV/VIS del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW tiene una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, y no tiene ninguna banda con un máximo en el intervalo de al menos 250 nm.

35 Preferiblemente, la cristalinidad del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW contenida en el polvo en aspersión de la presente invención, como se determina a través de DRX, es al menos $(77 \pm 5)\%$, preferiblemente al menos $(80 \pm 5)\%$, más preferiblemente al menos $(82 \pm 5)\%$. Debe entenderse que la cristalinidad a la que se hace referencia en el presente documento se determina como se describe en el Ejemplo de referencia 3.

40 En lo que se refiere al contenido de titanio y al contenido de silicio del polvo en aspersión de la presente invención, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el polvo en aspersión tiene un contenido de titanio, calculado como titanio elemental basado en el peso total del polvo en aspersión, en el intervalo de 1,5 a 2,0% en peso, preferiblemente de 1,8 a 2,0% en peso, y un contenido de silicio, calculado como silicio elemental basado en el peso total del polvo en aspersión, en el intervalo de 44 a 48% en peso, preferiblemente de 44 a 46% en peso.

50 El polvo en aspersión de la presente invención está presente en forma de partículas que tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, preferiblemente de 3 a 10 micrómetros, más preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 7 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 200 micrómetros, preferiblemente de 12 a 90 micrómetros, más preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.

55 Preferiblemente, el polvo en aspersión de la presente invención comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio ($4V/A$) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferiblemente de 15 a 45 nm, de acuerdo con lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 y que comprende macroporos que tienen un diámetro promedio de poro ($4V/A$) i de más de 50 nanómetros, preferiblemente en el intervalo de 0,06 a 3 micrómetros, de acuerdo con lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133.

60 Preferiblemente, el polvo en aspersión de la presente invención tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, a lo sumo de 0,1% en peso, basado en el peso total del polvo en aspersión.

Preferiblemente, el polvo en aspersión de la presente invención tiene un contenido de carbono orgánico total (TOC) de a lo sumo 0,1% en peso, basado en el peso total del polvo en aspersión.

65 Etapas adicionales del proceso

En general, es posible emplear el polvo en aspersión de acuerdo con la presente invención como tal, sin modificaciones adicionales, por ejemplo, como catalizador, como soporte de catalizador, como tamiz molecular, como adsorbente, como relleno, o similar.

5 También es concebible que, basándose en el polvo en aspersión de la presente invención, se prepare una pieza moldeada que contenga el polvo en aspersión. En tal proceso, el polvo en aspersión, opcionalmente después de una modificación adicional, se conforma adecuadamente y opcionalmente se trata posteriormente. Dichas modificaciones pueden comprender la impregnación del polvo en aspersión con una solución que contiene al menos un heteroátomo, incorporando así al menos un heteroátomo. Además, la pieza moldeada puede tratarse adecuadamente para
10 incorporar al menos un metal más noble. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso como el descrito anteriormente, que comprende además

(viii) conformar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de lo obtenido en (iv) o (v) o (vi) o (vii), preferiblemente en (vii), opcionalmente después de la modificación adecuada, preferiblemente después de la incorporación de al menos un heteroátomo, preferiblemente a través de la impregnación, obteniendo una pieza moldeada;

(ix) opcionalmente secar y/o calcinar el molde obtenido en (viii);

(x) someter opcionalmente la pieza moldeada obtenido en (viii) o (ix), preferiblemente en (ix), a un tratamiento con agua, en el que el tratamiento con agua comprende tratar la pieza moldeada con agua líquida en un autoclave bajo
20 presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C;

(xi) opcionalmente secar y/o calcinar la pieza moldeada tratado con agua.

Los heteroátomos adecuados de acuerdo con (viii) incluyen, pero no se limitan a, Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una mezcla de dos o más de los mismos. Preferiblemente, Zn se incorpora a través
25 de la impregnación.

Para formar en (viii), el material zeolítico que contiene titanio opcionalmente modificado que tiene una estructura de entramado MWW se puede mezclar con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y
30 opcionalmente con al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante.

Los 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. Minerales arcillosos y alúmina producida de forma natural o sintética, como, por ejemplo, alúmina alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi o theta y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o triaalcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al₂O₃. Otros aglutinantes concebibles podrían ser compuestos anfífilos que tienen una fracción polar y una no polar y grafito. Otros aglutinantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolinas, hectoritas, bentonitas, haloísitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Estos aglutinantes pueden usarse como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, durante el secado por aspersión y/o la subsiguiente calcinación, forman el aglutinante deseado. Los ejemplos de dichos precursores de aglutinante son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxítitanatos, tetraalcoxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxítitanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxítitanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxizirconato o de al menos un tetraalcoxizirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxítitanato y al menos un tetraalcoxizirconato. En el contexto de la presente invención, se pueden preferir los aglutinantes que comprenden completa o parcialmente SiO₂, o que son un precursor de SiO₂, a partir del cual se forma SiO₂. En este contexto, se pueden usar tanto sílice coloidal como la llamada sílice de "proceso húmedo" y la llamada sílice de "proceso seco". Particularmente, preferiblemente, esta sílice es sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500 m²/g. La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice de proceso húmedo está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo, Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otras cosas, en la presente invención se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal.

Los agentes formadores de poros incluyen, pero no se limitan a, polímeros tales como compuestos de vinilo poliméricos, tales como óxidos de polialquileño, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, tales como celulosa o derivados de celulosa como metil celulosa, o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados pueden ser, por ejemplo, pulpa o grafito. Si se desea lograr las características de los poros, se puede usar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, los agentes formadores de poros se eliminan mediante calcinación de acuerdo con (ix) y/o (xi).

65

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al polvo en aspersión como se describió anteriormente, que comprende una pieza moldeada, comprendiendo dicha pieza moldeada opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice. Además, la presente invención se refiere a una pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión de acuerdo con la presente invención, la pieza moldeada que comprende

5

Usos preferidos

Los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención, en particular el polvo en aspersión de la presente invención, preferiblemente obtenibles u obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, y/o las piezas moldeadas que contienen los materiales zeolíticos de acuerdo con la invención, pueden ser utilizados como tal para todos los fines concebibles, tales como catalizadores, soportes de catalizador, precursores de catalizador, tamices moleculares, adsorbentes, rellenos y similares.

10

De acuerdo con una realización preferida, el polvo en aspersión o la pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión se usan como un catalizador o como un cocatalizador, preferiblemente como un catalizador de reacción de oxidación, más preferiblemente un catalizador de reacción de epoxidación, más preferiblemente como un catalizador para la epoxidación de una olefina, en particular de propeno. Además, la presente invención se refiere a un proceso de oxidación, preferiblemente un proceso de epoxidación, más preferiblemente un proceso para la epoxidación de una olefina, más preferiblemente para la epoxidación de propeno, en el que el polvo en aspersión de la presente invención o la pieza moldeada que contiene el polvo en aspersión de la presente invención se emplea como catalizador. De acuerdo con esta realización, el polvo en aspersión o la pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión opcionalmente contiene adicionalmente o soporta al menos un metal noble, en particular en el caso de que la reacción de epoxidación se realice a partir de hidrógeno y oxígeno como materiales de partida, en el que se forma peróxido de hidrógeno in situ durante la reacción de epoxidación. De acuerdo con esta realización, el polvo en aspersión o la pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión se puede usar como catalizador además de un catalizador adicional que forma peróxido de hidrógeno in situ a partir de hidrógeno y oxígeno.

15

20

25

De acuerdo con una realización especialmente preferida, el polvo en aspersión o la pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión, en particular el polvo en aspersión, se usa como un precursor de catalizador en un proceso para preparar un catalizador, en el que el proceso de preparación de un catalizador comprende impregnar el polvo en aspersión o la pieza moldeada, en particular el polvo en aspersión, con al menos un compuesto que contiene zinc y formando opcionalmente el polvo en aspersión impregnado en una pieza moldeada, que opcionalmente contiene al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice. Además, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un catalizador de ZnTiMWW, que comprende impregnar el polvo en aspersión o la pieza moldeada, en particular el polvo en aspersión, con al menos un compuesto que contiene cinc y, opcionalmente, formar el polvo en aspersión impregnado o la pieza moldeada, en particular, el polvo en aspersión, a una pieza moldeada, que contiene opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

30

35

La presente invención se caracteriza adicionalmente por las siguientes realizaciones y las combinaciones de estas realizaciones como se indica por las respectivas dependencias:

40

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

45

(i) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 , en el que la relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ es a lo sumo de 0,02:1 y en el que al menos el 99% en peso de la estructura del entramado MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 ;

(ii) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (i) que comprende

50

(ii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto plantilla MWW y una fuente de titanio, en el que la relación molar del compuesto plantilla MWW con relación al Si, calculado como SiO_2 y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,5:1 a 1,4:1;

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

55

(iii) secado por aspersión del licor madre obtenido de (ii.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que durante el secado por aspersión en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700 °C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.

60

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que en (i), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se proporciona mediante un proceso que comprende

65

- (a) Sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 con una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ superior a 0,02:1 de una mezcla de síntesis que contiene una fuente de silicio, una fuente de boro y un compuesto plantilla MWW, obteniendo el precursor de B-MWW en su licor madre;
- 5 (b) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, y calcinar el precursor de B-MWW separado, obteniendo un B-MWW;
- (c) eliminar el boro del B-MWW obtenido de (b) tratando el B-MWW con un sistema de disolvente líquido obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ de a lo sumo de 0,02:1, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema disolvente líquido.
- 10 3. El proceso de la realización 2, en el que en (a), la fuente de silicio comprende sílice coloidal estabilizada con amoníaco, la fuente de boro comprende ácido bórico, y el compuesto plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametenilamina, 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 y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo el compuesto plantilla MWW preferiblemente piperidina.
- 15 4. El proceso de la realización 2 o 3, en el que el pH de la suspensión obtenida en (a) es mayor que 10, preferiblemente al menos 10,5, más preferiblemente al menos 11, y en el que después de (a) y antes de (b), el pH de la suspensión obtenida en (a) se ajusta a un valor de a lo sumo 10, preferiblemente a lo sumo 9, más preferiblemente a lo sumo 8, más preferiblemente en el intervalo de 7 a 8.
- 20 5. El proceso de la realización 4, en el que el pH de la suspensión obtenida en (a) se ajusta sometiendo la suspensión obtenida en (a) a un tratamiento con ácido, en el que el ácido es preferiblemente un ácido inorgánico, más preferiblemente seleccionado 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 más preferiblemente ácido nítrico.
- 25 6. El proceso de la realización 4 o 5, en el que después del tratamiento con ácido, la suspensión se somete a filtración de acuerdo con (b).
- 30 7. El proceso de cualquier realización 2 a 6, en el que (b) comprende secar el precursor de B-MWW, preferiblemente secar por aspersion el precursor de B-MWW.
8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 7, en el que en (b) la calcinación del precursor de B-MWW se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C.
- 35 9. El proceso de la realización 8, en el que la calcinación del precursor de B-MWW se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente con una tasa de más de 0,2 kg de precursor de B-MWW por hora, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0 kg de precursor de B-MWW por hora, más preferiblemente de 0,5 a 1,5 kg de precursor de B-MWW por hora.
- 40 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 9, en el que en (b), el B-MWW se obtiene en forma de partículas que tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, preferiblemente de 3 a 10 micrómetros, más preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 7 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 200 micrómetros, preferiblemente de 12 a 90 micrómetros, más preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.
- 45 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 10, en el que el B-MWW obtenido en (b) tiene un área superficial específica BET multipunto de al menos 300 m^2/g , preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m^2/g , como lo determinado de acuerdo con la norma DIN 66131.
- 50 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 11, en el que en (c), 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, en el que preferiblemente, el sistema de disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.
- 55 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 12, en el que en (c), la relación en peso del sistema de disolvente líquido con respecto al B-MWW está en el intervalo de 5:1 a 40:1, preferiblemente de 7,5:1 a 30:1, más preferiblemente de 10:1 a 20:1.
- 60 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 13, en el que en (c), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C, preferiblemente de 90 a 115 °C, más preferiblemente de 95 a 105 °C.
- 65 15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 14, en el que en (c), el tratamiento se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, preferiblemente de 7 a 17 h, más preferiblemente de 8 a 12 h.

ES 2 731 815 T3

16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 15, en el que en (c), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo o en un sistema cerrado sin reflujo.
- 5 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 16, en el que (c) comprende secar, preferiblemente secar por aspersión el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de a lo sumo de 0,02:1.
- 10 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 17, en el que el material zeolítico separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de a lo sumo de 0,02:1 obtenido de (c) no se somete a calcinación antes de (ii).
- 15 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 18, en el que en (c), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ de a lo sumo 0,02:1 se obtiene en forma de partículas que tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, preferiblemente de 3 a 10 micrómetros, más preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 7 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 200 micrómetros, preferiblemente de 12 a 90 micrómetros, más preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.
- 20 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 2 a 19, en el que el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1 obtenido de (c) tiene un área de superficie específica BET multipunto en el intervalo de 370 a 500 m^2/g , preferiblemente de 380 a 480 m^2/g , de acuerdo con se determina de acuerdo con la norma DIN 66131.
- 25 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que la relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW proporcionada en (i) es a lo sumo de 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1, en el que al menos el 99,5% en peso, más preferiblemente al menos el 99,9% en peso de la estructura de entramado MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 .
- 30 22. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 21, en el que en (ii.1), el compuesto de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ión 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 y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la composición de la plantilla MWW, preferiblemente piperidina.
- 35 23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en el que en (ii.1), la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en tetrabutilortotitanato, tetraisopropilortotitanato, tetraetilortotitanato, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, terc-butóxido de titanio, y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de titanio preferiblemente tetrabutilortotitanato.
- 40 24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO_2 y contenida en la fuente de titanio, con respecto al Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1, está en el intervalo de 0,005:1 a 0,1:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,08:1, más preferiblemente de 0,02:1 a 0,06:1.
- 45 25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de H_2O con respecto a Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar de $B_2O_3:SiO_2$ a lo sumo de 0,02:1, está en el intervalo de 8:1 a 20:1, preferiblemente de 10:1 a 18:1, más preferiblemente de 12:1 a 16:1.
- 50 26. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 25, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar del compuesto de plantilla MWW con relación al Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,5:1 a 1,7:1, preferiblemente de 0,8:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,0:1 a 1,3:1.
- 55 27. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 26, en el que en (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250 °C, preferiblemente de 120 a 200 °C, más preferiblemente de 160 a 180 °C.
- 60 28. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 27, en el que en (ii.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.
- 65 29. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 28, en el que en (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
30. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en el que ni durante (ii.2), ni después (ii.2) y antes (iii), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se separa de su licor madre.

- 5 31. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 30, en el que el licor madre sometido a (iii) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de la concentración o dilución, en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.
- 10 32. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 31, en el que durante el secado por aspersión en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 350 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.
- 15 33. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 32, en el que el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) tiene un contenido de Si en el intervalo de 30 a 40% en peso, calculado como Si elemental, un contenido total de carbono orgánico (TOC) en el intervalo de 0 a 14% en peso, y un contenido de Ti de 2,1 a 2,8% en peso, calculado como titanio elemental, en cada caso basado en el peso total del material zeolítico.
- 20 34. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 33, en el que en (iii), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se obtiene en forma de partículas que tienen un valor Dv10 en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, preferiblemente de 3 a 10 micrómetros, más preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv50 en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 7 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv90 en el intervalo de 12 a 200 micrómetros, preferiblemente de 12 a 90 micrómetros, más preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.
- 25 35. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 34, que comprende además (iv) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5.
- 30 36. El proceso de la realización 35, en el que después de (iii) y antes (iv), el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) no se somete a calcinación.
- 35 37. El proceso de la realización 35 o 36, en el que en (iv), la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW está en el intervalo de 10:1 a 30:1, preferiblemente de 15:1 a 25:1, más preferiblemente de 18:1 a 22:1.
- 40 38. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 37, en el que en (iv), la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de los mismos, la solución acuosa comprende preferiblemente ácido nítrico.
- 45 39. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 38, en el que en (iv), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2.
- 50 40. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 39, en el que en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado 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.
- 55 41. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 40, en el que en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado 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.
- 60 42. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 41, en el que el tratamiento de acuerdo con (iv) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 65 43. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 42, que comprende además (v) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv) de la solución acuosa, opcionalmente seguido de lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un entramado MWW.
44. El proceso de la realización 43, en el que (v) comprende secar el material zeolítico que contiene titanio separado y opcionalmente lavado que tiene una estructura de entramado MWW.
45. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 44, que comprende además (vi) preparar una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), teniendo dicha suspensión un contenido de sólidos preferiblemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la suspensión, y sometiendo la suspensión a secado por aspersión.

46. El proceso de la realización 45, en el que durante el secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700°C, preferiblemente de 200 a 330°C, y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 100 a 180 °C, preferiblemente de 120 a 180 °C.
- 5 47. El proceso de cualquiera de las realizaciones 35 a 46, que comprende además (vii) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), más preferiblemente de (vi), en el que la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C.
- 10 48. El proceso de la realización 47, en el que en (vii), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente con una tasa de más de 0,2 kg de material zeolítico por hora, más preferiblemente 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.
- 15 49. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 48, que comprende además (viii) conformar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de la obtenida en (iv) o (v) o (vi) o (vii), preferiblemente en (vii), opcionalmente después de la modificación adecuada, preferiblemente después de la incorporación de al menos un heteroátomo, obteniendo una pieza moldeada; (ix) opcionalmente secar y/o calcinar la pieza moldeada obtenido en (viii);
- 20 (x) someter opcionalmente la pieza moldeada obtenida en (viii) o (ix), preferiblemente en (ix), a un tratamiento con agua, en el que el tratamiento con agua comprende tratar la pieza moldeada con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C; (xi) opcionalmente secar y/o calcinar la pieza moldeada tratada con agua.
- 25 50. Un polvo en aspersión que comprende un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que al menos el 99% en peso de la estructura del entramado consiste en titanio, silicio y oxígeno, y en el que al menos el 99% en peso del polvo en aspersión consiste en el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que el parámetro de red c del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW es $(25,2 \pm 0,2)$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado por
- 30 DRX, y en el que el espectro UV/VIS del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW tiene una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, y no tiene banda con un máximo en el intervalo de al menos 250 nm, y en el que las partículas del polvo en aspersión tiene un valor Dv10 en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, un valor Dv50 en el intervalo de 5 a 50 micrómetros y un valor Dv90 en el intervalo de 12 a 200 micrómetros.
- 35 51. El polvo en aspersión de la realización 50, en el que la cristalinidad del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, de acuerdo con lo determinado mediante DRX, es al menos $(77 \pm 5)\%$, preferiblemente al menos $(80 \pm 5)\%$, más preferiblemente al menos $(82 \pm 5)\%$.
- 40 52. El polvo en aspersión de la realización 50 o 51, que tiene un contenido de Ti, calculado como Ti elemental, en el intervalo de 1,5 a 2,0% en peso, preferiblemente de 1,8 a 2,0% en peso, y un contenido de Si, calculado como Si elemental, en el intervalo de 44 a 48% en peso, preferiblemente de 44 a 46% en peso, en cada caso con base en el peso total del polvo en aspersión.
- 45 53. El polvo en aspersión de cualquiera de las realizaciones 50 a 52, que tiene un contenido total de carbono orgánico (TOC) de a lo sumo 0,1% en peso, con base en el peso total del polvo en aspersión.
- 50 54. El polvo en aspersión de cualquiera de las realizaciones 50 a 53, que tiene un contenido de boro, calculado como boro elemental, de a lo sumo de 0,1% en peso, con base en el peso total del polvo en aspersión.
- 55 55. El polvo en aspersión de cualquiera de las realizaciones 50 a 54, en el que las partículas del polvo en aspersión tienen un valor Dv10 en el intervalo de 3 a 10 micrómetros, preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv50 en el intervalo de 7 a 50 micrómetros, preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv90 en el intervalo de 12 a 90 micrómetros, preferiblemente de 13 a 70 micrómetros.
- 60 56. El polvo en aspersión de cualquiera de las realizaciones 50 a 55, que comprende mesoporos que tienen un diámetro promedio de poro (4V/A) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferiblemente de 15 a 45 nm, de acuerdo con lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende macroporos que tienen un diámetro promedio de poro (4V/A) de más de 50 nanómetros, preferiblemente en el intervalo de 0,06 a 3 micrómetros, de acuerdo con lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133.
- 65 57. El polvo en aspersión de cualquiera de las realizaciones 50 a 56, que puede obtenerse u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 48, o un polvo en aspersión obtenible u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 48.

58. El polvo en aspersión de cualquiera de las realizaciones 50 a 57, comprendido en una pieza moldeada, comprendiendo dicha pieza moldeada opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
59. Una pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 50 a 58, la pieza moldeada que comprende opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
60. Uso del polvo en aspersión de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 50 a 59 o la pieza moldeada de acuerdo con la realización 59 como catalizador, como soporte de catalizador o como precursor de catalizador.
61. El uso de la realización 60, en el que el polvo en aspersión o la pieza moldeada se usa como un catalizador para la epoxidación de una olefina, en el que al menos un metal precioso está opcionalmente contenido o soportado en el polvo en aspersión o en la pieza moldeada.
62. El uso de la realización 60, en el que el polvo en aspersión o la pieza moldeada, preferiblemente el polvo en aspersión, se usa como un precursor de catalizador en un procedimiento para el proceso de preparación de un catalizador, en el que el proceso para la preparación de un catalizador comprende impregnar el polvo en aspersión con al menos un compuesto que contiene zinc y, opcionalmente, formar el polvo en aspersión impregnado en una pieza moldeada, que opcionalmente contiene al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
63. Un método para utilizar el polvo en aspersión de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 50 a 59 o la pieza moldeada de acuerdo con la realización 59 como catalizador, como soporte de catalizador o como precursor de catalizador.
64. El método de la realización 63, en el que el polvo en aspersión o la pieza moldeada se usa como un catalizador para la epoxidación de una olefina, en el que al menos un metal precioso está opcionalmente contenido o soportado en el polvo en aspersión o en la pieza moldeada.
65. El método de la realización 63, en el que el polvo en aspersión o la pieza moldeada se usa como un precursor de catalizador en un procedimiento para el proceso de preparación de un catalizador, en el que el proceso para la preparación de un catalizador comprende impregnar el polvo en aspersión con al menos un compuesto que contiene cinc y formando opcionalmente el polvo en aspersión impregnado en una pieza moldeada, que opcionalmente contiene al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
- La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos:

Ejemplo de referencia 1: Determinación de los valores Dv10, Dv50 y Dv90

1. Preparación de la muestra

Se suspende 1,0 g del micropolvo en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 minuto.

2. Aparatos y parámetros respectivos utilizados.

- Mastersizer S de cama larga versión 2.15, serie No. 33544-325; Proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania.

- ancho focal: 300RF mm

- Longitud del haz: 10,00 mm

- módulo: MS17

- Sombra: 16,9%.

- Modelo de dispersión: 3\$\$D.

- Modelo de análisis: polidisperso.

- corrección: ninguna

Ejemplo de referencia 2: prueba de PO

En la prueba de PO, el polvo en aspersión que contiene materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW de la presente invención se prueban como catalizadores en un autoclave de vidrio por reacción de propeno con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30% en peso) para producir óxido de propileno. En particular, se introducen 0,5 g del polvo en aspersión que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW junto con 45 mL de metanol en un autoclave de vidrio, que se enfría a -25 °C. Se presionan 20 mL de propeno líquido en el autoclave de vidrio y el autoclave de vidrio se calienta a 0 °C. A esta temperatura, se introducen 18 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30% en peso en agua) en el autoclave de vidrio. Después de un tiempo de reacción de 5 h a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente y la fase líquida se analizó mediante cromatografía de gases con respecto a su contenido de óxido de propileno.

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

Ejemplo de referencia 3: determinación de los parámetros de cristalinidad y red

5 Los parámetros de cristalinidad y red de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinaron por análisis de DRX. Los datos se recopilan utilizando un difractómetro Bragg-Brentano estándar con una fuente de rayos X de Cu y un detector de punto de dispersión de energía. El intervalo angular de 2° a 70° (2 theta) se escanea con un tamaño de paso de 0,02°, mientras que la ranura de divergencia variable se fija en una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm. Los datos se analizan luego utilizando el software TOPAS V4, en el que los picos de difracción agudos se modelan utilizando un ajuste de Pawley que contiene una celda unitaria con los siguientes parámetros de inicio: a = 14,4 Angstroms y c = 25,2 Angstroms en el grupo espacial P6/mmm. Estos son refinados para adaptarse a los datos. Se insertan picos independientes en las siguientes posiciones: 8,4°, 22,4°, 28,2° y 43°. Estos se utilizan para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina a la intensidad total dispersada. El modelo incluye un fondo lineal, correcciones de Lorentz y polarización, parámetros de red, grupo espacial y tamaño de cristal.

Ejemplo de referencia 4: Determinación de la resistencia a la filtración de una suspensión y de la resistencia al lavado de una torta de filtro

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

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

en la que

25 t(final): = punto final de la filtración (en s) (tiempo después del inicio de la filtración cuando el nivel de fluido en el dispositivo de filtración tiene la misma altura que la torta del filtro)
 A: = área del filtro (en m²)
 delta p = presión de filtración (en Pa) (diferencia de presión sobre la torta del filtro)
 30 V(F, final) = volumen del filtrado en t(final) (en m³)
 H(final) = altura de la torta del filtro en t(final) (en m)

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

35
$$R(W) = [t(\text{final}) * A * \text{delta } p] / [V(F, \text{final}) * H(\text{final})]$$

en la que

40 t(final) = punto final del lavado (en s) (tiempo después del inicio del lavado cuando el nivel de fluido del agente de lavado en el dispositivo de filtración tiene la misma altura que la torta del filtro)
 A = área del filtro (en m²)
 delta p = presión de filtración (en Pa) (diferencia de presión sobre la torta del filtro)
 V(F, final) = volumen del filtrado en t(final) (en m³)
 45 H(final) = altura de la torta del filtro en t(final) (en m)

Ejemplo de referencia 5: Determinación de los valores Dv10, Dv50 y Dv90 de los licores madre

50 Se suspendieron 20,4 g de la suspensión (licor madre, pH ajustado) en 100 mL de agua desionizada y se agitó, y se mezclaron 8 mL de la suspensión resultante con 830 mL de agua desionizada. Estas suspensiones se sometieron a medición en el siguiente aparato con los siguientes parámetros.

- Mastersizer 2000 versión 5.12G (proveedor: Malvern Instruments Ltd., Malvern, Reino Unido)
- intervalo de medición: 0,020 a 2000 micrómetros
- módulo de dispersión: Hydro 2000G (A)
- 55 - modelo de análisis: universal
- emulación: apagado

Ejemplo 1: Preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW (Ti-MWW)

60 Ejemplo 1.1: Preparación de la MWW que contiene boro (B-MWW)

a) Síntesis hidrotérmica

65 Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 r.p.m. (rondas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se

ES 2 731 815 T3

agregaron 278 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se agregaron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 r.p.m. durante otra hora.

5 En esta mezcla de síntesis, el ácido bórico fuente de boro, calculada como boro elemental, en relación con la fuente de silicio Ludox® AS-40, calculada como silicio elemental, estaba presente en una relación molar de 1:1; el agua relativa a la fuente de silicio Ludox® AS-40, calculada como silicio elemental, estaba presente en una relación molar de 10:1; y la piperidina del compuesto plantilla relativa a la fuente de silicio Ludox® AS-40, calculada como silicio elemental, estaba presente en una relación molar de 1,2:1.

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

15 El licor madre que contenía el precursor B-MWW cristalizado tenía un pH de 11,3 de acuerdo a lo determinado mediante la medición con un electrodo de pH.

b) ajuste de pH

20 En el licor madre obtenido en a), se agregaron 1400 kg de una solución acuosa de HNO₃ al 10% en peso con agitación a 50 r.p.m. (rondas por minuto). La adición se llevó a cabo a una temperatura de la suspensión de 40 °C.

Después de la adición de la solución acuosa de HNO₃ al 10% en peso, la suspensión resultante se agitó adicionalmente durante 5 h con agitación a 50 r.p.m. a una temperatura de la suspensión de 40 °C.

25 El pH del licor madre de pH ajustado como se determinó de acuerdo como se midió con un electrodo de pH fue de 7.

30 El valor Dv10 de las partículas contenidas en el licor madre de pH ajustado, tal como se describe en el Ejemplo de referencia 5 anterior, fue de 3,0 micrómetros, el valor respectivo de Dv50 fue de 4,9 micrómetros, y el valor respectivo de Dv90 fue de 8,1 micrómetros.

c) Separación

35 A partir del licor madre de pH ajustado obtenido en b), el precursor de B-MWW se separó por filtración utilizando diferentes tipos de dispositivos de filtración (filtro de succión con material de filtrante Sefar Tetex® Mono 24-1100-SK 012, filtro centrífugo, filtro de bujía). Para todos los dispositivos de filtración, la resistencia a la filtración del licor madre de pH ajustado obtenido en b) fue (30 +/- 10) mPa*s/m² tal como se describe en el Ejemplo de referencia 4 anterior.

40 La torta de filtro se lavó luego con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm.

La resistencia del lavado del licor madre de pH ajustado obtenido en b) fue (30 +/- 10) mPa*s/m² como se determina tal como se describe en el Ejemplo de referencia 4 anterior.

45 d) Secado por aspersión y calcinación.

A partir de la torta de filtración lavada obtenida de acuerdo con c), se preparó una suspensión acuosa con un contenido de sólidos de 15% en peso. La suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

50	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado:	
	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	270-340 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	150-167 °C
55	- temperatura del filtro (entrada):	140-160 °C
	- temperatura del depurador (entrada):	50-60 °C
	- temperatura del depurador (salida):	34-36 °C
	diferencia de presión del filtro:	8,3-10,3 mbar
	boquilla:	
60	- boquilla de dos componentes	proveedor Gerig; tamaño 0
	- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
	- presión del gas de la boquilla:	2,5 bar.
	modo de operación:	corriente de nitrógeno
	aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
65	configuración:	torre de aspersión - filtro – depurador

flujo de gas:	1900 kg/h.
material del filtro:	Nomex® con fieltro de aguja de 20 m ²
dosificación a través de bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

5 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

10 El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650 °C en un calcinador rotatorio con un rendimiento en el intervalo de 0,8 a 1,0 kg/h.

15 **Caracterización**

El material zeolítico obtenido (B-MWW) tenía un contenido de boro de 1,3% en peso, un contenido de silicio de 45% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de <0,1% en peso y una cristalinidad de 82% determinada por DRX. El área de superficie específica BET determinada mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 463 m²/g, el volumen de poro determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 5,2 mL/g, la distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 5,7 micrómetros, un Dv50 de 10,56 micrómetros y un Dv90 de 18,8 micrómetros.

25 **Ejemplo 1.2 Preparación de material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW**

a) Eliminación del boro

Se pasaron 1485 kg de agua a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., se suspendieron en el agua 99 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.1. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100 °C en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura inferior a 50 °C.

35 El material zeolítico sin boro resultante que tiene una estructura de entramado MWW se separó de la suspensión por filtración a una presión de nitrógeno de 2,5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

40 El material zeolítico sin boro obtenido que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de humedad residual del 80%, de acuerdo a lo determinado usando una escala IR (infrarroja) a 160 °C.

b) secado por aspersión

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

gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
temperatura del gas de secado:	
- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	290-310 °C
- temperatura de la torre de aspersión (salida):	140-160 °C
- temperatura del filtro (entrada):	140-160 °C
- temperatura del depurador (entrada):	40-60 °C
55 - temperatura del depurador (salida):	20-40 °C
diferencia de presión del filtro:	6,0-10,0 mbar
boquilla:	
- boquilla de dos componentes	proveedor Niro, diámetro 4 mm
- presión del gas de la boquilla:	2,5 bar.
60 modo de operación:	corriente de nitrógeno
aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
flujo de gas:	1900 kg/h.
material del filtro:	Nomex® con fieltro de aguja de 20 m ²
65 dosificación a través de bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes).

5 El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

10 **Caracterización**

15 El material zeolítico secado por aspersión obtenido que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de boro de 0,08% en peso, un contenido de silicio de 45% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de <0,1% en peso, y una cristalinidad del 79%, determinada por DRX. El área de superficie específica BET determinada a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 451 m²/g, el volumen de poros determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 4,99 mL/g. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 5,6 micrómetros, un Dv50 de 11,1 micrómetros y un Dv90 de 24,1 micrómetros.

20 **Ejemplo 1.3 Preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW**

a) Síntesis hidrotérmica

25 Con base en el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW como la obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1.2, se preparó un material zeolítico de titanio que tiene una estructura de entramado MWW.

30	Materiales de partida: agua desionizada:	263 kg
	piperidina:	97 kg
	tetrabutilotitanato:	13,8 kg
	material zeolítico obtenido de acuerdo con 1.2:	64 kg.

64 kg del material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se transfirieron a un primer recipiente A.

35 En un segundo recipiente B, se transfirieron 150 kg de agua desionizada y se agitaron a 80 r.p.m. Se añadieron 97 kg de piperidina con agitación y, durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó aproximadamente 15 °C. Posteriormente, se añadieron 12,8 kg de tetrabutilotitanato y 23 kg de agua desionizada. La agitación se continuó durante 60 min.

40 La mezcla del recipiente B se transfirió luego al recipiente A, y se inició la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se llenaron 90,00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B.

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

50 b) secado por aspersión

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

55	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado:	
	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	290-310 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	150-170 °C
60	- temperatura del filtro (entrada):	150-170 °C
	- temperatura del depurador (entrada):	30-560 °C
	- temperatura del depurador (salida):	30-50 °C
	diferencia de presión del filtro:	6,0-10,0 mbar
	boquilla:	
65	- boquilla de dos componentes	proveedor Niro, diámetro 4 mm

5	- presión del gas de la boquilla: modo de operación: aparato utilizado: configuración: flujo de gas: material del filtro: dosificación a través de bomba de tubo flexible:	1,5 bar. corriente de nitrógeno torre de aspersión con una boquilla torre de aspersión - filtro - depurador 1800 kg/h. Nomex® con fieltro de aguja de 20 m ² SP VF 15 (proveedor: Verder)
---	--	--

10 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

15 **Caracterización**

20 El material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de silicio de 36% en peso, un contenido de titanio de 2,4% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 11% en peso, un contenido de nitrógeno de 2,3% en peso, y una cristalinidad de 79%, determinado por DRX. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 5,3 micrómetros, un Dv50 de 11,8 micrómetros y Dv90 de 44,0 micrómetros.

25 **Ejemplo 1.4: Tratamiento con ácido del material zeolítico que contiene titanio que tiene un entramado MWW**

El material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW como se obtuvo en el Ejemplo 1.3 se sometió a un tratamiento con ácido como se describe a continuación.

30 a) tratamiento con ácido

30	<table border="0"> <tr> <td style="padding-right: 20px;">Materiales de partida:</td> <td>agua desionizada:</td> <td style="text-align: right;">1233 kg</td> </tr> <tr> <td></td> <td>ácido nítrico (solución acuosa al 10%)</td> <td style="text-align: right;">287 kg</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Ti-MWW secado por aspersión obtenido de acuerdo con 1,3:</td> <td style="text-align: right;">76 kg</td> </tr> </table>	Materiales de partida:	agua desionizada:	1233 kg		ácido nítrico (solución acuosa al 10%)	287 kg		Ti-MWW secado por aspersión obtenido de acuerdo con 1,3:	76 kg
Materiales de partida:	agua desionizada:	1233 kg								
	ácido nítrico (solución acuosa al 10%)	287 kg								
	Ti-MWW secado por aspersión obtenido de acuerdo con 1,3:	76 kg								

35 Se cargaron 1233 kg de agua desionizada en un recipiente. Se agregaron 287 kg de ácido nítrico y se agregaron 76 kg del material zeolítico que contenía titanio y se secó por pulverización con una estructura de entramado MWW bajo agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 min. Posteriormente, la velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m.

40 La mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura y a presión autógena durante 1 h con agitación. La mezcla así obtenida se enfrió luego en una 1 h hasta una temperatura inferior a 50°C.

b) Separación

45 La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta del filtro se lavó seis veces con agua desionizada bajo una presión de nitrógeno de 2,5 bar.

c) secado por aspersión

50 A partir de la torta del filtro obtenida de b), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos de 85% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

55	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado:	
	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	200-330 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	140-165 °C
	- temperatura del filtro (entrada):	140-160 °C
	- temperatura del depurador (entrada):	50-60 °C
60	- temperatura del depurador (salida):	20-40 °C
	diferencia de presión del filtro:	7,0-11,0 mbar
	boquilla:	
	- boquilla de dos componentes	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- rendimiento del gas de la boquilla:	23 kg/h
65	- presión del gas de la boquilla:	2,5 bar.

5	modo de operación: aparato utilizado: configuración: flujo de gas: material del filtro: dosificación a través de bomba de tubo flexible:	corriente de nitrógeno torre de aspersión con una boquilla torre de aspersión - filtro - depurador 1900 kg/h. Nomex® con fieltro de aguja de 20 m ² SP VF 15 (proveedor: Verder)
---	---	--

10 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

15 **Caracterización**

El material zeolítico que contiene titanio tratado con ácido secado por aspersión que tiene un material de estructura de entramado MWW tenía un contenido de silicio de 40% en peso, un contenido de titanio de 1,6% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 2,0% en peso.

20 **d) Calcinación**

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650 °C en un calcinador rotatorio con un rendimiento de 0,8-1,0 kg/h.

25 **Caracterización**

30 El material calcinado tenía un contenido de silicio de 44% en peso, un contenido de titanio de 1,8% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) inferior a 0,1% en peso. El parámetro de red *c* de la estructura de entramado tiene un valor de 25,2 ± 0,2 Angstroms, de acuerdo con lo determinado a través de DRX. El espectro UV/VIS mostró una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 215 nm, en el que el espectro UV/VIS no mostró ninguna banda con un máximo en el intervalo de más de 250 nm. El patrón DRX respectivo y el espectro UV/VIS se muestran en las Figuras 1 y 2. La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 y fue de 634 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada a través de adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 458 m²/g. El grado de cristalización determinado por DRX fue del 84%, el tamaño promedio de los cristales fue de 30,5 nm. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 4,5 micrómetros, un Dv50 de 8,5 micrómetros y Dv90 de 14,6 micrómetros.

40 **Ejemplo 2: Preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW**

Ejemplo 2.1 Preparación del material zeolítico que tiene de boro que contiene una estructura de entramado MWW (B-MWW)

45 **a) Síntesis hidrotérmica**

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 r.p.m. (rondas por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se agregaron 278 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se agregaron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 r.p.m. durante otra hora.

50 La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170°C en 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 r.p.m.). La temperatura de 170 °C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h; Durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 r.p.m.. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50 a 60 °C en 5 h. La suspensión acuosa que contenía B-MWW tenía un pH de 11,3 de acuerdo a lo determinado mediante medición con un electrodo de pH.

55 **b) Separación**

A partir de dicha suspensión, el precursor de B-MWW se separó por filtración. La torta del filtro se lavó luego con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm.

60 **c) secado por aspersión**

65 La torta de filtración obtenida de este modo se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado:	
	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	235 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	140 °C
5	boquilla:	
	- boquilla de dos componentes	proveedor Gerig; tamaño 0
	- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
	- presión del gas de la boquilla:	1,0 bar.
	modo de operación:	corriente de nitrógeno
10	aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla
	configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
	flujo de gas:	1500 kg/h.
	material del filtro:	Nomex® con fieltro de aguja de 20 m ²
	dosificación a través de bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

15 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

20 d) Calcinación

25 El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 600 °C durante 10 h.

Caracterización

30 El B-MWW obtenido tenía un contenido de boro de 1,9% en peso, un contenido de silicio de 41% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de <0,1% en peso y una cristalinidad del 74%, determinada por DRX. El área de superficie específica BET determinada a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 448 m²/g, el volumen de poro determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 5,9 mL/g. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 6,5 micrómetros, un Dv50 de 26,9 micrómetros y Dv90 de 82,2 micrómetros.

35 **Ejemplo 2.2: Preparación del material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW**

a) Eliminación del boro

40 Se pasaron 9 kg de agua a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., se suspendieron en el agua 0,6 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2.1. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 250 r.p.m. Con agitación a 250 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100 °C en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura inferior a 50 °C.

45 El material zeolítico sin boro resultante que tiene una estructura de entramado MWW se separó de la suspensión por filtración y se lavó con 8 L de agua desionizada. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en un horno a 120 °C durante 16 h.

50 Caracterización

55 El material zeolítico obtenido seco que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de boro de 0,07% en peso, un contenido de silicio de 40% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) inferior a 0,1% en peso, y una cristalinidad del 81%, determinada por DRX. El área de superficie específica BET determinada a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 476 m²/g. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 6,3 micrómetros, un Dv50 de 38,3 micrómetros y un Dv90 de 95,2 micrómetros.

60 **Ejemplo 2.3: Preparación del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW**

65 Con base en el material zeolítico desdoblado que tiene una estructura de entramado MWW como se obtiene de acuerdo con el Ejemplo 2.2, se preparó un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW.

a) Síntesis hidrotérmica

5	Materiales de partida:	agua desionizada:	821 g
		piperidina:	300 g
		tetrabutílorotitanato:	40 g
		material zeolítico sin boro obtenido de acuerdo con 2.2:	200 g

10 Se llenaron 500 g de agua destilada en un vaso de precipitados y se agregaron 300 g de piperidina y la mezcla se agitó durante 5 min. Posteriormente, se agregaron 40 g de tetrabutílorotitanato y se agitó la mezcla durante 30 minutos antes de la adición de 321 g de agua destilada. Después de agitar durante otros 10 min, se añadieron 200 g de material zeolítico con agitación y la suspensión se agitó adicionalmente durante otros 30 min. La suspensión se transfirió luego a un autoclave y se calentó en 90 min a 170 °C bajo agitación (100 r.p.m.) y se mantuvo allí durante 48 h. El aumento de presión durante la síntesis es de 9 bar. Posteriormente, la suspensión obtenida que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW se enfrió por debajo de 50 °C.

15 c) secado por aspersión

20 La suspensión obtenida se diluyó con agua para tener una concentración de agua de 85% en peso sometida directamente a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

25	gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado	
	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	177 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	125 °C
	- temperatura del filtro (entrada):	115 °C
	diferencia de presión del filtro:	8 mbar
	boquilla:	
30	- boquilla de dos componentes:	boquilla de 2 fluidos
	- rendimiento del gas de la boquilla:	7,7 m ³ /h
	- presión del gas de la boquilla:	2,85 bar
	modo de operación:	flujo de cocorriente
	aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla.
35	flujo de gas:	113 m ³ /h
	material del filtro:	PE con membrana de PTFE.
	dosificación mediante bomba de tubo flexible:	3,3 kg/h (suspensión)

40 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

45 Caracterización

50 El material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de silicio de 36% en peso, un contenido de titanio de 2,3% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 10,4% en peso, y un contenido de nitrógeno de 2,5% en peso. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 5,0 micrómetros, un Dv50 de 12,68 micrómetros y un Dv90 de 33,4 micrómetros.

Ejemplo 2.4: Tratamiento con ácido del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW

55 a) tratamiento con ácido

El material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW como se obtuvo en el Ejemplo 2.3 se sometió a un tratamiento con ácido como se describe a continuación.

60	Materiales de partida:	agua desionizada:	2540 g
		ácido nítrico (solución acuosa al 10%):	460 g
		material zeolítico obtenido a partir de 2.3:	150 g.

65 Se cargaron 2540 g de agua desionizada en un recipiente. Se agregaron 460 g de ácido nítrico y se agregaron con agitación 150 g del material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW.

La mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura a presión autógena durante 1 h con agitación (250 r.p.m.). La mezcla así obtenida se enfrió luego en una 1 h hasta una temperatura inferior a 50 °C.

5 La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta del filtro se lavó con 4 L de agua. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en un horno a 120 °C durante 10 h.

b) calcinación

10 El material zeolítico seco se sometió luego a calcinación a 650 °C durante 5 h.

Caracterización

15 El material calcinado tenía un contenido de silicio de 44% en peso, un contenido de titanio de 1,9% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) inferior a 0,1% en peso. El parámetro de red c de la estructura del entramado tiene un valor de $25,2 \pm 0,2$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado a través de DRX. El UV/VIS mostró una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, en el que el espectro UV/VIS no mostró ninguna banda con un máximo en el intervalo de más de 250 nm. El patrón DRX respectivo y el espectro UV/VIS se muestran en las Figuras 3 y 4. La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 y fue de 643 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada a través de adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue de 479 m²/g. El grado de cristalización determinado por DRX fue del 82%.

25 **Ejemplo comparativo 1: Preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW**

Ejemplo comparativo 1.1: Preparación de material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de entramado MWW

30 a) Síntesis hidrotérmica

35 Se proporcionaron 470,4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 r.p.m. (rondas por minuto), se suspendieron 162,5 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se agregaron 272,5 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se agregaron 392,0 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 r.p.m. durante otra hora.

40 La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170 °C en 5 h bajo presión autógena y con agitación (50 r.p.m.). La temperatura de 170 °C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h; durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 r.p.m.. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50 - 60 °C en 5 h. La suspensión acuosa que contenía el precursor de B-MWW tenía un pH de 11,3, determinado mediante medición con un electrodo de pH.

b) Separación

45 A partir de dicha suspensión, el precursor de B-MWW se separó por filtración. La torta del filtro se lavó luego con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm.

c) secado por aspersión

50 La torta del filtro obtenida de este modo se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado	
55	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	288-291 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	157-167 °C
	- temperatura del filtro (entrada):	150-160 °C
	- temperatura del depurador (entrada):	40-48 °C
	- temperatura del depurador (salida):	34-36 °C
60	diferencia de presión del filtro:	8,3-10,3 mbar
	boquilla:	
	- boquilla de dos componentes	proveedor Gerig; tamaño 0
	- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
	- presión de gas de la boquilla:	2,5 bar
65	modo de operación:	corriente de nitrógeno

5	aparato utilizado: configuración: flujo de gas: material del filtro: dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	torre de aspersión con una boquilla. torre de aspersión - filtro - depurador 1.900 kg/h. Nomex® con fieltro de aguja de 20 m ² SP VF 15 (proveedor: Verder)
---	--	--

10 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

15 d) Calcinación

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650 °C durante 2 h.

Caracterización

20 El material calcinado tenía un contenido de boro de 1,9% en peso, un contenido de silicio de 41% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0,18% en peso. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 6,5 micrómetros, un Dv50 de 26,9 micrómetros y un Dv90 de 82,2 micrómetros.

25 **Ejemplo comparativo 1.2: Preparación del material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW**

a) Eliminación del boro

30 Se pasaron 525 kg de agua a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., se suspendieron en el agua 35 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1.1. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100 °C en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura inferior a 50 °C.

35 El material zeolítico sin boro resultante que tiene una estructura de entramado MWW se separó de la suspensión por filtración a una presión de nitrógeno de 2,5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

40 El material zeolítico sin boro obtenido que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de humedad residual del 79%, de acuerdo con lo determinado usando una escala IR (infrarroja) a 160 °C.

b) Secado por aspersión

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

50	gas de secado, gas de la boquilla: temperatura del gas de secado - temperatura de la torre de aspersión (entrada): - temperatura de la torre de aspersión (salida): - temperatura del filtro (entrada): - temperatura del depurador (entrada): - temperatura del depurador (salida): diferencia de presión del filtro: boquilla: - boquilla de dos componentes: - rendimiento del gas de la boquilla: - presión de gas de la boquilla: modo de operación: aparato utilizado: configuración: flujo de gas:	nitrógeno técnico 304 °C 147-150 °C 133-141 °C 106-114 °C 13-20 °C 1,3-2,3 mbar proveedor Niro, diámetro 4 mm 23 kg/h 2,5 bar. corriente de nitrógeno torre de aspersión con una boquilla. torre de aspersión - filtro - depurador 550 kg/h
60		
65		

material del filtro: Nomex® con fieltro de aguja de 10 m²
 dosificación a través de la bomba de tubo flexible: VF 10 (proveedor: Verder)

5 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes).

10 El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

Caracterización

15 El material zeolítico secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de boro de 0,08% en peso, un contenido de silicio de 42% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0,23% en peso. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 6,9 micrómetros, un Dv50 de 22,1 micrómetros y un Dv90 de 55,2 micrómetros.

20 **Ejemplo comparativo 1.3: Preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW**

25 Con base en el material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW como la obtenida de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1.2, se preparó un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW.

a) Síntesis hidrotérmica

30	Materiales de partida:	agua desionizada:	244,00 kg
		piperidina:	118,00 kg
		tetrabutylortotitanato:	10,90 kg
		material zeolítico sin boro:	54,16 kg.

35 Se transfirieron 54,16 kg del material zeolítico sin boro que tiene una estructura de entramado MWW a un primer recipiente A.

40 En un segundo recipiente B, se transfirieron 200,00 kg de agua desionizada y se agitaron a 80 r.p.m. Se añadieron 118,00 kg de piperidina con agitación y, durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó aproximadamente 15 °C. Posteriormente, se agregaron 10,90 kg de tetrabutylortotitanato y 20,00 kg de agua desionizada. La agitación se continuó durante 60 min.

La mezcla del recipiente B se transfirió luego al recipiente A, y se inició la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se llenaron 24,00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B.

45 La mezcla en el recipiente B se agitó luego durante 60 min. a 70 r.p.m. Al comienzo de la agitación, el pH de la mezcla en el recipiente B era de 12,6, determinado con un electrodo de pH.

50 Después de dicha agitación a 70 r.p.m., la frecuencia se redujo a 50 r.p.m., y la mezcla en el recipiente B se calentó a una temperatura de 170 °C en 5 h. A una velocidad de agitación constante de 50 r.p.m., la temperatura de la mezcla en el recipiente B se mantuvo a una temperatura esencialmente constante de 170 °C durante 120 h bajo presión autógena. Durante esta cristalización de Ti-MWW, se observó un aumento de presión de hasta 10,6 bar. Posteriormente, la suspensión obtenida con un pH de 12,6 se enfrió en 5 h.

55 La suspensión enfriada se sometió a filtración, y el licor madre separado se transfirió a la descarga de agua residual. La torta del filtro se lavó cuatro veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2,5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

b) secado por aspersión

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

65	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado	

	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	304 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	147-152 °C
	- temperatura del filtro (entrada):	133-144 °C
	- temperatura del depurador (entrada):	111-123 °C
5	- temperatura del depurador (salida):	12-18 °C
	diferencia de presión del filtro:	1,8-2,8 mbar
	boquilla	
	- boquilla de dos componentes:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- rendimiento del gas de la boquilla:	23 kg/h
10	- presión de gas de la boquilla:	2,5 bar
	modo de operación:	corriente de nitrógeno
	aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla.
	configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
	flujo de gas:	550 kg/h
15	material del filtro:	Nomex® con fieltro de aguja de 10 m ²
	dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

20 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

25 **Caracterización**

30 El material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de silicio de 37% en peso, un contenido de titanio de 2,4% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 7,5% en peso. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 6,9 micrómetros, un Dv50 de 22,1 micrómetros y un Dv90 de 65,2 micrómetros.

Ejemplo comparativo 1.4: Tratamiento con ácido del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW

35 El material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida del Ejemplo comparativo 1.3 se sometió a un tratamiento con ácido como se describe a continuación:

a) tratamiento con ácido

40	Materiales de partida:	agua desionizada:	690,0 kg
		ácido nítrico (solución acuosa al 53%):	900,0 kg
		material zeolítico secado por aspersión obtenido a partir de 1,3:	53,0 kg

45 Se cargaron 670,0 kg de agua desionizada en un recipiente. Se agregaron 900 kg de ácido nítrico, y se agregaron 53,0 kg del material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW bajo agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 min. Posteriormente, la velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m.

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

b) Separación

55 La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta del filtro se lavó seis veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2,5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. El agua de lavado después de la sexta etapa de lavado tenía un pH de aproximadamente 2,7. Se obtuvieron 225,8 kg de torta de filtro seca.

c) Secado por aspersión

60 A partir de las tortas de filtro obtenidas de b), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de aspersión con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

65	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
----	------------------------------------	-------------------

	temperatura del gas de secado	
	- temperatura de la torre de aspersión (entrada):	304-305 °C
	- temperatura de la torre de aspersión (salida):	151 °C
	- temperatura del filtro (entrada):	141-143 °C
5	- temperatura del depurador (entrada):	109-118 °C
	- temperatura del depurador (salida):	14-15 °C
	diferencia de presión del filtro:	1,7-3,8 mbar
	boquilla	
	- boquilla de dos componentes:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
10	- rendimiento del gas de la boquilla:	23 kg/h
	- presión de gas de la boquilla:	2,5 bar.
	modo de operación:	corriente de nitrógeno
	aparato utilizado:	torre de aspersión con una boquilla.
	configuración:	torre de aspersión - filtro - depurador
15	flujo de gas:	550 kg/h
	material del filtro:	Nomex® con fieltro de aguja de 10 m ²
	dosificación a través de la bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

20 La torre de aspersión estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado de forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por aspersión se separó del gas de secado en un filtro más adelante de la torre de aspersión, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

25 **Caracterización**

30 El material zeolítico que contiene titanio tratado con ácido y secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW tenía un contenido de silicio de 42% en peso, un contenido de titanio de 1,6% en peso y un contenido total de carbono orgánico (TOC) de 1,7% en peso.

d) Calcinación

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio durante 2 h.

35 **Caracterización**

40 El material zeolítico calcinado tenía un contenido de silicio de 42,5% en peso, un contenido de titanio de 1,6% en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0,15% en peso. El parámetro de red *c* de la estructura del entramado tiene un valor de $25,5 \pm 0,2$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado a través de DRX. El UV/VIS mostró una primera banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, una segunda banda con un máximo en el intervalo de 250 a 265 nm y una tercera banda con un máximo en el intervalo de 320 a 340 nm. El patrón DRX respectivo y el espectro UV/VIS se muestran en las Figuras 5 y 6. La superficie de Langmuir se determina a través de la adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 y fue 612 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con la norma DIN 66131 fue 442 m²/g. El volumen de intrusión total determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 fue de 4,9 mL/g. El grado de cristalización determinado por DRX fue del 80%, el tamaño promedio de los cristales fue de 31 nm. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por un Dv10 de 7,8 micrómetros, un Dv50 de 29,8 micrómetros y un Dv90 de 93,6 micrómetros.

50 **Comparación de los resultados de los Ejemplos 1, 2 y del Ejemplo comparativo 1**

55 El Ejemplo 1 y El ejemplo 2 se llevan a cabo de acuerdo con la invención, es decir, mediante un proceso que incluye proporcionar un material zeolítico que contiene boro que se somete a una eliminación del boro y posteriormente se somete a una incorporación hidrotérmica de titanio, en el que el material zeolítico obtenido que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW no se separa del licor madre antes del secado por aspersión, sino que el licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio se somete directamente a secado por aspersión y el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión así obtenido que tiene una estructura de entramado MWW se somete además a un tratamiento con ácido.

60 El Ejemplo comparativo 1 se lleva a cabo de acuerdo con un proceso que incluye proporcionar un material zeolítico que contiene boro que se somete a una eliminación del boro y posteriormente se somete a una incorporación hidrotérmica de titanio, en el que se separa el material zeolítico obtenido que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW del licor madre antes del secado por aspersión y el material zeolítico obtenido así que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de entramado MWW se somete además a un tratamiento con ácido.

65

5 Los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW obtenida del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 de acuerdo con la invención tienen una menor distancia entre capas en comparación con el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1. Esta distancia de la capa intermedia se expresa mediante el parámetro de red c de la estructura de entramado que tiene un valor de $25,2 \pm 0,2$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado mediante DRX, para los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW obtenida de acuerdo con la invención y un valor de $25,5 \pm 0,2$ Angstroms para los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW, obtenidos de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1.

10 Además, los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW, obtenidos de acuerdo con la invención tienen un contenido de carbono orgánico total (TOC) más bajo (menos de 0,1% en peso) en comparación con el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 (0,15% en peso).

15 Además, los espectros UV/VIS de los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW, obtenidos de acuerdo con la invención mostraron una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, y ninguna banda con un máximo en el intervalo de más de 250 nm. En contraste con esto, el espectro UV/VIS del material zeolítico que contiene titanio obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 mostró una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, y además una banda con un máximo en el intervalo de 250 a 265 nm, así como una banda con un máximo en el intervalo de 320 a 340 nm.

Ejemplo 3: Prueba del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW como catalizador para la epoxidación de propeno

25 Los materiales zeolíticos que contienen titanio que tienen una estructura de entramado MWW como la obtenida a partir del Ejemplo 1, el Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo 1 se sometieron a la prueba de PO como se describe en el Ejemplo de referencia 2. Se obtuvieron los siguientes valores:

30	Material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1:	11,5% en peso de PO
	Material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2:	10,1% en peso de PO
	Material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1:	9,8% en peso de PO

35 Claramente, estas pruebas muestran que el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW de acuerdo con la presente invención puede servir como un buen catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y tiene mejores propiedades que el material zeolítico respectivo preparado de acuerdo con las enseñanzas de la técnica anterior.

Literatura citada

- 40
- EP 1 485 321 A1
 - WO 02/28774 A2
 - Chemistry of Materials 24 (2012), páginas 4371-4374
 - US 2005/0209091 A1

45

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW que comprende
- 5 (i) proporcionar un material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 , en el que la relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ es a lo sumo de 0,02:1 y en el que al menos el 99% en peso de la estructura de entramado MWW consiste en B_2O_3 y SiO_2 ;
- 10 (ii) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (i) que comprende
- (ii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto de plantilla MWW y una fuente de titanio, en el que la relación molar del compuesto de plantilla MWW con relación al Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,5:1 a 1,4:1;
- 15 (ii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (ii.1), obteniendo un licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW;
- (iii) secado por aspersión del licor madre obtenido de (ii.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que durante el secado por aspersión en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700 °C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que en (i), el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW se proporciona mediante un proceso que comprende
- 25 (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW que comprende SiO_2 y B_2O_3 con una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ superior a 0,02:1 a partir de una mezcla de síntesis que contiene una fuente de silicio, una fuente de boro y un compuesto de plantilla MWW, obteniendo el precursor de B-MWW en su licor madre;
- (b) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, y calcinar el precursor de B-MWW separado, obteniendo un B-MWW;
- 30 (c) eliminar el boro del B-MWW obtenido de (b) tratando el B-MWW con un sistema de disolvente líquido obteniendo el material zeolítico que tiene una estructura de entramado MWW y una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ a lo sumo de 0,02:1, y separando al menos parcialmente el material zeolítico del sistema disolvente líquido.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que en (ii.1), el compuesto de plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilamina, ión N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto de la plantilla MWW es preferiblemente piperidina y la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en tetrabutiltotitanato, tetraisopropiltotitanato, tetraetilortotitanato, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, terc-butóxido de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, siendo la fuente de titanio preferiblemente tetrabutiltotitanato.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO_2 y contenida en la fuente de titanio, con respecto al Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ a lo sumo de 0,02:1, está en el intervalo de 0,005:1 a 0,1:1, preferiblemente de 0,01:1 a 0,08:1, más preferiblemente de 0,02:1 a 0,06:1, la relación molar de H_2O con respecto a Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ a lo sumo de 0,02:1, está en el intervalo de 8:1 a 20:1, preferiblemente de 10:1 a 18:1, más preferiblemente de 12:1 a 16:1, y la relación molar del compuesto de plantilla MWW con relación al Si, calculada como SiO_2 y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i) está en el intervalo de 0,5:1 a 1,7:1, preferiblemente de 0,8:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,0:1 a 1,3:1.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que durante el secado por aspersión en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 350 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además
- (iv) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5,
- 60 en el que en (iv), la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW está preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 30:1, más preferiblemente de 15:1 a 25:1, más preferiblemente de 18:1 a 22:1 y en el que la solución acuosa comprende preferiblemente 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 los mismos, comprendiendo la solución acuosa preferiblemente ácido nítrico;
- 65

(v) separar opcionalmente el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv) de la solución acuosa, opcionalmente seguido de lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un entramado MWW;

5 (vi) preparar opcionalmente una suspensión, preferiblemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), teniendo dicha suspensión un contenido de sólidos preferiblemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso total de la suspensión, y sometiendo la suspensión a secado por aspersión, en el que durante el secado por aspersión, la temperatura de entrada del gas de secado está preferiblemente en el intervalo de 200 a 700 °C, preferiblemente de 200 a 330 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 100 a 180 °C, preferiblemente de 120 a 180 °C;

10 (vii) opcionalmente calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida de (iv), preferiblemente de (v), más preferiblemente de (vi), en el que la calcinación se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferiblemente de 600 a 700 °C, preferiblemente en modo continuo, preferiblemente con una tasa de más de 0,2 kg de material zeolítico por hora, más preferiblemente 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.

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

20 (viii) conformar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW obtenida del obtenido en (iv) o (v) o (vi) o (vii), preferiblemente en (vii), opcionalmente después de la modificación adecuada, preferiblemente después de la incorporación de al menos un heteroátomo, obteniendo una pieza moldeada;

(ix) opcionalmente secar y/o calcinar la pieza moldeada obtenida en (viii);

25 (x) someter opcionalmente la pieza moldeada obtenida en (viii) o (ix), preferiblemente en (ix), a un tratamiento con agua, en el que el tratamiento con agua comprende tratar la pieza moldeada con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C;

(xi) opcionalmente secar y/o calcinar la pieza moldeada tratada con agua.

30 8. Un polvo en aspersión que comprende un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que al menos el 99% en peso de la estructura de entramado consiste en titanio, silicio y oxígeno, y en el que al menos el 99% en peso del polvo en aspersión consiste en el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, en el que el parámetro de red c del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW es $(25,2 \pm 0,2)$ Angstroms, de acuerdo con lo determinado por DRX, y en el que el espectro UV/VIS del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW tiene una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 220 nm, y no tiene banda con un máximo en el intervalo de al menos 250 nm, y en el que las partículas del polvo en aspersión tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 5 a 50 micrómetros y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 200 micrómetros.

40 9. El polvo en aspersión de la reivindicación 8, en el que la cristalinidad del material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de entramado MWW, de acuerdo como se determina por DRX, es al menos $(77 \pm 5)\%$, preferiblemente al menos $(80 \pm 5)\%$, más preferiblemente al menos $(82 \pm 5)\%$.

45 10. El polvo en aspersión de la reivindicación 8 o 9, que tiene un contenido de Ti, calculado como Ti elemental, en el intervalo de 1,5 a 2,0% en peso, preferiblemente de 1,8 a 2,0% en peso, y un contenido de Si, calculado como Si elemental, en el intervalo de 44 a 48% en peso, preferiblemente de 44 a 46% en peso, en cada caso basado en el peso total del polvo en aspersión, con un contenido total de carbono orgánico (TOC) a lo sumo de 0,1% en peso, basado en el peso total del polvo en aspersión, y con un contenido de boro, calculado como boro elemental, a lo sumo de 0,1% en peso, basado en el peso total del polvo en aspersión.

50 11. El polvo en aspersión de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que las partículas del polvo en aspersión tienen un valor Dv_{10} en el intervalo de 3 a 10 micrómetros, preferiblemente de 4 a 6 micrómetros, un valor Dv_{50} en el intervalo de 7 a 50 micrómetros, preferiblemente de 8 a 30 micrómetros y un valor Dv_{90} en el intervalo de 12 a 90 micrómetros, preferiblemente de 13 a 70 micrómetros, y que comprende preferiblemente macroporos que tienen un diámetro promedio de poro ($4V/A$) de más de 50 nanómetros, preferiblemente en el intervalo de 0,06 a 3 micrómetros, de acuerdo con lo determinado por la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133.

55 12. El polvo en aspersión de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que puede obtenerse o se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o un polvo en aspersión que puede obtenerse o se obtiene mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

13. Una pieza moldeada que comprende el polvo en aspersión de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, comprendiendo la pieza moldeada opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

65 14. Uso del polvo en aspersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 o la pieza moldeada de acuerdo con la reivindicación 13 como catalizador, como soporte de catalizador, o como precursor de catalizador,

- 5 preferiblemente como catalizador para la epoxidación de una olefina, en el que al menos un metal precioso está opcionalmente contenido o soportado en el polvo en aspersión o en la pieza moldeada, más preferiblemente como precursor de catalizador en un proceso para el proceso para la preparación de un catalizador, en el que el proceso para la preparación de un catalizador comprende impregnar el polvo en aspersión con al menos un compuesto que contiene zinc y formando opcionalmente el polvo en aspersión impregnado en una pieza moldeada, que opcionalmente contiene al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

Fig. 1

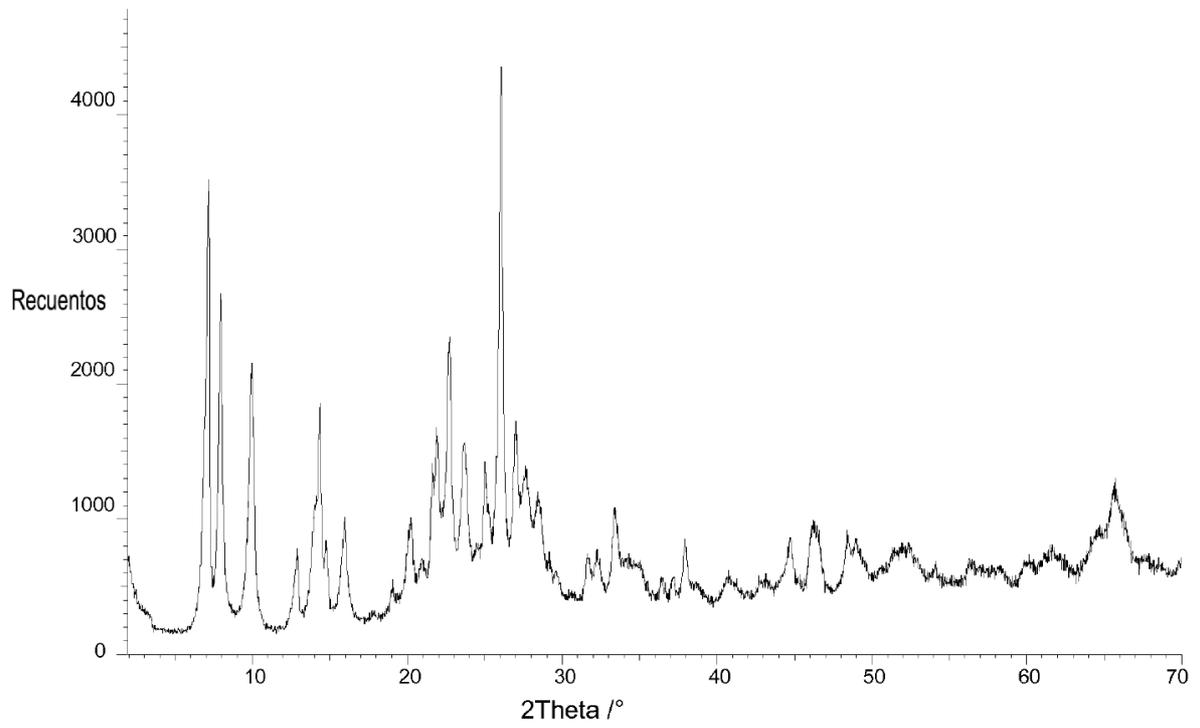


Fig. 2

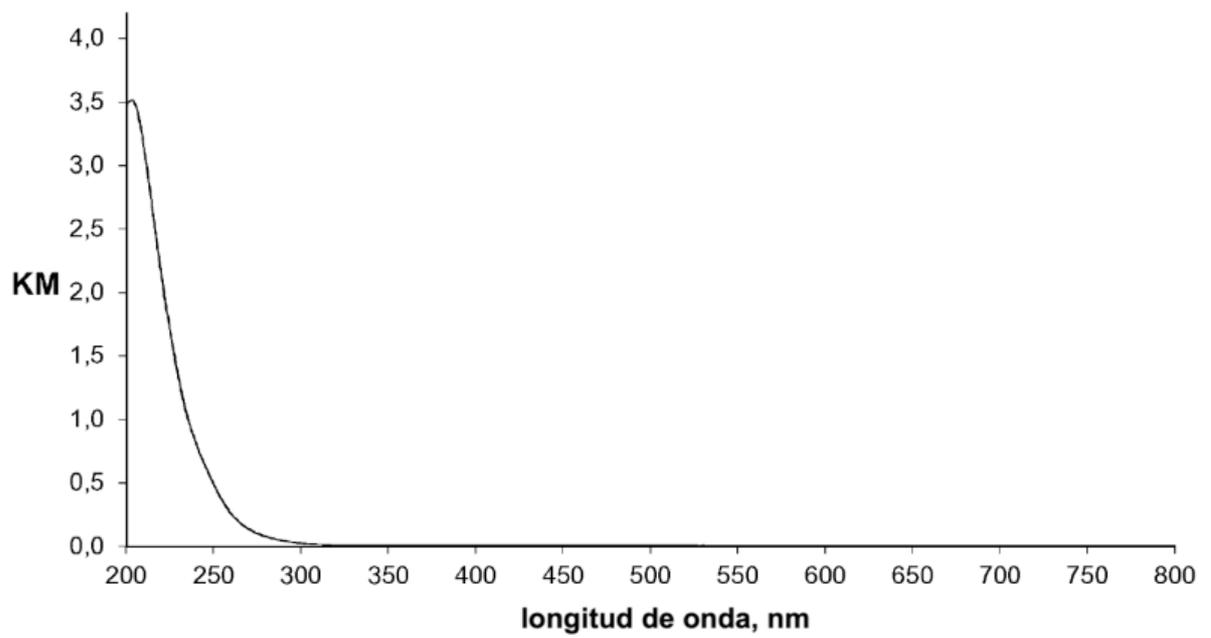


Fig. 3

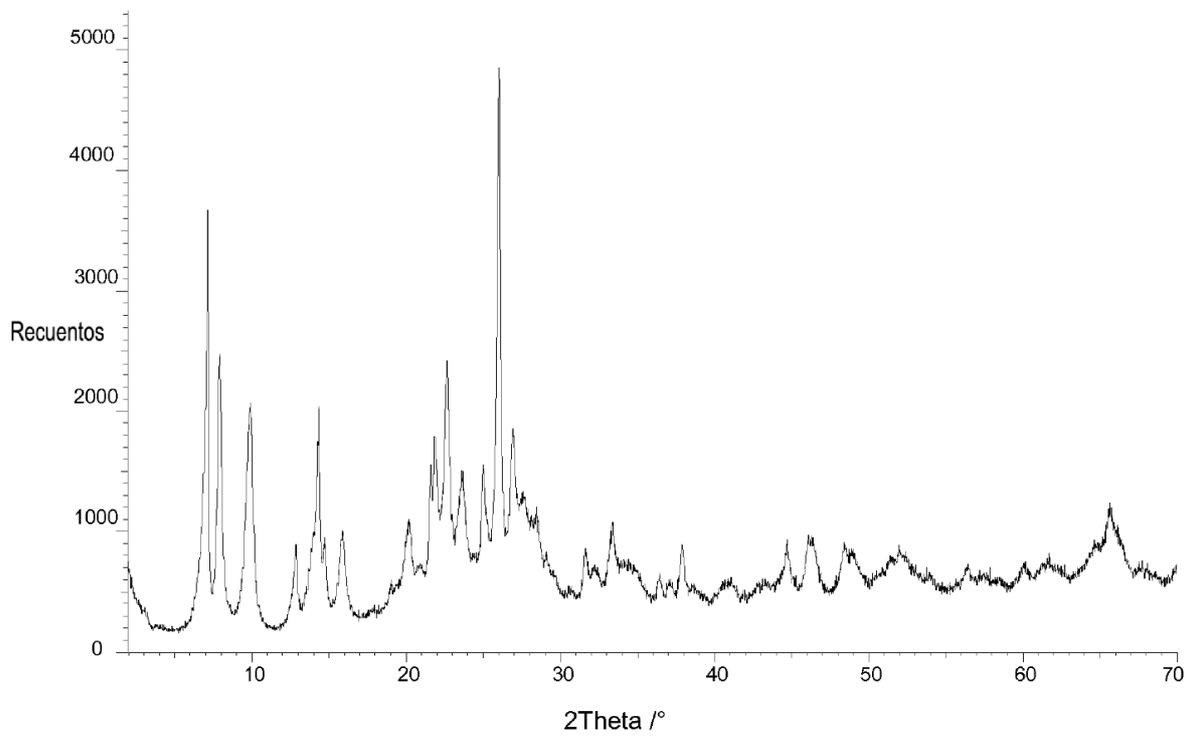


Fig. 4

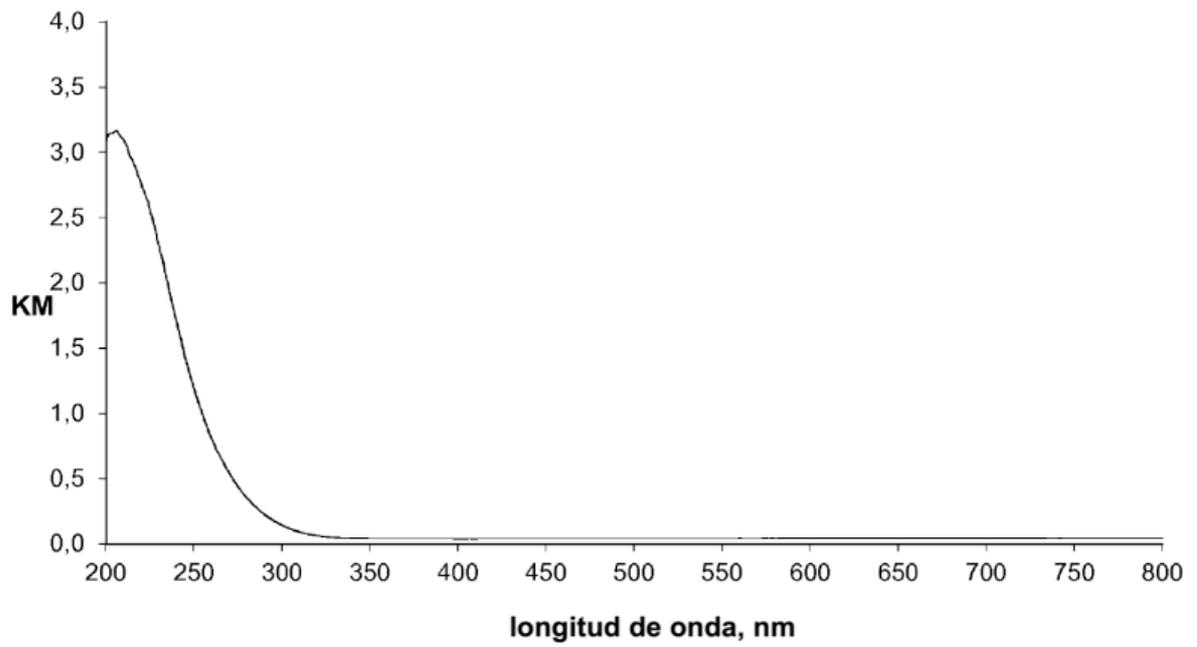


Fig. 5

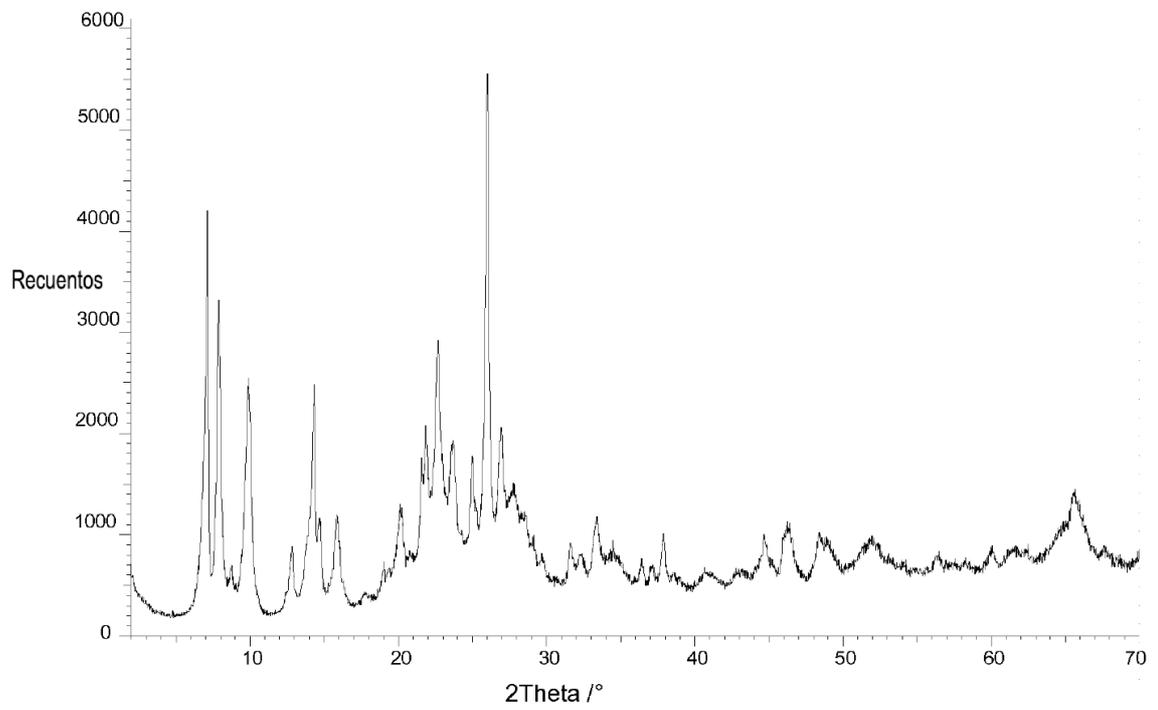


Fig. 6

