

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 632**

51 Int. Cl.:

B01J 29/70	(2006.01)	C01B 39/08	(2006.01)
B01J 29/74	(2006.01)	C01B 39/12	(2006.01)
B01J 29/89	(2006.01)	C07D 301/12	(2006.01)
B01J 35/30	(2014.01)		
B01J 35/31	(2014.01)		
B01J 35/40	(2014.01)		
B01J 37/00	(2006.01)		
C01B 37/00	(2006.01)		
C01B 39/02	(2006.01)		
C01B 39/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013** **E 17164766 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 3216520**

54 Título: **Moldura que contiene un material zeolítico tipo mww que contiene ti y zn y su uso como catalizador**

30 Prioridad:

07.02.2012 EP 12154168

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 988 632 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

Moldura que contiene un material zeolítico tipo mww que contiene ti y zn y su uso como catalizador

La presente invención se refiere a una moldura que comprende un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde el espectro infrarrojo de la moldura comprende una banda en la región de (3700 - 3750) \pm 20 cm^{-1} y una banda en la región de (3670 - 3690) \pm 20 cm^{-1} , en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700 - 3750) \pm 20 cm^{-1} con respecto a la banda en la región de (3670 - 3690) \pm 20 cm^{-1} es como máximo 1,5,

en donde el espectro de ^{29}Si -NMR de dicha moldura comprende seis picos en las siguientes posiciones

pico 1 a -98 \pm x ppm,

pico 2 a -104 \pm x ppm,

pico 3 a -110 \pm x ppm,

pico 4 a -113 \pm x ppm,

pico 5 a -115 \pm x ppm,

pico 6 a -118 \pm x ppm,

con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,

en donde Q que se define como

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

es como máximo 2,5 con $[a_1 + a_2]$ que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y $[a_4 + a_5 + a_6]$ es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico 3;

la moldura tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8 % en peso; en donde la moldura preferiblemente además comprende al menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice.

Además, la presente invención se refiere a un uso de dicha moldura, como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

Se sabe que los catalizadores basados en titanio (Ti) que contienen materiales zeolíticos tales como materiales zeolíticos de estructura tipo MWW son catalizadores eficientes para reacciones de epoxidación tales como la epoxidación de propileno. A este respecto, se hace referencia, por ejemplo, a Chemistry Letters (2000) pp. 774-775, J. Phys. Chem. B 105 (2001) p. 2897, el documento US 6,759,540 o el documento US 7,608,728. Un catalizador que contiene una zeolita de titanio y material carbonoso y un método para su preparación se describen en el documento WO 2011/064191 A1.

En la solicitud publicada de patente japonesa JP 2008-200553 A, se describe un material zeolítico que contiene zinc (Zn) además de Ti. Este material zeolítico se prepara poniendo en contacto un titanosilicato que tiene una estructura MWW o una estructura similar a MWW (TiMWW) con compuestos de zinc. La descripción de esta solicitud de patente se limita a la preparación de un polvo zeolítico que se obtiene mediante el tratamiento de TiMWW con un compuesto de zinc. El polvo zeolítico así resultante se emplea como catalizador para la epoxidación de propileno. De acuerdo con los ejemplos de trabajo, las selectividades obtenidas respectivamente para el óxido de propileno basadas en el peróxido de hidrógeno consumido fueron 89 % y 92 %, mientras que, de acuerdo con el ejemplo comparativo en el que se había empleado TiMWW como catalizador, se observó una selectividad respectiva de solo 73 %.

Los documentos US 7,273,826 y US 7,476,770 describen la preparación de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio o vanadio, un aglutinante y óxido de zinc. Este catalizador se prepara sometiendo una mezcla de la zeolita, una fuente de aglutinante y una fuente de óxido de zinc a secado rápido. Se describe que los catalizadores resultantes son adecuados para la epoxidación de olefinas. Como materiales zeolíticos adecuados, se describen las zeolitas conocidas como TS-1 (silicalita de titanio 1), TS-2 (silicalita de titanio 2) y TS-3 (silicalita de titanio 3). Además, se describe una lista de tamices moleculares que contienen titanio que tienen una estructura marco isomorfa a la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, MCM-22 (MWW) y MCM-41. De acuerdo con estos documentos, se prefiere especialmente emplear el catalizador en reacciones de epoxidación en las que se genera peróxido de hidrógeno in situ. Por lo tanto, el enfoque principal de los documentos se centra en catalizadores que contienen adicionalmente un metal noble como el paladio. A este respecto, se hace referencia a los ejemplos de trabajo donde se emplea exclusivamente un catalizador TS-1 modificado que se preparó mediante secado por pulverización de una mezcla que comprende TS-1, aglutinante de sílice coloidal y óxido de zinc. El paladio como metal noble se aplica luego al producto secado por pulverización mediante intercambio iónico. Este catalizador, es decir, el material secado por pulverización tratado con metal noble, se emplea luego en una reacción de epoxidación en la que se usa metanol como disolvente. Con respecto a la etapa de secado por pulverización, en los ejemplos de trabajo se describe que la temperatura de alimentación de aire del secador por pulverización está en el intervalo de 416 a 437 °C. En cuanto al material secado por pulverización como tal, la única información que se proporciona es la composición química que comprende 0,35 % en peso de zinc.

Un objeto de la presente invención fue proporcionar una moldura novedoso, en particular una moldura que tuviera propiedades ventajosas, preferiblemente si se utiliza en reacciones de epoxidación.

5 En cuanto a dicha moldura y la preparación del mismo, se determinó que mediante un postratamiento específico de una moldura preparado a base de dicho intermedio, las características de la moldura pueden mejorarse drásticamente, en particular en caso de que la moldura se emplee como catalizador para la preparación de óxido de propileno mediante epoxidación de propeno.

10 La presente invención se refiere a una moldura que comprende un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde el espectro infrarrojo de la moldura comprende una banda en la región de (3700 - 3750) \pm 20 cm^{-1} y una banda en la región de (3670 - 3690) \pm 20 cm^{-1} , en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700 - 3750) \pm 20 cm^{-1} con respecto a la banda en la región de (3670 - 3690) \pm 20 cm^{-1} es como máximo 1,5,

15 en donde el espectro de ^{29}Si -NMR de dicha moldura comprende seis picos en las siguientes posiciones
pico 1 a -98 \pm x ppm,
pico 2 a -104 \pm x ppm,
pico 3 a -110 \pm x ppm,
20 pico 4 a -113 \pm x ppm,
pico 5 a -115 \pm x ppm,
pico 6 a -118 \pm x ppm,
con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,
en donde Q que se define como

$$25 \quad Q = 100 * \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$$

es como máximo 2,5 con $[a_1 + a_2]$ que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y $[a_4 + a_5 + a_6]$ es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico 3;
la moldura tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8 % en peso;
30 la moldura preferentemente además comprende al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice.

En algunas realizaciones, la moldura comprende un micropolvo, las partículas del micropolvo tienen un valor D_{v10} de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW).

La presente invención también se refiere al uso de dicha moldura como catalizador, preferentemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

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

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

55 Un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) está comprendido en la moldura, preferiblemente en el micropolvo. El término "libre de aluminio" como se usa en el presente contexto se refiere a un ZnTiMWW que puede contener aluminio solo en trazas como impurezas que pueden resultar, por ejemplo, de impurezas de aluminio en los materiales de partida a partir de los cuales se prepara el ZnTiMWW. En particular, no se utiliza ninguna fuente de aluminio para la preparación del ZnTiMWW. Típicamente, el ZnTiMWW libre de aluminio contiene como máximo 100 ppm en peso, preferiblemente como máximo 50 ppm en peso de aluminio, basado en el peso total del ZnTiMWW.

El micropolvo

65 Como se mencionó anteriormente, las partículas del micropolvo tienen un valor D_{v10} de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y comprende, con base en el peso

del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW).

Se encontró que tal micropolvo que contiene ZnTiMWW que tiene partículas con una cierta distribución de tamaño de partícula es especialmente adecuado para la preparación de una moldura basado en este micropolvo. Debido a un uso preferido del ZnTiMWW como material catalíticamente activo, en particular en procesos de tamaño industrial, se determinó que la preparación de tales molduras era de gran importancia ya que, por ejemplo, en procesos de tipo continuo donde el catalizador se emplea como catalizadores de lecho fijo, las molduras que contienen ZnTiMWW son una de las realizaciones más preferidas de cómo se puede usar el ZnTiMWW como material catalíticamente activo. En consecuencia, se encontró que los valores de Dv_{10} deben tener un cierto tamaño mínimo, lo que significa que el micropolvo debe exhibir una cierta aspereza mínima. Por lo tanto, las partículas del micropolvo tienen un valor Dv_{10} de al menos 2 micrómetros.

El término "valor Dv_{10} " como se refiere en el presente contexto describe el tamaño de partícula promedio donde 10 % en vol. de las partículas del micropolvo tienen un tamaño más pequeño. De manera similar, el término "valor Dv_{50} " al que se hace referencia en el presente contexto describe el tamaño de partícula promedio donde el 50 % en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño más pequeño y el término "valor Dv_{90} " al que se hace referencia en el presente contexto describe el tamaño de partícula promedio donde el 90 % en volumen de las partículas del micropolvo tienen un tamaño más pequeño. En particular, se debe entender que los valores de Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} a los que se hace referencia en el presente contexto se determinan utilizando el aparato y los parámetros respectivos como se describe específicamente en el Ejemplo de referencia 8.

Preferentemente, el valor de Dv_{10} , en micrómetros, es al menos 2,5, más preferentemente al menos 3. Más preferentemente, el valor de Dv_{10} , en micrómetros, es inferior a 7, más preferentemente como máximo 6,5, más preferentemente como máximo 6, más preferentemente como máximo 5,5. Los intervalos preferidos del valor de Dv_{10} , en micrómetros, son de 2 a menos de 7, 2 a 6,5, 2 a 6, 2 a 5,5, 2,5 a menos de 7, 2,5 a 6,5, 2,5 a 6, 2,5 a 5,5, 3 a menos de 7, 3 a 6,5, 3 a 6, 3 a 5,5, con el intervalo de 3 a 5,5 que es el más preferido.

En general, no existen restricciones específicas con respecto a los valores Dv_{50} y Dv_{90} del micropolvo. Preferentemente, el valor de Dv_{50} , en micrómetros, es al menos 7, más preferentemente en el intervalo de 7 a 25. Preferentemente, el valor de Dv_{90} , en micrómetros, es al menos 12, preferentemente en el intervalo de 12 a 85, tal como al menos 26, más preferentemente en el intervalo de 26 a 85. Más preferentemente, el valor de Dv_{50} , en micrómetros, está en el intervalo de 7 a 25 y el valor de Dv_{90} , en micrómetros, está en el intervalo de 14 a 85, tal como de 26 a 85.

Además, se descubrió que tal micropolvo que contiene ZnTiMWW que tiene mesoporos es especialmente adecuado para la preparación de una moldura basada en este micropolvo. Debido a un uso preferido del ZnTiMWW como material catalíticamente activo, en particular en procesos de tamaño industrial, se determinó que la preparación de tales molduras era de gran importancia como se describió anteriormente. Por consiguiente, se descubrió que los mesoporos del micropolvo hacen que el micropolvo sea un intermedio especialmente adecuado para la preparación de las molduras, ya que la presencia de los mesoporos que pueden actuar como poros de transporte durante el uso de las molduras en procesos catalíticos permite un proceso simplificado para la producción de las molduras a partir de tal micropolvo, ya que es posible evitar el uso de un agente formador de mesoporos adicional durante la producción de la moldura. Esta ventaja se describe con más detalle a continuación. Por lo tanto, el micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio ($4V/A$) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

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

Preferentemente, los mesoporos tienen un diámetro de poro promedio ($4V/A$) en el intervalo de 5 a 50 nm, más preferentemente de 10 a 50 nm, más preferentemente de 10 a 45 nm, más preferentemente de 15 a 45 nm, más preferentemente de 15 a 35 nm, más preferentemente de 20 a 35 nm, más preferentemente de 20 a 30 nm, según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Además, se determinó que tal micropolvo que contiene ZnTiMWW que tiene mesoporos es especialmente adecuado para la preparación de una moldura si el micropolvo, además de los microporos del ZnTiMWW y los mesoporos, contiene macroporos. Si bien no se sabe exactamente por qué dicho micropolvo es especialmente adecuado, en particular si se usa como intermedio para la preparación de una moldura que contiene ZnTiMWW, podría ser posible que la presencia de tales macroporos facilite la trabajabilidad de la masa moldeable, preparada a partir del micropolvo, que se forma para producir la moldura. Además, podría ser posible que el micropolvo que está contenido en la moldura obtenido finalmente exhiba características de transporte mejoradas si se usa como catalizador en un proceso como ya se discutió anteriormente.

Por lo tanto, el micropolvo adicionalmente comprende macroporos que tienen un diámetro de poro promedio ($4V/A$) en el intervalo mayor que 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133. En

cuanto al término "4V/A", se hace referencia a la discusión respectiva anterior.

Preferentemente, los macroporos tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 0,05 a 3 micrómetros, más preferentemente de 0,05 a 2 micrómetros, más preferentemente de 0,05 a 1 micrómetro, más preferentemente de 0,05 a 0,5 micrómetros, más preferentemente de 0,05 a 0,1 micrómetros, según se determina mediante porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

El micropolvo contiene ZnTiMWW, que es un material zeolítico microporoso. Generalmente, los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de hasta 2 nm según lo determinado por la adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135. Preferentemente, los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de hasta menos de 2 nm, más preferentemente de 0,3 a 1,9 nm, más preferentemente de 0,4 a 1,8 nm, más preferentemente de 0,5 a 1,7 nm, más preferentemente de 0,6 a 1,6 nm, más preferentemente de 0,7 a 1,5 nm, más preferentemente de 0,8 a 1,4 nm, más preferentemente de 0,9 a 1,3 nm, más preferentemente de 1,0 a 1,2 nm, según se determina mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135.

En general, es concebible que el micropolvo contenga el ZnTiMWW en cantidades arbitrarias. Por ejemplo, puede ser concebible que el micropolvo, aparte del ZnTiMWW, contenga además al menos un compuesto químico que actúe como material aglomerante. Los ejemplos de tales aglomerantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos, u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr y Mg. Los minerales de arcilla y la alúmina de origen natural o producida sintéticamente, tales como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o zeta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, se prefieren particularmente como aglomerantes de Al_2O_3 . Otros aglomerantes concebibles podrían ser compuestos anfífilicos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglomerantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolín, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas. De acuerdo con esta opción concebible, el micropolvo puede contener, con base en el peso del micropolvo, hasta 95 % en peso o hasta 90 % en peso o hasta 85 % en peso o hasta 80 % en peso o hasta 75 % en peso o hasta 70 % en peso o hasta 65 % en peso o hasta 60 % en peso o hasta 55 % en peso o hasta 50 % en peso o hasta 45 % en peso o hasta 40 % en peso o hasta 35 % en peso o hasta 30 % en peso o hasta 25 % en peso o hasta 20 % en peso o hasta 15 % en peso o hasta 10 % en peso o hasta 5 % en peso de uno o más materiales aglomerantes.

Preferentemente, el micropolvo que contiene ZnTiMWW no contiene esencialmente ningún compuesto químico que no sea el material zeolítico ZnTiMWW como tal. Preferentemente, el micropolvo de la invención comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95, más preferentemente al menos 96 % en peso, más preferentemente al menos 97 % en peso, más preferentemente al menos 98 % en peso, más preferentemente al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,5 % en peso, más preferentemente al menos 99,7 % en peso del ZnTiMWW.

En cuanto al ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo, no existen restricciones específicas en lo que respecta al contenido de Zn del ZnTiMWW. Generalmente, son concebibles contenidos de Zn, calculados como Zn elemental, en el intervalo de, por ejemplo, hasta 5 % en peso, con intervalos concebibles de 0,01 a 5 % en peso, o de 0,02 a 4 % en peso, o de 0,05 a 3 % en peso, o de 0,1 a 2 % en peso. Sorprendentemente, en particular si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe en detalle a continuación, se determinó que es particularmente ventajoso si el contenido de Zn del ZnTiMWW está en un intervalo estrecho de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,1 a 1,95 % en peso, más preferentemente de 1,2 a 1,9 % en peso, más preferentemente de 1,3 a 1,85 % en peso, calculado como Zn y basado en el peso del ZnTiMWW. A diferencia de JP 2008-200553 A, donde se describe un contenido de Zn muy bajo o muy alto, se determinó que un intervalo estrecho del contenido de Zn del ZnTiMWW permite resultados de epoxidación altamente mejorados, en particular en vista de la selectividad del proceso con respecto al compuesto epoxidado en relación con el agente oxidante.

En cuanto al ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo, no existen restricciones específicas en lo que respecta al contenido de Ti del ZnTiMWW. Generalmente, son concebibles contenidos de Ti, calculados como Ti elemental, en el intervalo de, por ejemplo, hasta 5 % en peso, con intervalos concebibles de 0,01 a 5 % en peso, o de 0,02 a 4 % en peso, o de 0,05 a 3 % en peso, o de 0,1 a 2 % en peso. En particular si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe en detalle a continuación, se determinó que es particularmente ventajoso si el contenido de Ti del ZnTiMWW está en un intervalo estrecho de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,1 a 1,9 % en peso, más preferentemente de 1,2 a 1,8 % en peso, calculado como Ti y basado en el peso del ZnTiMWW.

La cristalinidad del ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo inventivo, según lo determinado por análisis de difracción de rayos X (XRD), puede variar en amplios intervalos. Por ejemplo, la cristalinidad del ZnTiMWW puede

ser al menos 20 %, preferentemente al menos 30 %, más preferentemente al menos 40 %, más preferentemente al menos 50 %, más preferentemente al menos 60 %, más preferentemente al menos 70 %. Preferentemente, la cristalinidad del ZnTiMWW que está contenido en el micropolvo inventivo es al menos 80 %, preferentemente al menos 81 %, más preferentemente al menos 82 %, más preferentemente al menos 83 %, más preferentemente al menos 84 %, más preferentemente al menos 85 %. Se debe entender que cada valor tiene una inexactitud de medición de más/menos 10 %.

Contrariamente a las enseñanzas de los documentos US 7,273,826 y US 7,476,770 que describen polvos de pulverización que se usan como catalizadores y, para este propósito, deben contener al menos un metal noble, se determinó que se prefieren los micropolvos, en particular si se usan como materiales catalíticamente activos, que contienen ZnTiMWW y que esencialmente no tienen metales nobles. Por lo tanto, el micropolvo comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0,001 % en peso, preferentemente menos de 0,0001 % en peso de un metal noble, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de los mismos.

Por lo general, como se describió anteriormente, ZnTiMWW se prepara a partir de un precursor de tipo B-MWW, una zeolita que contiene boro que tiene una estructura de marco MWW. Sin embargo, en particular si se usa como material catalíticamente activo, más particularmente si se usa como material catalíticamente activo en procesos de epoxidación como se describe en detalle a continuación, el boro contenido en el ZnTiMWW y, por lo tanto, en el micropolvo inventivo, puede disminuir el rendimiento catalítico. Por lo tanto, preferentemente, el micropolvo comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0,1 % en peso, más preferentemente menos de 0,08 % en peso, más preferentemente menos de 0,06 % en peso, más preferentemente menos de 0,04 % en peso, más preferentemente menos de 0,02 % en peso, más preferentemente menos de 0,01 % en peso de boro. Por lo tanto, se prefiere preparar el ZnTiMWW a partir de un precursor desboronado de tipo B-MWW.

Como se discutió anteriormente, el micropolvo, por ejemplo, es particularmente ventajoso si se usa como un intermedio para la preparación de una moldura. Especialmente para este propósito, se determinó que para la preparación de una masa moldeable a partir de la cual se prepara la moldura, es ventajosa una densidad aparente específica del micropolvo. Preferentemente, la densidad aparente del micropolvo está en el intervalo de 20 a 250 g/ml, más preferentemente de 30 a 200 g/ml, más preferentemente de 40 a 180 g/ml, más preferentemente de 50 a 160 g/ml, más preferentemente de 60 a 140 g/ml, más preferentemente de 70 a 120 g/ml, más preferentemente de 80 a 100 g/ml.

Preferentemente, el contenido total de carbono orgánico (TOC) del micropolvo es inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,9 % en peso, más preferentemente inferior al 0,8 % en peso, más preferentemente inferior al 0,7 % en peso, más preferentemente inferior al 0,6 % en peso, más preferentemente inferior al 0,5 % en peso, más preferentemente inferior al 0,4 % en peso, más preferentemente inferior al 0,3 % en peso.

Las partículas del micropolvo tienen preferentemente un valor Dv10 en el intervalo de 3 a 5,5 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 20 a 30 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99,7 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde los microporos del ZnTiMWW tienen preferentemente un diámetro de poro promedio en el intervalo de 1,0 a 1,2 nanómetros según lo determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135.

Las partículas del micropolvo preferentemente tienen un valor Dv10 en el intervalo de 3 a 5,5 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 20 a 30 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99,7 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde los microporos del ZnTiMWW preferentemente tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de 1,0 a 1,2 nanómetros según lo determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135, en donde el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1,2 a 1,9 % en peso, calculado como Zn y con base en el peso del ZnTiMWW.

Las partículas del micropolvo tienen preferentemente un valor Dv10 en el intervalo de 3 a 5,5 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 20 a 30 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, dicho micropolvo además comprende macroporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 0,05 a 3 micrómetros, según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99,7 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde los microporos del ZnTiMWW tienen preferentemente un diámetro de poro promedio en el intervalo de 1,0 a 1,2 nanómetros según lo determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135. Las partículas del micropolvo tienen preferentemente un valor Dv10 en el

intervalo de 3 a 5,5 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 20 a 30 nm como se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, dicho micropolvo además comprende macroporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 0,05 a 3 micrómetros, como se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, basado en el peso del micropolvo, al menos 99,7 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde los microporos del ZnTiMWW preferentemente tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de 1,0 a 1,2 nanómetros como se determina por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66135, en donde el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1,2 a 1,9 % en peso, calculado como Zn y basado en el peso del ZnTiMWW.

En lo que respecta a la preparación del micropolvo, no existen restricciones particulares siempre que se obtenga un micropolvo que tenga las características descritas anteriormente. Más preferentemente, el micropolvo se prepara mediante secado rápido de una suspensión que contiene el ZnTiMWW, en donde se prefiere especialmente la granulación por pulverización o el secado por pulverización, preferentemente el secado por pulverización de una suspensión que contiene el ZnTiMWW. Por lo tanto, el micropolvo es preferentemente un polvo de pulverización que se puede obtener preferentemente o se obtiene mediante secado por pulverización. El término "micropolvo" tal como se usa en el presente contexto podría reemplazarse por el término "polvo de pulverización".

El micropolvo se puede preparar mediante un proceso que comprende

- (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);
- (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) a secado por pulverización para obtener un micropolvo;
- (iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii).

Como se mencionó anteriormente, el secado por pulverización es el método preferido para preparar el micropolvo. Sin embargo, también pueden concebirse otros métodos de secado rápido, como la granulación por pulverización en lecho fluidizado o la granulación en lecho fluidizado.

El micropolvo obtenido de acuerdo con (ii) o (iii), preferentemente (iii), es el micropolvo como se definió anteriormente. En relación con el proceso para la preparación de un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor Dv_{10} de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW).

- (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);
- (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) a secado por pulverización para obtener un micropolvo;
- (iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii).

Proporcionar la suspensión de acuerdo con (i)

ZnTiMWW

El ZnTiMWW basado en el cual se proporciona la suspensión en (i), se puede preparar de acuerdo con todos los métodos concebibles. Por ejemplo, es posible preparar un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contenga titanio (TiMWW) y someter el TiMWW a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW. Además, es posible preparar un material zeolítico libre de aluminio de estructura tipo MWW (MWW) y someter el MWW a un tratamiento adecuado para obtener el ZnTiMWW en donde, por ejemplo, tanto el Zn como el Ti se incorporan adecuadamente en el MWW. Además, es concebible preparar material zeolítico libre de aluminio de estructura tipo MWW en donde, durante la síntesis de la estructura tipo MWW, se introduce Ti y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Zn, o se introduce Zn y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Ti, o se introducen tanto Zn como Ti. Como métodos concebibles para la preparación de TiMWW, pueden mencionarse los procesos como se describen, por ejemplo, en el documento US 6,114,551, o en Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 774-775.

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

Preferentemente, el ZnTiMWW se prepara de acuerdo con un proceso que comprende

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

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

Preferentemente, el ZnTiMWW utilizado para proporcionar la suspensión de acuerdo con (i) se prepara mediante un proceso que comprende

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

Etapas (I)

En lo que respecta a (I), no existen restricciones específicas. Preferentemente, una mezcla de partida adecuada, preferentemente una mezcla acuosa, que contiene los precursores de B-MWW, preferentemente el precursor que contiene B y el precursor que contiene Si, preferentemente que incluye al menos un agente formador de microporos adecuado, se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Para fines de cristalización, puede ser concebible usar al menos un material de cultivo adecuado. Como precursores que contienen Si adecuados, se pueden mencionar a modo de ejemplo sílice ahumada o sílice coloidal, preferentemente sílice coloidal tal como, por ejemplo, sílice coloidal estabilizada con amoníaco tal como Ludox® AS-40. Como precursor que contiene boro adecuado, se pueden mencionar a modo de ejemplo ácido bórico, B_2O_3 , sales de borato, preferiblemente ácido bórico. Como agente formador de microporos adecuado, se pueden mencionar piperidina, hexametilénimina o mezclas de piperidina y hexametilénimina a modo de ejemplo. Preferentemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 3 a 8 días, más preferentemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferentemente en el intervalo de 160 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C.

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

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

Posteriormente, la torta de filtro presecada se seca preferentemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferentemente de 150 a 275 °C, más preferentemente de 200 a 250 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Tal secado se puede lograr, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Además, es posible separar el precursor de B-MWW de su solución madre mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por pulverización.

Después del secado, el precursor de B-MWW se somete preferentemente a calcinación para obtener el B-MWW a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente de 550 a 675 °C, más preferentemente de 600 a 675 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido.

Preferentemente, en la etapa (I), el B-MWW se prepara mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen a continuación:

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

- 5 (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 plantilla de MWW obteniendo el precursor de B-MWW en su solución madre, teniendo la solución madre un pH superior a 9;
 (b) ajustar el pH de la solución madre, obtenido en (a) y que contiene el precursor de B-MWW, a un valor en el intervalo de 6 a 9;
 10 (c) separar el precursor de B-MWW de la solución madre con pH ajustado obtenido en (b) mediante filtración en un dispositivo de filtración.

15 (B) El proceso de (A), en donde en (a), al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso de la mezcla de síntesis consiste en el agua, la fuente de silicio, la fuente de boro y el compuesto plantilla.

(C) El proceso de (A) o (B), en donde en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal y una mezcla de las mismas, la fuente de silicio preferentemente es sílice coloidal, más preferentemente 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, la fuente de boro preferentemente es ácido bórico y el compuesto plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilénimina, ion N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto plantilla MWW preferentemente es piperidina.

(D) El proceso de cualquiera de (A) a (C), en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,6:1 a 1,9:1, más preferentemente de 0,9:1 a 1,4:1, el agua con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 1:1 a 30:1, preferentemente de 3:1 a 25:1, más preferentemente de 6:1 a 20:1; y el compuesto plantilla con respecto a la fuente de silicio, calculado como silicio elemental, en una relación molar en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, preferentemente de 0,6:1 a 1,9:1, más preferentemente de 0,9:1 a 1,4:1.

35 (E) El proceso de cualquiera de (A) a (D), en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a menos de 180 °C, preferentemente de 170 a 175 °C, durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, preferentemente de 6 a 60 h, más preferentemente de 12 a 50 h.

40 (F) El proceso de cualquiera de (A) a (E), en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo al menos parcialmente bajo agitación.

(G) El proceso de cualquiera de (A) a (F), en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene adicionalmente un material de cultivo, preferentemente un material zeolítico que comprende la estructura marco MWW, más preferentemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura marco MWW.

(H) El proceso de (G), en donde la mezcla de síntesis contiene el material de cultivo, con respecto a la fuente de silicio, en una relación en peso en el intervalo de 0,01:1 a 1:1, preferentemente de 0,02:1 a 0,5:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,1:1, calculada como cantidad de material de cultivo en kg con respecto al silicio contenido en la fuente de silicio calculado como dióxido de silicio en kg.

50 (I) El proceso de cualquiera de (A) a (H), en donde el pH de la solución madre obtenido de (a) está por encima de 10, preferentemente en el intervalo de 10,5 a 12, más preferentemente de 11 a 11,5.

55 (J) El proceso de cualquiera de (A) a (I), en donde en (b), el pH de la solución madre obtenida en (a) se ajusta a un valor en el intervalo de 6,5 a 8,5, preferentemente de 7 a 8.

(K) El proceso de cualquiera de (A) a (J), en donde en (b), el pH se ajusta mediante un método que comprende

60 (i) agregar un ácido a la solución madre obtenida de (a) que contiene el precursor de B-MWW, en donde la adición se lleva a cabo preferentemente al menos parcialmente bajo agitación.

(L) El proceso de (K), en donde en (i), la adición se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70 °C, preferentemente de 30 a 65 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C.

65 (M) El proceso de (K) o (L), en donde en (i), el ácido es un ácido inorgánico, preferentemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.

(N) El proceso de (M), en donde el ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y una mezcla de dos o más de estos, el ácido inorgánico es preferentemente ácido nítrico.

(O) El proceso de cualquiera de (K) a (N), el método comprende adicionalmente (ii) agitar la solución madre al que se agregó el ácido de acuerdo con (i), en donde durante (ii), no se agrega ácido al solución madre.

(P) El proceso de (O), en donde en (ii), la agitación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 70 °C, preferentemente de 25 a 65 °C, más preferentemente de 30 a 60 °C.

(Q) El proceso de cualquiera de (A) a (P), en donde en (b), el tamaño de las partículas contenidas en la solución madre, expresado por los respectivos valores de Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} , aumenta en al menos 2 %, preferentemente al menos 3 %, más preferentemente al menos 4,5 % con respecto a Dv_{10} , en al menos 2 %, preferentemente al menos 3 %, más preferentemente al menos 4,5 % con respecto a Dv_{50} , y en al menos 5 %, preferentemente al menos 6 %, más preferentemente al menos 7 % con respecto a Dv_{90} .

(R) El proceso de cualquiera de (A) a (Q), en donde la solución madre con pH ajustado obtenido de (b) tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 1 a 10 % en peso, preferentemente de 4 a 9 % en peso, más preferentemente de 7 a 8 % en peso, basado en el peso total de la solución madre con pH ajustado obtenido de (b).

(S) El proceso de cualquiera de (A) a (R), en donde la solución madre con pH ajustado obtenido de (b) tiene una resistencia a la filtración en el intervalo de 10 a 50 $\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, preferentemente de 15 a 45 $\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, más preferentemente de 20 a 40 $\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$.

(T) El proceso de cualquiera de (A) a (S), que además comprende (d) lavar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferentemente la torta de filtro obtenida de (c), en donde el lavado se realiza preferentemente usando agua como agente de lavado.

(U) El proceso de (T), en donde en (d), la torta de filtración obtenida de (c) tiene una resistencia al lavado en el intervalo de 10 a 50 $\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, preferentemente de 15 a 45 $\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, más preferentemente de 20 a 40 $\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$.

(V) El proceso de (T) o (U), en donde el lavado se lleva a cabo hasta que la conductividad del filtrado es como máximo 300 microSiemens/cm, preferentemente como máximo 250 microSiemens/cm, más preferentemente como máximo 200 microSiemens/cm.

(W) El proceso de cualquiera de (A) a (V), que además comprende (e) secar el precursor de B-MWW obtenido de (c), preferentemente de (d), a una temperatura en el intervalo de 20 a 50 °C, preferentemente de 20 a 40 °C, más preferentemente de 20 a 30 °C, en donde el secado se lleva a cabo preferentemente sometiendo el B-MWW a una corriente de gas, preferentemente una corriente de nitrógeno.

(X) El proceso de cualquiera de (A) a (W), en donde la humedad residual del precursor de B-MWW obtenido de (c), preferentemente de (d), más preferentemente de (e), está en el intervalo de 80 a 90 % en peso, preferentemente de 80 a 85 % en peso.

(Y) El proceso de cualquiera de (A) a (X), que además comprende

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

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

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

(Z) El proceso de (Y), en donde en (h), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferiblemente en un calcinador giratorio, preferiblemente a un rendimiento en el intervalo de 0,5 a 20 kg de polvo de pulverización por h; y/o

en donde el grado de cristalinidad de la B-MWW contenida en el polvo de pulverización obtenido a partir

de (h) es al menos (75 ± 5) %, preferentemente al menos (80 ± 5) %, según lo determinado a través de XRD; y/o

- 5 en donde el área de superficie específica BET del B-MWW contenido en el polvo de pulverización obtenido de (h) es al menos 300 m²/g, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 m²/g, según lo determinado de acuerdo con DIN 66131.

- 10 Preferentemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de B en el intervalo de 1,2 a 2,4 % en peso o de 1,4 a 2,4 % en peso, calculado como elemental B. Además, el B-MWW obtenido tiene un contenido de Si preferentemente en el intervalo de 38 a 45 % en peso o de 38 a 44 % en peso, calculado como Si elemental. Además, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0,14 a 0,25 % en peso, más preferiblemente de 0,15 a 0,22 % en peso, más preferiblemente de 0,16 a 0,20 % en peso, calculado como elemental C. Más preferiblemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) de menos de 0,3 % en peso, más preferiblemente menos de 0,2 % en peso, más preferiblemente menos de 0,1 % en peso.

Etapas (II)

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

- 30 Preferentemente, el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos y mezclas de dos o más de los mismos, y en donde dicho sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido tartárico. Más preferentemente, el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo. Incluso más preferentemente, el sistema disolvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol y mezclas de dos o más de los mismos. Más preferentemente, el sistema disolvente líquido es agua.

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

- 45 El material zeolítico cristalino desboronado MWW obtenido se separa preferentemente de forma adecuada de la suspensión que además comprende agua y/o ácido. Todos los métodos para separar el MWW de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. Preferentemente, el MWW se separa de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferentemente a lavado, preferentemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el MWW de la suspensión, es posible aumentar el contenido de MWW de la suspensión concentrando la suspensión. Si se aplica lavado, se puede preferir continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 700 microSiemens/cm.

- 55 Después de la separación del MWW de la suspensión, preferentemente lograda mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el MWW se somete preferentemente a un secado previo, por ejemplo, sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferentemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h.

- 60 Posteriormente, la torta de filtro presecada se seca preferentemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferentemente de 150 a 275 °C, más preferentemente de 200 a 250 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Tal secado se puede lograr, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Además, es posible separar el MWW de la suspensión mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por pulverización.

- 65 Después del secado, el MWW se somete a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente de 550 a 675 °C, más preferentemente de 600 a 675 °C en una atmósfera adecuada tal como

nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Preferentemente, no se lleva a cabo ninguna calcinación de acuerdo con (II).

Preferentemente, la etapa (II) se lleva a cabo mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen a continuación y las respectivas dependencias como se indica:

(A) Un proceso para la preparación de un material zeolítico, que comprende

- (i) proporcionar el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) obtenido de acuerdo con la etapa (I);
- (ii) desboronar el B-MWW mediante el tratamiento del B-MWW con un sistema de disolvente líquido, obteniendo así un B-MWW (MWW) desboronado;

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

(B) El proceso de (A), en donde el sistema disolvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico o una sal del mismo.

(C) El proceso de (A) o (B), en donde 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 estos, preferentemente agua.

(D) El proceso de cualquiera de (A) a (C), en donde el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C.

(E) El proceso de cualquiera de (A) a (D), en donde el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de 6 a 20 h.

(F) El proceso de cualquiera de (A) a (E), en donde el tratamiento de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, en donde entre al menos 2 etapas de tratamiento, el MWW se seca, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.

(G) El proceso de cualquiera de (A) a (F), que además comprende (iii) tratar posteriormente el MWW obtenido de (ii) mediante un proceso que comprende

- (iii.1) separar el MWW del sistema de disolvente líquido;
- (iii.2) secar preferentemente el MWW separado, preferentemente mediante secado por pulverización;
- (iii.3) opcionalmente calcinar el MWW obtenido de (a) o (b), preferentemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C.

Preferentemente, el MWW obtenido tiene un contenido de B de como máximo 0,1 % en peso, más preferentemente como máximo 0,09 % en peso, más preferentemente como máximo 0,08 % en peso, calculado como elemental B. Además, el MWW obtenido tiene un contenido de Si preferentemente en el intervalo de 39 a 45 % en peso, calculado como Si elemental. Además, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0,15 a 0,30 % en peso, más preferiblemente de 0,18 a 0,27 % en peso, más preferiblemente de 0,20 a 0,25 % en peso, calculado como elemental C. Más preferiblemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) de menos de 0,3 % en peso, más preferiblemente menos de 0,2 % en peso, más preferiblemente menos de 0,1 % en peso.

Etapas (III)

En lo que respecta a (III), no existen restricciones específicas. Preferentemente, una mezcla de partida adecuada, preferentemente una mezcla acuosa, que contiene el MWW y un precursor que contiene Ti, y preferentemente que contiene al menos un agente formador de microporos adecuado, se somete a cristalización hidrotérmica bajo presión autógena. Puede ser concebible utilizar al menos un material de cultivo adecuado. Como precursor que contiene Ti adecuado, se pueden mencionar tetraalquilortotitanatos tales como tetrabutilotitanato a modo de ejemplo. Como agente formador de microporos adecuado, se pueden mencionar piperidina, hexametilénimina o mezclas de piperidina y hexametilénimina a modo de ejemplo. Preferentemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 4 a 8 días, más preferentemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las temperaturas aplicadas durante la cristalización están preferentemente en el intervalo de 160 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C.

Después de la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico cristalino TiMWW obtenido se separa preferentemente de forma adecuada de la solución madre. Todos los métodos para separar el TiMWW de su solución madre son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. Preferentemente, el TiMWW se separa de su solución madre por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferentemente a lavado, preferentemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el TiMWW de su solución madre, es posible aumentar el contenido de TiMWW de la solución madre concentrando la suspensión. Si se aplica lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación del TiMWW de su solución madre, preferentemente lograda mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el TiMWW se somete preferentemente a un secado previo, por ejemplo, sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferentemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro presecada se seca preferentemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferentemente de 150 a 275 °C, más preferentemente de 200 a 250 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Tal secado se puede lograr, por ejemplo, mediante secado por pulverización.

Después del secado, el TiMWW se somete a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente de 550 a 675 °C, más preferentemente de 600 a 675 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Preferentemente, no se lleva a cabo ninguna calcinación de acuerdo con (III).

Preferentemente, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Ti en el intervalo de 2,1 a 2,7 % en peso, más preferentemente de 2,2 a 2,6 % en peso, más preferentemente de 2,3 a 2,5 % en peso, calculado como Ti elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Si preferentemente en el intervalo de 34 a 40 % en peso, más preferentemente de 35 a 39 % en peso, más preferentemente de 36 a 38 % en peso, calculado como Si elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferentemente en el intervalo de 7,0 a 8,0 % en peso, más preferentemente de 7,2 a 7,8 % en peso, más preferentemente de 7,4 a 7,6 % en peso, calculado como C elemental.

Etapas (IV)

La etapa (IV) del proceso sirve preferentemente para reducir el contenido de Ti del TiMWW obtenido a partir de la etapa (III), cuya reducción del contenido de Ti se logra preferentemente mediante el tratamiento con ácido, y preferentemente también para reducir el contenido de carbono, cuya reducción del contenido de carbono se logra preferentemente mediante la calcinación como se describe a continuación. Se observa que puede ser posible preparar un TiMWW en la etapa (III) que ya exhibe el contenido de Ti deseado. Además, puede ser posible en la etapa (III) llevar a cabo una calcinación adecuada que dé como resultado un contenido de carbono lo suficientemente bajo como para que el TiMWW obtenido respectivamente pueda procesarse adicionalmente de acuerdo con la etapa (V).

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

Después del tratamiento ácido, el material zeolítico cristalino obtenido TiMWW se separa preferentemente de forma adecuada de la suspensión que además comprende un ácido. Todos los métodos para separar el TiMWW de la suspensión son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación o, por ejemplo, procesos de secado por pulverización y procesos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. Preferentemente, el TiMWW se separa de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferentemente a lavado, preferentemente con agua. Posteriormente, la torta de filtro, opcionalmente procesada adicionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete a secado por pulverización o a ultrafiltración. Antes de separar el TiMWW de la suspensión, es posible aumentar el contenido de TiMWW de la suspensión concentrando la suspensión. Si se aplica lavado, se puede preferir continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Después de la separación del TiMWW de la suspensión, preferentemente lograda mediante filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el TiMWW se somete preferentemente a un secado previo, por ejemplo, sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferentemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 4 a 10 h, más preferentemente de 5 a 8 h.

Posteriormente, la torta de filtro presecada se seca preferentemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferentemente de 150 a 275 °C, más preferentemente de 200 a 250 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Tal secado se puede lograr, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Además, es posible separar el TiMWW de la suspensión mediante un método de filtración adecuado, seguido de lavado y secado por pulverización.

Después del secado, el TiMWW se somete preferentemente a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente de 550 a 675 °C, más preferentemente de 600 a 675 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido.

Preferentemente, las etapas (III) y (IV) se lleva a cabo mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen a continuación y las respectivas dependencias como se indica:

(A) Un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW que comprende

- (i) proporcionar el material zeolítico cristalino desboronado MWW obtenido de acuerdo con la etapa (II);
- (ii) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (i) que comprende

(ii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto plantilla MWW y una fuente de titanio, en donde la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto 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 una estructura de marco MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (ii.1), obteniendo una solución madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW;

- (iii) secar por pulverización la solución madre obtenido de (ii.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW.

(B) El proceso de (A), en donde en (ii.1), el compuesto 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 y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto plantilla MWW preferentemente es piperidina.

(C) El proceso de (A) o (B), en donde en (ii.1), la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en tetrabutilotitanato, tetraisopropilotitanato, tetraetilortotitanato, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, terc-butóxido de titanio y una mezcla de dos o más de estos, donde la fuente de titanio es preferentemente tetrabutilotitanato.

(D) El proceso de cualquiera de (A) a (C), en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO₂ y contenida en la fuente de titanio, con respecto a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B₂O₃: SiO₂ de como máximo 0,02 : 1, está en el intervalo de 0,005 : 1 a 0,1 : 1, preferentemente a partir de 0,01 : 1 a 0,08 : 1, más preferiblemente de 0,02 : 1 a 0,06 : 1.

(E) El proceso de cualquiera de (A) a (D), en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar de H₂O con respecto a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico que tiene una relación molar B₂O₃: SiO₂ de como máximo 0,02 : 1, está en el intervalo de 8 : 1 a 20 : 1, preferentemente a partir de 10 : 1 a 18 : 1, más preferiblemente de 12 : 1 a 16 : 1.

(F) El proceso de cualquiera de (A) a (E), en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (ii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto a Si, calculada como SiO₂ y contenida en el material zeolítico proporcionado en (i), está en el intervalo de 0,5 : 1 a 1,7 : 1, preferentemente a partir de 0,8 : 1 a 1,5 : 1, más preferiblemente de 1,0 : 1 a 1,3 : 1.

(G) El proceso de cualquiera de (A) a (F), en donde en (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C.

(H) El proceso de cualquiera de las realizaciones (A) a (G), donde en (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 10 a 100 h, más preferentemente de 20 a 80 h, más preferentemente de 40 a 60 h.

(I) El proceso de cualquiera de (A) a (H), en donde en (ii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

(J) El proceso de cualquiera de (A) a (I), en donde ni durante (ii.2), ni después (ii.2) y antes (iii), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se separa de su solución madre.

(K) El proceso de cualquiera de (A) a (J), en donde la solución madre sometido a (iii) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de la concentración o dilución, en el intervalo de 5 a 25 % en peso, más preferentemente de 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la solución madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.

(L) El proceso de cualquiera de (A) a (K), en donde durante el secado por pulverización en (iii), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 350 °C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.

(M) El proceso de cualquiera de (A) a (L), en donde el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (iii) tiene un contenido de Si en el intervalo de 30 a 40 % en peso, calculado como Si elemental, un contenido de carbono orgánico total (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.

(O) El proceso de cualquiera de (A) a (M), que además comprende (iv) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5.

(P) El proceso de (O), en donde después de (iii) y antes de (iv), el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (iii) no se somete a calcinación.

(Q) El proceso de (O) o (P), en donde en (iv), la relación en peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW está en el intervalo de 10 : 1 a 30 : 1, preferentemente a partir de 15 : 1 a 25 : 1, más preferiblemente de 18 : 1 a 22 : 1.

(R) El proceso de cualquiera de (O) a (Q), en donde en (iv), la solución acuosa comprende un ácido inorgánico, preferentemente 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 preferentemente ácido nítrico.

(S) El proceso de cualquiera de (O) a (R), en donde en (iv), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3, más preferentemente de 0 a 2.

(T) El proceso de cualquiera de (O) a (S), en donde en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175 °C, preferentemente de 70 a 125 °C, más preferentemente de 95 a 105 °C.

(U) El proceso de cualquiera de (O) a (T), en donde en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se trata con la solución acuosa durante un período en el intervalo de 0,1 a 6 h, preferentemente de 0,3 a 2 h, más preferentemente de 0,5 a 1,5 h.

(V) El proceso de cualquiera de (O) a (U), en donde el tratamiento de acuerdo con (iv) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

(W) El proceso de cualquiera de (O) a (V), que además comprende (v) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (iv) de la solución acuosa, opcionalmente seguido de lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un marco MWW.

(X) El proceso de (W), en donde (v) comprende secar el material zeolítico que contiene titanio separado y opcionalmente lavado que tiene una estructura de marco MWW.

(Y) El proceso de cualquiera de 3(O) a (X), que además comprende (vi) preparar una suspensión,

preferentemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (iv), preferentemente de (v), dicha suspensión que tiene un contenido de sólidos preferentemente en el intervalo de 5 a 25 % en peso, más preferentemente de 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, y someter la suspensión a secado por pulverización.

(Z) El proceso de (Y), en donde durante el secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 330 °C y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 120 a 180 °C; preferentemente

que además comprende

(vii) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida a partir de (iv), preferentemente a partir de (v), más preferentemente a partir de (vi), en donde la calcinación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, más preferentemente de 600 a 700 °C;

en donde preferentemente en (vii), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferentemente con una velocidad en el intervalo de 0,2 a 2,0 kg de material zeolítico por hora, más preferentemente de 0,5 a 1,5 kg de material zeolítico por hora.

Preferentemente, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1,3 a 1,9 % en peso, más preferentemente de 1,4 a 1,8 % en peso, calculado como Ti elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de Si preferentemente en el intervalo de 39,5 a 45,5 % en peso, más preferentemente de 40,5 a 44,5 % en peso, calculado como Si elemental. Además, el TiMWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferiblemente en el intervalo de 0,10 a 0,25 % en peso, más preferiblemente de 0,11 a 0,20 % en peso, más preferiblemente de 0,13 a 0,18 % en peso, calculado como elemental C. Más preferiblemente, el B-MWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) de menos de 0,3 % en peso, más preferiblemente menos de 0,2 % en peso, más preferiblemente menos de 0,1 % en peso.

Etapas (V)

De acuerdo con la etapa (V), el TiMWW obtenido preferentemente de acuerdo con la etapa (IV) se somete a un tratamiento con Zn adecuado para obtener el ZnTiMWW utilizado para la preparación de la suspensión de acuerdo con (i).

En general, en lo que respecta a (V), no existen restricciones específicas siempre que se pueda obtener el ZnTiMWW preferido definido anteriormente que tenga el contenido preferido de Zn y Ti. Más preferentemente, la etapa (V) comprende al menos una etapa de impregnación adecuada, más preferentemente al menos una etapa de impregnación húmeda.

Con respecto a esta etapa de impregnación, se prefiere poner en contacto el TiMWW preferentemente como se obtiene de acuerdo con (IV) se pone en contacto con al menos un precursor que contiene Zn adecuado en al menos un disolvente adecuado (impregnación húmeda), más preferentemente agua. Como precursor que contiene Zn adecuado, se prefieren especialmente las sales de Zn solubles en agua, siendo especialmente preferido el acetato de zinc dihidrato. Se prefiere además preparar una solución del precursor que contiene Zn, preferentemente una solución acuosa, y suspender el TiMWW en esta solución.

Más preferentemente, la impregnación se lleva a cabo a temperaturas elevadas, con respecto a la temperatura ambiente, preferentemente en el intervalo de 75 a 125 °C, más preferentemente de 85 a 115 °C, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 3,5 a 5 h, más preferentemente de 3 a 6 h. Se prefiere agitar la suspensión durante la impregnación.

Después de la impregnación, el ZnTiMWW obtenido se separa preferentemente de forma adecuada de la suspensión. Todos los métodos para separar el ZnTiMWW de la suspensión son concebibles. Especialmente preferentemente, la separación se lleva a cabo mediante métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración o centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. Preferentemente, el ZnTiMWW se separa preferentemente de la suspensión por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferentemente a lavado, preferentemente con agua. Si se aplica lavado, se puede preferir continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1.000 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 900 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 800 microSiemens/cm, más preferentemente de menos de 700 microSiemens/cm.

Posteriormente, la torta de filtro lavada preferentemente se somete a un secado previo, por ejemplo, sometiendo la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferentemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferentemente en el intervalo de 5 a 15 h, más preferentemente de 8 a 12.

Preferentemente, el ZnTiMWW obtenido a partir de la impregnación, preferentemente el lavado, y preferentemente el secado previo, tiene un contenido de Zn preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, más

preferentemente de 1,1 a 1,7 % en peso, más preferentemente de 1,2 a 1,6 % en peso, más preferentemente de 1,3 a 1,5 % en peso, calculado como Zn elemental. Además, el ZnTiMWW obtenido tiene un contenido de Ti preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, más preferentemente de 1,3 a 1,9 % en peso, más preferentemente de 1,4 a 1,8 % en peso, más preferentemente de 1,5 a 1,7 % en peso, calculado como Ti elemental. Además, el ZnTiMWW obtenido tiene un contenido de Si preferentemente en el intervalo de 39 a 45 % en peso, más preferentemente de 40 a 44 % en peso, más preferentemente de 41 a 43 % en peso, calculado como Si elemental. Además, el ZnTiMWW obtenido tiene un contenido de C (carbono orgánico total, TOC) preferentemente en el intervalo de 1,0 a 1,7 % en peso, más preferentemente de 1,2 a 1,6 % en peso, más preferentemente de 1,3 a 1,5 % en peso, calculado como C elemental.

El ZnTiMWW de acuerdo con (i) contiene preferentemente zinc en una cantidad de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,1 a 1,7 % en peso, más preferentemente de 1,2 a 1,6 % en peso, más preferentemente de 1,3 a 1,5 % en peso, calculado como Zn, y titanio en una cantidad de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,3 a 1,9 % en peso, preferentemente de 1,4 a 1,8 % en peso, más preferentemente de 1,5 a 1,7 % en peso, calculado como Ti y basado en el peso del ZnTiMWW.

El ZnTiMWW impregnado como tal

En este contexto, se observa que en el documento JP 2008-200553 A, solo se describe ZnTiMWW que tiene un contenido de Zn alto o bajo. En comparación con estos valores, el material de ZnTiMWW tiene un contenido de Zn en un intervalo estrecho de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,9 % en peso tal como de 1,1 a 1,7 % en peso, o de 1,2 a 1,6 % en peso, o de 1,3 a 1,5 % en peso, calculado como Zn elemental y basado en el peso del ZnTiMWW, contenido de Zn estrecho que sorprendentemente se determinó que permite muy buenos resultados catalíticos si el ZnTiMWW se usa como catalizador, ya sea como tal, o en forma de un micropolvo que contiene el ZnTiMWW como tal, o -como de acuerdo con la invención- en forma de una moldura que contiene dicho micropolvo, en particular si se usa como agente catalíticamente activo para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, más preferentemente para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, más preferentemente para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Específicamente, se determinó que este estrecho intervalo de contenido de Zn permite dichos resultados catalíticos si, al mismo tiempo, el contenido de Ti del ZnTiMWW está en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,9 % en peso, tal como de 1,4 a 1,8 % en peso, o de 1,5 a 1,7 % en peso, calculado como Ti elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

Preferentemente, el material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,9 % en peso, calculado como Zn elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

Preferentemente, el material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, de 1,2 a 1,9 % en peso tal como de 1,1 a 1,7 % en peso, o de 1,2 a 1,6 % en peso, o de 1,3 a 1,5 % en peso, calculado como Zn elemental y basado en el peso del ZnTiMWW, adicionalmente tiene un contenido de Ti del ZnTiMWW en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,3 a 1,9 % en peso, más preferentemente de 1,4 a 1,8 % en peso, tal como de 1,5 a 1,7 % en peso, calculado como Ti elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

Preferentemente, el material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en particular para la preparación de ZnTiMWW descrito anteriormente, se puede preparar mediante un proceso que comprende

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

en donde las etapas (I) a (V) son como se definieron anteriormente.

Si el ZnTiMWW se va a utilizar como tal, es concebible someter el ZnTiMWW impregnado preferiblemente presecado a una etapa de secado de acuerdo con la cual la torta de filtro preferiblemente presecada se seca preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferiblemente de 150 a 275 °C, más preferiblemente de 200 a 250 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferiblemente en aire o aire empobrecido. Debe entenderse que el secado preferentemente no se lleva a cabo a través de un método de secado rápido, como el secado por pulverización, sino a través de un secado convencional,

como el secado del ZnTiMWW en un horno adecuado o similar.

Después del secado, el ZnTiMWW se somete a calcinación a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente de 550 a 675 °C, más preferentemente de 600 a 675 °C en una atmósfera adecuada tal como nitrógeno técnico, aire o aire empobrecido, preferentemente en aire o aire empobrecido. Esta calcinación se lleva a cabo preferentemente en un horno de mufla, horno rotatorio y/o un horno de calcinación de cinta, donde la calcinación se lleva a cabo generalmente durante 0,5 horas o más, por ejemplo, durante un tiempo en el intervalo de 0,25 a 12 horas, preferentemente de 0,5 a 6 horas. Durante la calcinación, es posible mantener las temperaturas constantes o cambiar las temperaturas de forma continua o discontinua. Si la calcinación se efectúa dos veces o más a menudo, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas.

Si se usa como agente catalíticamente activo, se prefiere especialmente que la moldura que contiene el ZnTiMWW como tal y/o dicho micropolvo, esté esencialmente sin metales nobles. Por lo tanto, el ZnTiMWW como tal y según se describió anteriormente, comprende, con base en el peso total del ZnTiMWW y calculado como elemento, menos de 0,001 % en peso, preferentemente menos de 0,0001 % en peso de un metal noble, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de los mismos.

Aún más, el material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en particular para la preparación de ZnTiMWW descrito anteriormente, se puede preparar mediante un proceso que comprende

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

en donde las etapas (I) a (V) son como se definieron anteriormente.

Por lo tanto, este proceso se define con más detalle a continuación:

(A) Un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, calculado como Zn elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

(B) El ZnTiMWW de (A), que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1,2 a 1,9 % en peso, tal como de 1,1 a 1,7 % en peso, de 1,2 a 1,6 % en peso, calculado como Zn elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

(C) El ZnTiMWW de (A) o (B), que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso, calculado como Ti elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

(D) El ZnTiMWW de cualquiera de (A) a (C), que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1,3 a 1,9 % en peso, preferentemente de 1,4 a 1,8 % en peso, calculado como Ti elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

(E) El ZnTiMWW de cualquiera de (A) a (D), que tiene un contenido de Zn en el intervalo de 1,3 a 1,5 % en peso, calculado como Zn elemental y basado en el peso del ZnTiMWW, y que tiene un contenido de Ti en el intervalo de 1,5 a 1,7 % en peso, calculado como Ti elemental y basado en el peso del ZnTiMWW.

(F) El ZnTiMWW de cualquiera de (A) a (E), que comprende, basado en el peso total del ZnTiMWW y calculado como elemento, menos de 0,001 % en peso, preferiblemente menos de 0,0001 % en peso de un metal noble seleccionado del grupo que consiste en oro, platino y una mezcla de dos o más de los mismos.

(G) El ZnTiMWW de (F), en donde el metal noble se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos.

(H) El ZnTiMWW de cualquiera de (A) a (G), que está contenido en un micropolvo y/o en una moldura.

(I) El ZnTiMWW de (H), en donde las partículas del micropolvo tienen un valor D_{v10} de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio ($4V/A$) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso del ZnTiMWW.

(J) El ZnTiMWW de (H), en donde la moldura comprende el micropolvo como se define en (I), la moldura preferentemente además comprende al menos un aglomerante, preferentemente un aglomerante de sílice.

(K) Un proceso para la preparación de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), preferiblemente para la preparación del ZnTiMWW de acuerdo con cualquiera de (A) a (G), el proceso comprende

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

(L) El proceso de (K), que además comprende (VI) separar el ZnTiMWW de la solución de impregnación, preferentemente por filtración, que comprende opcionalmente secar previamente el ZnTiMWW separado.

(M) El proceso de (L), que además comprende (VII) secar el ZnTiMWW obtenido a partir de (VI), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C.

(N) El proceso de (M), en donde el secado del ZnTiMWW no se lleva a cabo mediante secado por pulverización, preferiblemente no se lleva a cabo de acuerdo con un método de secado rápido.

(O) El proceso de cualquiera de (L) a (N), que además comprende (VIII) calcinar el ZnTiMWW obtenido de (VI) o (VII), preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 700 °C.

(P) Un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), obtenible u obtenido mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de (K) a (O).

(Q) Uso del material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de (A) a (J) o (P) como agente catalíticamente activo para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferentemente en acetonitrilo como disolvente y/o preferentemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

(R) Uso del material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de (A) a (G) o (P) como material de partida para la preparación de un micropolvo, preferentemente un micropolvo como se define en (I).

(S) Uso del material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de (A) a (G), (I) o (P) como material de partida para la preparación de una moldura, la moldura preferentemente además comprende al menos un aglomerante, preferentemente un aglomerante de sílice.

(T) Un proceso para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente en acetonitrilo como disolvente y/o preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, en donde el material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) de acuerdo con cualquiera de (A) a (H) o 16 (P) se emplea como catalizador.

La suspensión prevista en (i)

Como se discutió antes, generalmente es concebible que el micropolvo contenga el ZnTiMWW en cantidades arbitrarias. Por ejemplo, puede ser concebible que el micropolvo, aparte del ZnTiMWW, contenga además al menos un compuesto químico que actúe como material aglomerante. Los ejemplos de tales aglomerantes 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. Los minerales de arcilla y la alúmina de origen natural o producida sintéticamente, tales como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o zeta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, se prefieren particularmente como aglomerantes de Al₂O₃. Otros aglomerantes concebibles podrían ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglomerantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolín, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas. De acuerdo con esta opción concebible, el micropolvo puede contener, con base en el peso del micropolvo, hasta 95 % en peso o hasta 90 % en peso o hasta 85 % en peso o hasta 80 % en peso o hasta 75 %

en peso o hasta 70 % en peso o hasta 65 % en peso o hasta 60 % en peso o hasta 55 % en peso o hasta 50 % en peso o hasta 45 % en peso o hasta 40 % en peso o hasta 35 % en peso o hasta 30 % en peso o hasta 25 % en peso o hasta 20 % en peso o hasta 15 % en peso o hasta 10 % en peso o hasta 5 % en peso de uno o más materiales aglomerantes.

Estos aglomerantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, ya sea durante el secado por pulverización y/o la calcinación posterior, forman el aglomerante deseado. Ejemplos de tales precursores aglomerantes son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxititanatos, tetraalcoxircirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxititanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxircirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxircirconato o de al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxircirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxircirconato. Se pueden preferir los aglomerantes que comprenden completa o parcialmente SiO_2 , o que son un precursor de SiO_2 , a partir del cual se forma SiO_2 . En este contexto, se puede usar tanto sílice coloidal como la llamada sílice de "proceso húmedo" y la llamada sílice de "proceso seco". Particularmente preferentemente, esta sílice es sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y estando el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500 m^2/g . La sílice coloidal, preferentemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferentemente 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, como 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, se puede usar una solución amoniacal de sílice coloidal.

Preferiblemente, no se agrega aglomerante ni precursor de aglomerante al micropolvo que contiene ZnTiMWW cuando la suspensión se prepara de acuerdo con (i). Por lo tanto, el micropolvo que se somete a secado por pulverización de acuerdo con (ii) preferentemente no contiene un aglomerante o un precursor de un aglomerante.

Si se desea, se puede agregar al menos un agente formador de poros cuando se prepara la suspensión de acuerdo con (i). Los agentes formadores de poros que se pueden usar son todos los compuestos que, con respecto al micropolvo producido, preferiblemente proporcionan las características de poro específicas del micropolvo como se definió anteriormente. Los agentes formadores de poros que se pueden usar son preferiblemente polímeros que son dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o en mezclas de disolventes acuosos. Tales polímeros pueden ser compuestos de vinilo poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileño, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, tales como, por ejemplo, celulosa o derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados pueden ser, por ejemplo, pulpa o grafito. Si se desea con respecto a las características de poro que se van a lograr, se puede utilizar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. Los agentes formadores de poros se pueden eliminar mediante calcinación de acuerdo con (iii) para proporcionar el micropolvo.

Preferentemente, no se agrega ningún agente formador de poros al micropolvo que contiene ZnTiMWW cuando la suspensión se prepara de acuerdo con (i). Preferentemente, el micropolvo que se somete a secado por pulverización de acuerdo con (ii) no contiene un agente formador de poros.

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

Al proporcionar la suspensión, el ZnTiMWW se puede suspender en cualquier líquido adecuado o mezcla de dos o más líquidos. Preferentemente, el ZnTiMWW se suspende en agua o en una mezcla de agua y al menos un líquido adecuado adicional. Más preferiblemente, el ZnTiMWW se suspende en agua como único líquido. Por lo tanto, la suspensión proporcionada en (i) es preferentemente una suspensión acuosa.

Preferentemente, la suspensión proporcionada en (i) y sometida a secado por pulverización en (ii) consiste esencialmente en el ZnTiMWW proporcionado como se discutió anteriormente y agua. Preferentemente, el contenido de la suspensión, proporcionado en (i) y sometido a secado por pulverización en (ii), con respecto tanto al ZnTiMWW como al agua es de al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso, basado en el peso total de la suspensión.

El secado por pulverización de acuerdo con (ii)

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

En general, el secado por pulverización es un método directo de secado, por ejemplo, suspensiones o suspensiones, mediante la alimentación de una suspensión o suspensión líquido-sólido bien dispersa a un atomizador adecuado y posteriormente el secado instantáneo en una corriente de gas caliente. De este modo, la suspensión se pasa continuamente sobre boquillas, discos atomizadores u otros medios atomizadores adecuados (se hace referencia, por ejemplo, a Arthur Lefebvre, "Atomisation and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, ISBN 0-89116-603-3) y se pulveriza en una cámara de secado que se calienta adecuadamente con al menos un gas caliente. El secado por pulverización generalmente se lleva a cabo de forma continua, ya sea sin o con (modo de aglomeración) devolviendo el sólido al compartimento de pulverización. El secado por pulverización se describe, por ejemplo, en K. Masters, "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical, 1991, ISBN 0-582-06266-7. El atomizador mencionado anteriormente puede ser de varios tipos diferentes. Lo más común es la atomización de rueda, que utiliza la rotación a alta velocidad de una rueda o un disco para romper la suspensión en gotas que giran desde la rueda hacia una cámara y se secan rápidamente antes de golpear las paredes de la cámara. La atomización también se puede lograr mediante boquillas de un solo componente que dependen de la presión hidrostática para forzar la suspensión a través de una boquilla pequeña. También se utilizan boquillas de múltiples componentes, como las boquillas de dos componentes, donde se utiliza la presión del gas para forzar la suspensión a través de la boquilla. También es concebible el uso de un pulverizador giratorio.

Preferentemente, se prefiere especialmente emplear un gas de secado que tenga una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente en el intervalo de 150 a 450 °C, más preferentemente en el intervalo de 200 a 400 °C, más preferentemente en el intervalo de 250 a 350 °C, más preferentemente en el intervalo de 275 a 325 °C. Como gas de secado, se pueden emplear mezclas de aire, aire empobrecido u oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10 % en volumen, preferentemente de hasta 5 % en volumen, más preferentemente de menos de 5 % en volumen, como, por ejemplo, de hasta 2 % en volumen. Se prefiere usar gases inertes como gas de secado. El nitrógeno técnico es especialmente preferido como gas de secado. El caudal del gas de secado está preferentemente en el intervalo de 400 a 700 kg/h, más preferentemente de 500 a 600 kg/h, más preferentemente de 525 a 575 kg/h, tal como 525, 530, 535, 540, 545, 550, 555, 560, 565, 570 o 575 kg/h.

Preferentemente, se prefiere especialmente emplear un gas de boquilla que tenga una temperatura en el intervalo de 10 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 15 a 75 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 30 °C. Como gas de boquilla, se pueden emplear mezclas de aire, aire empobrecido u oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10 % en volumen, preferentemente de hasta 5 % en volumen, más preferentemente de menos de 5 % en volumen, como, por ejemplo, de hasta 2 % en volumen. Se prefiere usar gases inertes como gas de boquilla. El nitrógeno técnico es especialmente preferido como gas de boquilla. El caudal del gas de boquilla está preferentemente en el intervalo de 10 a 50 kg/h, más preferentemente de 15 a 35 kg/h, más preferentemente de 20 a 25 kg/h.

Como boquilla, se prefiere especialmente una boquilla de dos componentes. En particular, tal boquilla de dos componentes tiene un diámetro en el intervalo de 2 a 6 mm, preferentemente de 3 a 5 mm, más preferentemente de 3,5 a 4,5 mm, más preferentemente de 3,9 a 4,1 mm, más preferentemente de 4 mm.

Además, se prefiere usar una torre de pulverización configurada con un deshumidificador, un filtro y un depurador, preferentemente en esta secuencia, a través de cuya configuración se hace pasar el gas de secado junto con la suspensión que se va a pulverizar. Preferentemente, la temperatura del gas de secado como se describió anteriormente debe entenderse como la temperatura inicial del gas de secado que se pasa al deshumidificador.

Se prefiere con respecto al proceso definido anteriormente, en donde en (ii), se usa un aparato de pulverización, preferentemente una torre de pulverización para secar por pulverización la suspensión, dicho aparato tiene al menos una boquilla de pulverización, preferentemente al menos una boquilla de dos sustancias, más preferentemente una boquilla de dos sustancias, dicha boquilla tiene un diámetro en el intervalo de 3,5 a 4,5 mm, preferentemente de 3,9 a 4,1 mm.

Además, se prefiere con respecto a dicho proceso, en donde en (ii), se usa un aparato de pulverización, preferentemente una torre de pulverización para secar por pulverización la suspensión, dicho aparato se opera con un gas de boquilla que tiene una temperatura en el intervalo de 20 a 50 °C, preferentemente de 20 a 30 °C, y un gas de secado que tiene una temperatura en el intervalo de 250 a 350 °C, preferentemente de 275 a 325 °C, dicho gas de boquilla preferentemente es un gas inerte, más preferentemente nitrógeno técnico y dicho gas de secado preferentemente es un gas inerte, más preferentemente nitrógeno técnico.

El micropolvo que se obtiene a partir de (ii) tiene un contenido de humedad residual de preferentemente como máximo, más preferentemente menos del 5 % en peso, más preferentemente de como máximo, más preferentemente menos del 4 % en peso, más preferentemente de como máximo, más preferentemente menos del 3 % en peso, más preferentemente de como máximo, más preferentemente menos del 2 % en peso.

Preferentemente, se puede obtener un micropolvo o se obtiene mediante el proceso descrito anteriormente.

La calcinación de acuerdo con (iii)

De acuerdo con (iii), el micropolvo obtenido de (ii) se calcina opcionalmente. Se prefiere someter el micropolvo obtenido de (ii) a calcinación.

La calcinación del micropolvo se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en donde se prefiere aire y/o aire empobrecido. Además, la calcinación se lleva a cabo preferentemente en un horno de mufla, horno rotatorio y/o un horno de calcinación de cinta, donde la calcinación se lleva a cabo generalmente durante 0,5 horas o más, por ejemplo, durante un tiempo en el intervalo de 0,5 a 12 horas, preferentemente de 0,5 a 6 horas, más preferentemente de 1 a 3 horas. Durante la calcinación, es posible mantener las temperaturas constantes o cambiar las temperaturas de forma continua o discontinua. Si la calcinación se efectúa dos veces o más a menudo, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas. Las temperaturas de calcinación están preferentemente en el intervalo de hasta 700 °C, preferentemente de 400 a 700 °C, más preferentemente de 500 a 700 °C, más preferentemente de 600 a 700 °C, más preferentemente de 625 a 675 °C, tal como de 625 a 645 °C o de 635 a 655 °C o de 645 a 665 °C o de 655 a 675 °C.

Se prefiere con respecto al proceso definido anteriormente que en (iii), el micropolvo se calcine a una temperatura en el intervalo de 600 a 700 °C durante una duración en el intervalo de 0,5 a 6 h.

Preferentemente, el amicropolvo se puede obtener o se obtiene mediante el proceso como se discutió anteriormente.

En algunas realizaciones, el micropolvo como se discutió anteriormente, preferentemente obtenible u obtenido mediante el proceso como se discutió anteriormente, se utiliza como un intermedio para la preparación de un catalizador, más preferentemente como un intermedio para la preparación de una moldura de catalizador de acuerdo con la presente invención.

La moldura

La presente invención también se refiere a una moldura que comprende un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde el espectro infrarrojo de la moldura comprende una banda en la región de (3700 - 3750) \pm 20 cm^{-1} y una banda en la región de (3670 - 3690) \pm 20 cm^{-1} , en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700 - 3750) \pm 20 cm^{-1} con respecto a la banda en la región de (3670 - 3690) \pm 20 cm^{-1} es como máximo 1,5,

en donde el espectro de ^{29}Si -NMR de dicha moldura comprende seis picos en las siguientes posiciones

pico 1 a -98 \pm x ppm,

pico 2 a -104 \pm x ppm,

pico 3 a -110 \pm x ppm,

pico 4 a -113 \pm x ppm,

pico 5 a -115 \pm x ppm,

pico 6 a -118 \pm x ppm,

con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,

en donde Q que se define como

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

es como máximo 2,5 con $[a_1 + a_2]$ que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y $[a_4 + a_5 + a_6]$ es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico 3;

la moldura tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8 % en peso;

la moldura preferentemente además comprende al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice.

De acuerdo con una realización, el ZnTiMWW puede estar en forma de un micropolvo. A este respecto, el micropolvo puede diferir en al menos una característica del micropolvo descrito anteriormente, por ejemplo, en el valor Dv_{10} y/o las características de poro. Además, de acuerdo con esta realización, el ZnTiMWW puede estar contenido en la moldura en una forma diferente de un micropolvo; por ejemplo, el ZnTiMWW puede estar contenido en la moldura en forma del material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) como se describe en detalle en la sección "El ZnTiMWW impregnado como tal" anteriormente en el presente documento, tal como el material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW) como se describe en las realizaciones 1 a 7 en la sección "El ZnTiMWW impregnado como tal" anteriormente en el presente documento.

En algunas realizaciones, la moldura comprende el micropolvo, como se describió anteriormente, preferentemente obtenible u obtenido a partir del proceso como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una moldura que comprende un micropolvo, las partículas del micropolvo tienen un valor

Dv10 de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Preferentemente, la moldura además comprende al menos un aglomerante, preferentemente un aglomerante de sílice.

Además, en algunas realizaciones, la presente invención también se refiere a una moldura que comprende un micropolvo que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Preferentemente, la moldura además comprende al menos un aglomerante, preferentemente un aglomerante de sílice. De acuerdo con esta realización, el micropolvo al que se hace referencia puede diferir en al menos una característica del micropolvo de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, en el valor Dv10 y/o las características de poro.

Preferentemente, la moldura de la presente invención comprende, además de los microporos del ZnTiMWW, mesoporos. Se descubrió que la moldura, en particular si se usa como catalizador, es especialmente útil si hay mesoporos presentes que pueden actuar como poros de transporte. Preferentemente, los mesoporos tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 5 a 40 nm, más preferentemente de 10 a 35 nm, más preferentemente de 15 a 30 nm, más preferentemente de 20 a 30 nm, según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Preferentemente, la moldura de la presente invención comprende, además de los mesoporos y además de los microporos del ZnTiMWW, macroporos. Preferentemente, los macroporos tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 0,04 a 3 micrómetros, más preferentemente de 0,04 a 2 micrómetros, más preferentemente de 0,04 a 1 micrómetro, más preferentemente de 0,04 a 0,5 micrómetros, más preferentemente de 0,04 a 0,1 micrómetros, según se determina mediante porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Se prefiere además que la moldura de la presente invención tenga una cristalinidad, tal como se determina mediante análisis de XRD, de al menos 55 %, preferentemente en el intervalo de 55 a 75 %, más preferentemente en el intervalo de 60 a 75 %. Se debe entender que cada valor tiene una inexactitud de medición de más/menos 10 %.

Como se mencionó anteriormente, las molduras de la presente invención contienen preferentemente un aglutinante, además del ZnTiMWW que está contenido en la moldura, por ejemplo, como micropolvo. Los ejemplos de tales aglomerantes 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. Los minerales de arcilla y la alúmina de origen natural o producida sintéticamente, tales como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o zeta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, se prefieren particularmente como aglomerantes de Al₂O₃. Otros aglomerantes concebibles podrían ser compuestos anfífilos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglomerantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolín, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Se prefieren especialmente los aglomerantes de sílice.

De acuerdo con esta realización preferida, las molduras pueden contener, con base en el peso de las molduras, hasta 95 % en peso o hasta 90 % en peso o hasta 85 % en peso o hasta 80 % en peso o hasta 75 % en peso o hasta 70 % en peso o hasta 65 % en peso o hasta 60 % en peso o hasta 55 % en peso o hasta 50 % en peso o hasta 45 % en peso o hasta 40 % en peso o hasta 35 % en peso o hasta 30 % en peso o hasta 25 % en peso o hasta 20 % en peso o hasta 15 % en peso o hasta 10 % en peso o hasta 5 % en peso de uno o más materiales aglomerantes. Preferentemente, las molduras de la presente invención contienen de 10 a 50 % en peso, preferentemente de 15 a 40 % en peso, más preferentemente de 20 a 30 % en peso de aglomerante, más preferentemente un aglomerante de sílice.

Si bien generalmente es concebible que las molduras de la presente invención contengan un compuesto adicional además del ZnTiMWW que está contenido en las molduras, por ejemplo, como micropolvo que a su vez preferentemente consiste esencialmente en el ZnTiMWW, y además del aglomerante, preferentemente el aglomerante de sílice, se prefiere especialmente que las molduras de la presente invención consistan esencialmente en el ZnTiMWW y el aglomerante, preferentemente el aglomerante de sílice. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a la moldura como se definió anteriormente, en donde el ZnTiMWW, preferentemente el micropolvo junto con el aglomerante, preferentemente el aglomerante de sílice, constituyen al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso de la moldura. Por consiguiente, las molduras de la presente invención pueden contener, con base en el peso de las molduras, hasta un 5 % en peso o hasta un 10 % en peso o hasta un 15 % en peso o hasta un 20 % en peso o hasta un 25 % en peso o hasta un 30 % en peso o hasta un 35 % en peso o hasta un 40 % en peso o hasta un 45 % en peso o hasta un 50 % en peso o hasta un 55 % en peso o hasta un 60 % en peso o hasta un 65 % en peso o hasta un 70 % en peso o hasta un 75 % en peso o hasta un 80 % en peso o hasta un 85 % en peso o hasta un 90 % en

peso o hasta un 95 % en peso del ZnTiMWW, por ejemplo, en forma del micropolvo. Preferentemente, las molduras de la presente invención contienen de 50 a 90 % en peso, preferentemente de 60 a 85 % en peso, más preferentemente de 70 a 80 % en peso del ZnTiMWW, por ejemplo en forma del micropolvo.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a la moldura como se definió anteriormente, dicha moldura contiene de 10 a 50 % en peso, preferentemente de 15 a 40 % en peso, más preferentemente de 20 a 30 % en peso de aglomerante, más preferentemente un aglomerante de sílice, y de 50 a 90 % en peso, preferentemente de 60 a 85 % en peso, más preferentemente de 70 a 80 % en peso del ZnTiMWW, por ejemplo en forma del micropolvo como se definió anteriormente.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a la moldura como se definió anteriormente, dicha moldura contiene de 10 a 50 % en peso, preferentemente de 15 a 40 % en peso, más preferentemente de 20 a 30 % en peso de aglomerante, más preferentemente un aglomerante de sílice, y de 50 a 90 % en peso, preferentemente de 60 a 85 % en peso, más preferentemente de 70 a 80 % en peso del ZnTiMWW, preferentemente en forma del micropolvo como se definió anteriormente, en donde el ZnTiMWW, preferentemente el micropolvo, junto con el aglomerante, preferentemente el aglomerante de sílice, constituyen al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso de la moldura.

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

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a la moldura como se definió anteriormente, que comprende el ZnTiMWW, preferentemente el micropolvo como se definió anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 70 a 80 % en peso y el aglomerante de sílice en una cantidad de 30 a 20 % en peso, el micropolvo junto con el aglomerante de sílice constituye al menos 99 % en peso, preferentemente al menos 99,9 % de la moldura, en donde la moldura tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo 6 %, preferentemente como máximo 3 %, como se determina de acuerdo con ^{29}Si MAS NMR.

En cuanto a la geometría de las molduras de la presente invención, no existen restricciones específicas. En particular, la geometría respectiva se puede elegir dependiendo de las necesidades específicas del uso específico de las molduras. En caso de que las molduras se utilicen como catalizadores, son posibles geometrías tales como hebras, por ejemplo, que tengan una sección transversal rectangular, hexagonal triangular, cuadrática, ovalada o circular, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Una de las geometrías preferidas de las molduras de la presente invención es una hebra que tiene una sección transversal circular. Tales geometrías se prefieren si las molduras de la presente invención se emplean, por ejemplo, como catalizadores de lecho fijo, más preferentemente en reacciones de tipo continuo. El diámetro de estas hebras que tienen una sección transversal circular que se puede preparar, por ejemplo, mediante procesos de extrusión, está preferentemente en un intervalo de 1 a 4 mm, más preferentemente de 1 a 3 mm, más preferentemente de 1 a 2 mm, más preferentemente de 1,5 a 2 mm, más preferentemente de 1,5 a 1,7 mm.

Para las molduras de la presente invención, en particular si se usan como catalizadores tales como catalizadores de lecho fijo, lo más preferible en reacciones de tipo continuo, generalmente es necesario que las molduras tengan una resistencia mecánica superior para permitir un uso a largo plazo en el reactor. Sorprendentemente, se descubrió que las molduras de la presente invención, preferentemente en forma de hebras que tienen una sección transversal circular y un diámetro de 1,5 a 1,7 mm, exhiben tales excelentes propiedades mecánicas. Si bien se determinó que tales hebras de acuerdo con la presente invención tienen una resistencia a la comprensión de al menos 5 N y, por lo tanto, generalmente muy buenas propiedades mecánicas, las hebras especialmente preferidas de la presente invención exhiben una resistencia a la comprensión de hasta 20 N, tal como de 10 a 20 N, en particular de 11 a 20 N.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a que la moldura descrita anteriormente es una hebra que tiene una sección transversal circular con un diámetro en el intervalo de 1,5 a 1,7 mm y que tiene una resistencia a la comprensión de al menos 5 N, preferentemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferentemente en el intervalo de 11 a 20 N, la resistencia a la comprensión se determina mediante la máquina de prueba de resistencia a la comprensión Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en la descripción. En cuanto a la determinación específica de la resistencia a la comprensión, se hace referencia al Ejemplo de referencia 2.

Además, se determinó en el contexto de la presente invención que se prefieren las molduras, en particular si se usan como catalizadores, que contienen ZnTiMWW, preferiblemente en forma de micropolvo y que esencialmente

no tienen metales nobles. Por lo tanto, de acuerdo con la realización particularmente preferida de la presente invención, la moldura comprende, con base en el peso total de la moldura y calculada como elemento, menos de 0,001 % en peso, preferentemente menos de 0,0001 % en peso de un metal noble, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de los mismos.

Proceso para la preparación de la moldura

En general, no existen restricciones específicas con respecto a un proceso concebible para la preparación de las molduras de la presente invención, siempre que se puedan obtener las características definidas anteriormente. De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el ZnTiMWW comprendido en la moldura está presente en forma de un micropolvo, preferentemente en forma del micropolvo como se definió anteriormente.

La moldura se puede preparar mediante un proceso, en particular a un proceso para la preparación de moldura, el proceso comprende

- (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);
- (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) a secado por pulverización para obtener un micropolvo;
- (iii) opcionalmente calcinar el micropolvo obtenido en (ii),
- (iv) dar forma al micropolvo obtenido en (ii) o (iii) para obtener una moldura;
- (v) opcionalmente secar y/o calcinar la moldura obtenida en (iv).

En algunas realizaciones, el micropolvo obtenido de (ii), preferentemente de (iii), es el micropolvo como se definió anteriormente. De acuerdo con estas realizaciones, la moldura se puede preparar mediante un proceso, en particular a un proceso para la preparación de moldura, el proceso comprende

- (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);
- (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) a secado por pulverización para obtener un micropolvo;
- (iii) calcinar el micropolvo obtenido en (ii) para obtener un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor Dv_{10} de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW),
- (iv) dar forma al micropolvo obtenido en (iii) para obtener una moldura;
- (v) opcionalmente secar y/o calcinar la moldura obtenida en (iv).

La conformación de acuerdo con (iv) se puede realizar de acuerdo con cualquier manera concebible siempre que se obtenga una moldura que comprenda el micropolvo como se indica, preferentemente la moldura que tenga las características definidas anteriormente. Preferentemente, en una primera etapa (aa), se prepara una masa moldeable a partir del micropolvo, y en una etapa posterior (bb), la masa moldeable se procesa adicionalmente hasta una moldura que tiene la geometría deseada.

Preferentemente, la conformación de acuerdo con (iv) comprende

- (aa) mezclar el micropolvo con un aglomerante o un precursor de aglomerante, para obtener una mezcla;
- (bb) dar forma a la mezcla obtenida en (aa) para obtener la moldura.

De acuerdo con (aa), el micropolvo se mezcla con un aglomerante o un precursor de aglomerante para obtener una mezcla. Los ejemplos de tales aglomerantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos, u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr y Mg. Los minerales de arcilla y la alúmina de origen natural o producida sintéticamente, tales como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o zeta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, se prefieren particularmente como aglomerantes de Al_2O_3 . Otros aglomerantes concebibles podrían ser compuestos anfílicos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglomerantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolín, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Se prefieren especialmente los aglomerantes de sílice.

Estos aglomerantes se pueden usar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, ya sea durante el secado por pulverización y/o la calcinación posterior, forman el aglomerante deseado. Ejemplos de tales precursores aglomerantes son tetraalcóxisilanos, tetraalcóxititanatos, tetraalcóxircirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcóxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcóxititanatos diferentes o una mezcla de dos o

más tetraalcoxycirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxycsilano y al menos un tetraalcoxycititanato o de al menos un tetraalcoxycsilano y al menos un tetraalcoxycirconato o de al menos un tetraalcoxycititanato y al menos un tetraalcoxycirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxycsilano y al menos un tetraalcoxycititanato y al menos un tetraalcoxycirconato. En el contexto de la presente invención, se pueden preferir los aglomerantes que comprenden completa o parcialmente SiO_2 , o que son un precursor de SiO_2 , a partir del cual se forma SiO_2 . En este contexto, se puede usar tanto sílice coloidal como la llamada sílice de "proceso húmedo" y la llamada sílice de "proceso seco". Particularmente preferentemente, esta sílice es sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y estando el área superficial de las partículas de sílice en el intervalo de 50 a 500 m^2/g . La sílice coloidal, preferentemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferentemente 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, como 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, se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal en la presente invención.

Los aglomerantes o precursores de aglomerantes especialmente preferidos son aglomerantes de sílice o precursores de aglomerantes de sílice.

En cuanto a la relación de la cantidad de micropolvo con respecto a la cantidad de sílice contenida o resultante del aglomerante de sílice empleado en (aa), generalmente se puede elegir libremente. Sin embargo, se descubrió que una relación en peso específica de micropolvo con respecto a la sílice contenida o resultante del aglomerante de sílice (precursor) permite preparar mezclas especialmente ventajosas. Generalmente, la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo con respecto a la sílice contenida en o resultante del aglomerante de sílice está en el intervalo de 1:1 a 1:9, preferentemente de 2:3 a 1,51:8,5, más preferentemente de 3:7 a 1:4.

La moldura se puede preparar mediante el proceso definido anteriormente en donde (aa) comprende (aa) mezclar el micropolvo con un aglomerante de sílice o un precursor de aglomerante de sílice, en donde la relación en peso del ZnTiMWW contenido en el micropolvo con respecto a la sílice contenida en o resultante del aglomerante de sílice está en el intervalo de 3:7 a 1:4 para obtener una mezcla.

En la etapa (aa), se prefiere además agregar al menos un agente de empastado para proporcionar una procesabilidad mejorada de la mezcla en (bb). Los agentes de empastado preferidos son, entre otros, polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como, por ejemplo, carbohidratos como celulosa, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa, y almidón, tal como, por ejemplo, almidón de patata, yeso para papel pintado, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Se puede mencionar el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tales como, por ejemplo, agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de empastado.

Preferentemente, los carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa se utilizan como agente de empastado. Preferentemente, el al menos un agente de empastado se elimina mediante secado y/o calcinación, como se describe adicionalmente a continuación.

Preferentemente, en (aa), se agrega un carbohidrato y/o agua como agente de empastado.

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

El orden de mezcla de los respectivos componentes de la mezcla de acuerdo con (aa) se puede elegir de acuerdo con las necesidades específicas. Si, por ejemplo, se emplea una combinación del micropolvo, un aglomerante y un agente de empastado, es posible agregar primero el micropolvo, luego el agente de empastado y finalmente el aglomerante, e intercambiar la secuencia con respecto al micropolvo, el agente de empastado y el aglomerante. Preferiblemente, el micropolvo y el carbohidrato se mezclan y el aglomerante o precursor de aglomerante se agrega antes de agregar el agua.

Sorprendentemente, se descubrió que la procesabilidad de la mezcla obtenida a partir de la mezcla de acuerdo con (aa) se puede optimizar eligiendo adecuadamente la duración del proceso de mezcla. Se obtuvieron mezclas especialmente preferidas si la duración del proceso de mezcla estaba entre un valor mínimo y máximo específico, prefiriéndose un intervalo de 15 a 60 min, prefiriéndose más un intervalo de 30 a 55 min, y prefiriéndose especialmente un intervalo de 40 a 50 min.

Como ya se discutió anteriormente, las molduras de la presente invención se pueden conformar en (bb) en todas las geometrías concebibles, tales como hebras, por ejemplo, con sección transversal rectangular, triangular hexagonal, cuadrática, ovalada o circular, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos y similares. Una de las geometrías preferidas de las molduras de la presente invención es una hebra que tiene una sección transversal circular. Tales geometrías se prefieren si las molduras de la presente invención se emplean, por ejemplo, como catalizadores de lecho fijo, más preferentemente en reacciones de tipo continuo. Los diámetros de estas hebras que tienen sección transversal circular están preferentemente en un intervalo de 1 a 4 mm, más preferentemente de 1 a 3 mm, más preferentemente de 1 a 2 mm, más preferentemente de 1,5 a 2 mm, más preferentemente de 1,5 a 1,7 mm. Dependiendo de la geometría específica, se elegirá el proceso de conformación de acuerdo con (bb). Si se preparan hebras, la conformación de acuerdo con (bb) comprende preferentemente someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4a edición, vol. 2, página 295 y siguientes, 1972. Además del uso de una extrusora, también se puede utilizar una prensa de extrusión para la preparación de las molduras. Si es necesario, la extrusora se puede enfriar adecuadamente durante el proceso de extrusión. De acuerdo con la presente invención, se prefieren los procesos de extrusión en los que, por lote, el consumo de energía está en el intervalo de 1 a 10 A, preferentemente de 1,5 a 6 A, más preferentemente de 2 a 4 A. Las hebras que salen de la extrusora a través del cabezal de la boquilla de la extrusora se pueden cortar mecánicamente mediante un alambre adecuado o a través de una corriente de gas discontinua.

Por lo tanto, la moldura se puede preparar mediante el proceso definido anteriormente, en donde la conformación de acuerdo con (iv) comprende

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

(bb) conformar la mezcla obtenida en (aa) para obtener la moldura, dicha conformación comprende preferiblemente someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión a partir de la cual se obtienen preferiblemente hebras que tienen un diámetro preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 mm, más preferiblemente de 1,5 a 1,7 mm.

En general, es concebible que un agente formador de poros, en particular un agente formador de mesoporos, se emplee adicionalmente en (aa) o se añada a la mezcla obtenida de (aa) antes de (bb). Tales agentes formadores de poros empleados habitualmente son preferiblemente compuestos de vinilo poliméricos, tales como, por ejemplo, poli (óxidos de alquileño), tales como poli (óxidos de etileno), poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Tales agentes formadores de poros se pueden emplear si, por ejemplo, se emplea un micropolvo que contiene ZnTiMWW que difiere del micropolvo de acuerdo con la presente invención, en particular con respecto a la presencia de los mesoporos, o si se emplea ZnTiMWW en una forma diferente de un micropolvo. Como ya se discutió anteriormente, sin embargo, el micropolvo de la presente invención que se usa preferiblemente como material de partida para la preparación de la moldura inventiva exhibe los valores específicos de Dv10 y las características específicas de mesoporos que permiten un proceso de conformación en el que no se emplea ninguno de los agentes formadores de poros descritos anteriormente, ni como compuesto de la mezcla obtenida de (aa) ni como aditivo agregado a la mezcla obtenida de (aa) antes de (bb), ni como aditivo agregado durante el proceso de conformación de acuerdo con (bb).

Por lo tanto, la moldura se puede preparar mediante el proceso definido anteriormente, en donde en (iv), no se agrega ningún agente formador de mesoporos seleccionado del grupo que consiste en óxidos de polialquileño tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, preferentemente en donde en (iv) no se agrega ningún agente formador de mesoporos.

La moldura obtenida a partir de la conformación, tal como a partir de la extrusión, se seca y/o calcina preferentemente. No existen restricciones específicas con respecto a las condiciones de secado y calcinación, siempre que se obtenga una moldura que preferiblemente exhiba las características definidas anteriormente.

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

La calcinación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de 400 a 650 °C, más preferentemente de 450 a 625 °C, más preferentemente de 500 a 600 °C, y preferentemente durante una duración en el intervalo de 0,25 a 6 h, más preferentemente de 0,5 a 2 h. La calcinación se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno tal como nitrógeno técnico, en donde se prefieren aire y/o aire empobrecido.

Preferiblemente, las molduras se obtienen a partir del secado y la calcinación que ya exhiben muy buenas características, en particular si se usan como catalizadores como se describió anteriormente. En particular, las molduras obtenidas de acuerdo con el proceso definido anteriormente comprende el ZnTiMWW, preferentemente el micropolvo como se definió anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 70 a 80 % en peso y el aglomerante de sílice en una cantidad de 30 a 20 % en peso, el micropolvo junto con el aglomerante de sílice constituye al menos 99 % en peso, preferentemente al menos 99,9 % de la moldura, en donde la moldura tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si en el intervalo mayor que 3 a 6 % como se determina de acuerdo con ^{29}Si MAS NMR. Además, las molduras obtenidas de acuerdo con el proceso definido anteriormente están preferentemente en forma de hebras que tienen una sección transversal circular y un diámetro de 1,5 a 1,7 mm y tienen una resistencia a la compresión de al menos 5 N, preferentemente en el intervalo de 5 a 10 N.

Postratamiento con agua

Un aspecto importante de la presente invención es el hecho de que se determinó sorprendentemente que mediante un postratamiento adecuado de la moldura que contiene el ZnTiMWW, las características de las molduras tales como la concentración de grupos silanol y la resistencia a la compresión que son decisivas en particular en caso de que las molduras se empleen como catalizador, preferiblemente en reacciones de epoxidación tales como la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, todavía se pueden mejorar notablemente.

Por lo tanto, la moldura se prepara preferentemente mediante el proceso definido anteriormente, que además comprende

- (vi) someter la moldura obtenida en (iv) o (v), preferiblemente en (v), a un tratamiento de agua;
- (vii) opcionalmente secar y/o calcinar la moldura tratada con agua.

Por lo tanto, la moldura se prepara preferentemente mediante un proceso que comprende

- (i) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);
- (ii) someter la suspensión proporcionada en (i) a secado por pulverización para obtener un micropolvo;
- (iii) calcinar el micropolvo obtenido en (ii) para obtener un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor D_{v10} de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133, y comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);
- (iv) dar forma al micropolvo obtenido en (iii) para obtener una moldura;
- (v) preferentemente secar y/o calcinar la moldura obtenida en (iv).
- (vi) someter la moldura obtenida en (iv) o (v), preferiblemente en (v), a un tratamiento de agua;
- (vii) preferiblemente secar y/o calcinar la moldura tratada con agua.

Preferentemente, dicho tratamiento de agua de acuerdo con (vi) comprende tratar la moldura con agua líquida a una presión superior a la presión ambiente. Más preferentemente, el tratamiento del agua se lleva a cabo a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, preferentemente en el intervalo de 100 a 200 °C, más preferentemente de 125 a 175 °C, más preferentemente de 130 a 160 °C, más preferentemente de 135 a 155 °C, más preferentemente de 140 a 150 °C. Más preferentemente, el tratamiento del agua se lleva a cabo a estas temperaturas bajo presión autógena. Aún más preferentemente, el tratamiento del agua de la moldura se lleva a cabo en un autoclave. Estas temperaturas deben entenderse como las temperaturas en el recipiente donde se realiza el tratamiento del agua, por ejemplo, en el autoclave.

Con respecto a la duración, se prefiere llevar a cabo el tratamiento del agua durante un tiempo en el intervalo de 1 a 48 h, más preferentemente de 2 a 24 h, más preferentemente de 3 a 18 h, más preferentemente de 4 a 16 h, más preferentemente de 5 a 12 h, más preferentemente de 6 a 10 h. Sorprendentemente, se descubrió que duraciones tan bajas como de 6 a 10 h eran suficientes para aumentar en gran medida la calidad de las molduras.

Preferentemente en (vi), el tratamiento de agua comprende tratar la moldura con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente de 125 a 175 °C, más preferentemente de 140 a 150 °C durante un período de 2 a 24 horas, preferentemente de 6 a 10 h.

El tiempo dentro del cual el agua y la moldura se calientan a las temperaturas preferidas definidas anteriormente generalmente no está sujeto a ninguna restricción específica. Preferentemente, la rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura preferida está en el intervalo de 0,25 a 6 h, preferentemente de 0,5 a 3 h, más preferentemente de 1 a 2 h. Después del tratamiento del agua, la suspensión obtenida del tratamiento del agua se enfría adecuadamente, preferiblemente dentro de 0,25 a 6 h, más preferentemente de 0,5 a 4 h, más preferentemente de 1 a 3 h.

En general, no existen restricciones específicas con respecto a la cantidad de agua utilizada para el tratamiento del agua de la moldura. Sin embargo, se determinó que la relación en peso de las molduras con respecto al agua utilizada para el tratamiento del agua está preferentemente en el intervalo de 0,001:1 a 1:1, más preferentemente de 0,005:1 a 0,5:1, más preferentemente de 0,01:1 a 0,1:1. Incluso más preferentemente, la relación en peso de las molduras con respecto al agua utilizada para el tratamiento de agua está en el intervalo de 0,02:1 a 0,08:1, más preferentemente de 0,03:1 a 0,07:1, más preferentemente de 0,04:1 a 0,06:1.

En cuanto al orden de mezcla, no existen restricciones específicas. Es concebible cargar las molduras en el recipiente, por ejemplo, el autoclave, utilizado para el tratamiento del agua, y posteriormente cargar el agua en el recipiente. Preferentemente, el agua se carga al menos parcialmente en el recipiente y, posteriormente, las molduras se cargan en el recipiente.

Si bien puede ser generalmente concebible que, además de la moldura y el agua, se puedan agregar compuestos adicionales para el propósito del tratamiento del agua, se prefiere especialmente que no se emplee tal compuesto adicional para el tratamiento del agua de la invención. Por lo tanto, la suspensión de la moldura y el agua de acuerdo con (vi) consiste esencialmente en las molduras y el agua. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso definido anteriormente, en donde al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la suspensión de acuerdo con (vi) está compuesto por la moldura y el agua utilizada para el tratamiento del agua.

Puede ser concebible someter adicionalmente la moldura a la al menos una etapa de vaporización tal como vaporización usando vapor de agua, ya sea antes o después de (vi). Sin embargo, se prefiere especialmente evitar tal etapa de vaporización durante el proceso de la presente invención. Por lo tanto, la moldura preferiblemente no se somete a vaporización. Por lo tanto, preferentemente, la moldura de la presente invención no se somete a vaporización antes, durante o después de (vi).

Preferentemente en (vi), el tratamiento de agua consiste en tratar la moldura con agua líquida en un autoclave bajo presión autógena a una temperatura en el intervalo de 140 a 150 °C durante un período de 6 a 10 h, en donde, en el autoclave, la relación en peso de la moldura con respecto al agua está en el intervalo de 0,04 a 0,06, y en donde, durante el tratamiento de agua, la suspensión de la moldura en el agua no se agita.

La moldura obtenida del tratamiento de agua se seca y/o calcina preferiblemente, más preferiblemente se seca y calcina de acuerdo con (vii). No existen restricciones específicas con respecto a las condiciones de secado y calcinación, siempre que se obtenga una moldura que preferiblemente exhiba las características especialmente preferidas especialmente definidas con anterioridad.

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

La calcinación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de 300 a 600 °C, más preferentemente de 350 a 550 °C, más preferentemente de 400 a 500 °C, y preferentemente durante una duración en el intervalo de 0,25 a 6 h, más preferentemente de 1 a 3 h. La calcinación se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada tal como aire, aire empobrecido o nitrógeno tal como nitrógeno técnico, en donde se prefieren aire y/o aire empobrecido.

El tiempo dentro del cual la moldura se calienta a las temperaturas preferidas definidas anteriormente generalmente no está sujeto a ninguna restricción específica. Preferentemente, la rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura preferida está en el intervalo de 0,25 a 10 h, preferentemente de 1 a 8 h, más preferentemente de 3 a 6 h. Después de la calcinación, la moldura se enfría adecuadamente.

Preferentemente en (vii), la moldura tratada con agua se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C durante un tiempo en el intervalo de 10 a 20 h y se calcina a una temperatura en el intervalo de 400 a 500 °C durante un tiempo en el intervalo de 1 a 3 h.

Sorprendentemente, se descubrió que el tratamiento del agua discutido anteriormente tiene una influencia significativa en las características de las molduras, en particular las características de las molduras si se usan como catalizadores como se describió anteriormente. En particular, las molduras obtenidas de acuerdo con el proceso definido anteriormente comprende el ZnTiMWW, preferentemente el micropolvo como se definió anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 70 a 80 % en peso y el aglomerante de sílice en una cantidad de 30 a 20 % en peso, el micropolvo junto con el aglomerante de sílice constituye al menos 99 % en peso, preferentemente al menos 99,9 % en peso de la moldura, en donde la moldura tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de máximo 3 %, preferentemente en el intervalo de desde 0,5 a 3 %, más preferentemente de 1 a 3 %, como se determina de acuerdo con ²⁹Si MAS NMR. En cuanto a la

medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de referencia 3.

Además, las molduras obtenidas de acuerdo con el proceso definido anteriormente están preferentemente en forma de hebras que tienen una sección transversal circular y un diámetro de 1,5 a 1,7 mm tienen preferentemente una resistencia a la compresión en el intervalo de más de 10 N, más preferentemente de más de 10 a 20 N, más preferentemente de 11 a 20 N, más preferentemente de 12 a 20 N. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de referencia 2. Además, se determinó que el uso del tratamiento de agua inventivo tiene un efecto sobre la moldura relacionado con las estructuras Q³ y Q⁴. Como se describe en el Ejemplo de referencia 4, los experimentos de RMN en estado sólido de ²⁹Si realizados para el material de las molduras de la presente invención mostraron que la intensidad de las señales atribuidas a las estructuras Q³ (y a las estructuras Q⁴ influenciadas por las estructuras Q³) en relación con las intensidades de las señales atribuidas a las estructuras Q⁴ disminuyeron si la moldura no tratada con agua de la presente invención se somete al tratamiento de agua inventivo. Específicamente, después del tratamiento de agua de la invención, se observó una disminución de la intensidad de la señal en el lado izquierdo del espectro de RMN de estado sólido de ²⁹Si, una región que incluye estructuras de silanol Q³. De acuerdo con ejemplos especialmente preferidos, este lado izquierdo del espectro está en o por encima de aproximadamente -104 ppm. Además, se observó un aumento de las señales en el lado derecho del espectro, cuya región comprende exclusivamente estructuras Q⁴. De acuerdo con ejemplos especialmente preferidos, este lado derecho del espectro está por debajo de aproximadamente -110 ppm. Tal disminución en la relación de intensidad de las señales atribuidas a estructuras de silanol que incluyen estructuras Q³ con respecto a las señales atribuidas a estructuras de silanol atribuidas a estructuras Q⁴ indica que el tratamiento de agua inventivo tiene una influencia significativa en la estructura de marco zeolítico cuyo cambio proporciona, como se muestra en los ejemplos inventivos, una moldura que tiene mejores propiedades catalíticas, en particular en caso de que la moldura se use como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de referencia 4.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a la moldura como se describió anteriormente, el espectro de ²⁹Si-NMR de dicha moldura comprende seis picos en la siguiente posición

pico 1 a -98 +/- x ppm,
pico 2 a -104 +/- x ppm,
pico 3 a -110 +/- x ppm,
pico 4 a -113 +/- x ppm,
pico 5 a -115 +/- x ppm,
pico 6 a -118 +/- x ppm,

con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,
en donde Q que se define como

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

es como máximo 1,6, preferentemente como máximo 1,4 y más preferentemente como máximo 1,3, con [a₁ + a₂] que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y [a₄ + a₅ + a₆] es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico 3.

La presente invención también se refiere a la moldura como se describió anteriormente, el espectro de ²⁹Si-NMR de dicha moldura comprende seis picos en las siguientes posiciones

pico 1 a -98 +/- x ppm,
pico 2 a -104 +/- x ppm,
pico 3 a -110 +/- x ppm,
pico 4 a -113 +/- x ppm,
pico 5 a -115 +/- x ppm,
pico 6 a -118 +/- x ppm,

con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,
en donde Q que se define como

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

es como máximo 2,5, preferentemente como máximo 1,6, preferentemente como máximo 1,4, con [a₁ + a₂] que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y [a₄ + a₅ + a₆] es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico 3.

Además, se descubrió que usando el tratamiento de agua de la invención, se puede aumentar la hidrofobicidad de la moldura. Tal aumento en la hidrofobicidad y el cambio respectivo en las propiedades químicas del molde indica que el tratamiento de agua inventivo tiene una influencia significativa en las propiedades de las molduras inventivas, como se muestra en los ejemplos inventivos, en particular en caso de que la moldura se use como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente. El término "hidrofobicidad" como se usa en este contexto de la presente solicitud se determina de acuerdo con la medición de las isotermas de adsorción/desorción de agua. A partir de estas isotermas, se puede determinar la absorción de agua de la moldura dado, y cuanto menor sea la absorción de agua, mayor será la hidrofobicidad. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de referencia 6. Generalmente, una moldura de la presente tiene una absorción de agua en el intervalo de hasta 8 % en peso, más preferentemente de 2 a 8 % en peso, más preferentemente de 3 a 8 % en peso. Las molduras más preferidas de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente una absorción de agua en el intervalo de 4 a 7 % en peso, tal como de 4,5 a 6,5 % en peso.

Aún más, se determinó que el tratamiento de agua inventivo tuvo una influencia en las características del grupo silanol. En particular, en el espectro IR (infrarrojo) de las molduras de la presente invención, un primer tipo de grupos silanol está representado por una banda en la región de $(3700-3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ y un segundo tipo de grupos silanol está representado por una banda en la región de $(3670-3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con la presente invención, se descubrió que la relación de intensidad del pico de IR que representa los grupos silanol del primer tipo con respecto al pico de IR que representa los grupos silanol del segundo tipo disminuye preferentemente mediante el tratamiento de agua inventivo a valores de como máximo 1,5, más preferentemente de como máximo 1,4. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de referencia 5.

Aún más, se determinó que el tratamiento de agua inventivo tuvo una influencia en las características del grupo silanol. En particular, en el espectro IR (infrarrojo) de las molduras de la presente invención, un primer tipo de grupos silanol está representado por una banda en la región de $3746 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ y un segundo tipo de grupos silanol está representado por una banda en la región de $3678 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con la presente invención, se descubrió que la relación de intensidad del pico IR que representa los grupos silanol del primer tipo con respecto al pico IR que representa los grupos silanol del segundo tipo disminuye preferentemente mediante el tratamiento de agua inventivo a valores de como máximo 1,5, más preferentemente de como máximo 1,4, más preferentemente de como máximo 1,3, más preferentemente de como máximo 1,2. En cuanto a la medición respectiva, se hace referencia al Ejemplo de referencia 5.

Tal disminución en la relación de intensidad indica que el tratamiento de agua inventivo tiene una influencia significativa en las propiedades químicas de las molduras inventivas, como se muestra en los ejemplos inventivos, en particular en caso de que la moldura se use como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferiblemente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

Preferentemente, la moldura se puede obtener o se obtiene mediante el proceso como se definió anteriormente, que comprende las etapas (vi) y preferentemente (vii), más preferentemente (iv) y preferentemente (v), (vi) y preferentemente (vii), preferentemente (i), (ii), (iii), (iv) y preferentemente (v), (vi) y preferentemente (vii).

Generalmente, el tratamiento de agua tal como se definió anteriormente que comprende (vi) y preferentemente (vii) se utiliza para mejorar las propiedades catalíticas de una moldura que comprende ZnTiMWW como material catalíticamente activo, en donde la moldura se emplea preferentemente como catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, preferentemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferentemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

La moldura como se describió anteriormente se usa como catalizador, preferentemente como catalizador en reacciones de epoxidación, más preferentemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno, más preferentemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferentemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de la moldura como se describió anteriormente como un catalizador, preferentemente como un catalizador en reacciones de epoxidación, más preferentemente como un catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno, más preferentemente como un catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, más preferentemente como un catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente, en donde la reacción de epoxidación es preferentemente una reacción continua, y/o en donde la moldura se emplea como catalizador de lecho fijo, en donde la selectividad con respecto al óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno después de un tiempo de corrida de 500 h es preferentemente al menos 95 %, preferentemente al menos 96 %.

El proceso de epoxidación, en el que la moldura se usa como catalizador, es preferentemente un proceso continuo, en donde la moldura se emplea como catalizador de lecho fijo, en donde la selectividad con respecto al óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno después de un tiempo de corrida de 500 h es preferentemente de al menos el 95 %, preferentemente de al menos el 96 %.

5

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos y ejemplos de referencia.

Ejemplos

10 **Ejemplo de referencia 1: Preparación de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);**

1.1 Preparación de MWW que contiene boro

15 Se proporcionaron 470,4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (rondas por minuto), se suspendieron 162,5 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se añadieron 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 rpm durante otra hora.

20 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 rpm). La temperatura de 170 °C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h; durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50-60 °C en 5 h. La suspensión acuosa que contenía B-MWW tenía un pH de 11,3 determinado mediante medición con un electrodo de pH.

25

De dicha suspensión, el B-MWW se separó por filtración. Luego, la torta de filtro se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm

30 A partir de la torta de filtro así obtenida, se preparó una suspensión acuosa con un contenido de sólidos del 15 % en peso y se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado a temperatura:	
- temperatura de la torre de pulverización 288-291 °C (entrada):	
- temperatura de la torre de pulverización 157-167 °C (salida):	
- filtro de temperatura (entrada):	150-160 °C
- depurador de temperatura (entrada):	40-48 °C
- depurador de temperatura (salida):	34-36 °C
filtro de diferencia de presión:	0,83-1.03 kPa (8,3-10,3 mbar)
boquilla:	
- boquilla de componente superior	proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla:	0.25 kPa (2,5 bar)
modo de funcionamiento:	nitrógeno lineal
aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	1.900 kg/h
material de filtro:	Filtro de aguja Nomex® 20 m²
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

35 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

5 El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 650 °C durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de boro (B) de 1,9 % en peso, un contenido de silicio (Si) de 41 % en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0,18 % en peso.

10 1.2 Preparación de MWW desboronado

a) Desboronación

15 Con base en el material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.1 anterior, se prepararon 4 lotes de zeolita desboronada MWW. En cada uno de los primeros 3 lotes, se emplearon 35 kg del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1,1 y 525 kg de agua. En el cuarto lote, se emplearon 32 kg del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1,1 y 480 kg de agua. En total, se emplearon 137 kg del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1,1 y 2025 kg de agua.

20 Para cada lote, la cantidad respectiva de agua se pasó a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., la cantidad dada del material secado por pulverización se suspendió en el agua. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 rpm, el contenido del recipiente se calentó a 100 °C en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. A continuación, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura inferior a 50 °C.

25 El material zeolítico desboronado resultante de estructura tipo MWW se separó de la suspensión por filtración bajo una presión de nitrógeno de 2,5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

30 El material zeolítico desboronado obtenido en 4 lotes (625,1 kg de torta de filtro secada con nitrógeno en total) tenía un contenido de humedad residual del 79 %, determinado mediante una escala IR (infrarroja) a 160 °C.

b) Secado por aspersión de la torta de filtro secada con nitrógeno

35 A partir de la torta de filtro secada con nitrógeno que tiene un contenido de humedad residual del 79 % obtenida de acuerdo con la sección a) 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 pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado a temperatura:	
- temperatura de la torre de pulverización (entrada):	304°C
- temperatura de la torre de pulverización (salida):	147-150 °C
- filtro de temperatura (entrada):	133-141 °C
- depurador de temperatura (entrada):	106-114 °C
- depurador de temperatura (salida):	13-20 °C
filtro de diferencia de presión:	0,13-0.23 kPa (1,3-2,3 mbar)
boquilla:	
- boquilla de componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
- caudal de gas de boquilla:	23 kg/h
- presión del gas de la boquilla:	0.25 kPa (2,5 bar)
modo de funcionamiento:	nitrógeno lineal
aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador

flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	Filtro de aguja Nomex® 10 m ²
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

El material MWW secado por pulverización obtenido tenía un contenido de B de 0,08 % en peso, un contenido de Si de 42 % en peso y un TOC de 0,23 % en peso.

1.3 Preparación de TiMWW

Con base en el material MWW desboronado obtenido de acuerdo con la sección 1.2, se preparó un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene titanio (Ti), denominado a continuación TiMWW. La síntesis se realizó en dos experimentos, descritos a continuación como a) y b):

a) Primer experimento

Materiales de partida:	agua desionizada:	244,00 kg
	piperidina:	118,00 kg
	tetrabutilotitanato:	10,90 kg
	material zeolítico desboronado:	54,16 kg

Se transfirieron 54,16 kg del material zeolítico desboronado de estructura tipo MWW a un primer recipiente A.

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 durante aproximadamente 15 °C. Posteriormente, se agregaron 10,90 kg de tetrabutilotitanato y 20,00 kg de agua desionizada. Luego se continuó la agitación 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.

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

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 rpm, la temperatura de la mezcla en el recipiente B se mantuvo a una temperatura esencialmente constante de 170 °C durante 120 h bajo presión autógena. Durante esta cristalización de TiMWW, se observó un aumento de presión de hasta 1060 kPa (10,6 bar). Posteriormente, la suspensión obtenida que contenía TiMWW con un pH de 12,6 se enfrió en 5 h.

La suspensión enfriada se sometió a filtración y la solución madre separada se transfirió a la descarga de aguas residuales. La torta de filtro se lavó cuatro veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). Después del último paso de lavado, la torta de filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

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

- gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico
- gas de secado a temperatura:
- temperatura de la torre de pulverización 304°C

(entrada):

- temperatura de la torre de pulverización 147-152 °C

(salida):

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

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

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

filtro de diferencia de presión: 0,18-0,28 kPa (1,8-2,8 mbar)

boquilla:

- boquilla de componente superior: proveedor Niro, diámetro 4 mm

- caudal de gas de boquilla: 23 kg/h

- presión del gas de la boquilla: 0,25 kPa (2,5 bar)

modo de funcionamiento: nitrógeno lineal

aparatos utilizados: torre de pulverización con una boquilla

configuración: torre de pulverización - filtro - depurador

flujo de gas: 550 kg/h

material de filtro: Filtro de aguja Nomex® 10 m²

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

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

El material de TiMWW secado por pulverización obtenido del primer experimento tenía un contenido de Si de 37 % en peso, un contenido de Ti de 2,4 % en peso y un TOC de 7,5 % en peso.

b) Segundo experimento

El segundo experimento se llevó a cabo de la misma manera que el primer experimento descrito en la sección a) anterior. El material de TiMWW secado por pulverización obtenido del segundo experimento tenía un contenido de Si de 36 % en peso, un contenido de Ti de 2,4 % en peso, un TOC de 8,0 % en peso

1.4 Tratamiento ácido de TiMWW

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

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

Materiales de partida: agua desionizada:	690,0 kg
ácido nítrico: (53 %):	900,0 kg
Ti-MWW secado por aspersion 1.3. a):	53,0 kg

Se llenaron 670,0 kg de agua desionizada en un recipiente. Se agregaron 900 kg de ácido nítrico y se agregaron 53,0 kg de TiMWW secado por pulverización con agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 min. Posteriormente, la velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

En la siguiente 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 a una temperatura inferior a 50 °C.

La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta de filtración se lavó seis veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). Después de la última etapa de lavado, la torta de 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.

5

b) Tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.3 b)

Materiales de partida: agua desionizada:	690,0 kg
ácido nítrico: (53 %):	900,0 kg
Ti-MWW secado por aspersión 1.3. b):	55,0 kg

10

El tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.3 b) se llevó a cabo de la misma manera que el tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.3 a) como se describe en la sección 1.4 a). El agua de lavado después de la sexta etapa de lavado tenía un pH de aproximadamente 2,7. Se obtuvieron 206,3 kg de torta de filtro seca.

15

c) Secado por aspersión de la mezcla de los materiales obtenidos de 1.4 a) y 1.4 b)

A partir de 462,1 kg de la mezcla de las tortas de filtro obtenidas de 1.4 a) y 1.4 b), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, la suspensión tenía un contenido de sólidos de 15 % en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

20

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado a temperatura:	
- temperatura de la torre de pulverización (entrada):	304-305 °C
- temperatura de la torre de pulverización (salida):	151 °C
- filtro de temperatura (entrada):	141-143 °C
- depurador de temperatura (entrada):	109-118 °C
- depurador de temperatura (salida):	14-15 °C
filtro de diferencia de presión:	0,17-0,38 kPa (1,7-3,8 mbar)
boquilla:	
- boquilla de componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
- caudal de gas de boquilla:	23 kg/h
- presión del gas de la boquilla:	0,25 kPa (2,5 bar)
modo de funcionamiento:	nitrógeno lineal
aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	Filtro de aguja Nomex® 10 m²
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

25

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

30

El material de TiMWW tratado con ácido secado por pulverización tenía un contenido de Si de 42 % en peso, un contenido de Ti de 1,6 % en peso y un TOC de 1,7 % en peso.

d) Calcinación del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con 1.4. c)

El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de Si de 42,5 % en peso, un contenido de Ti de 1,6 % en peso y un contenido de TOC de 0,15 % en peso. La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 612 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 442 m²/g. El volumen total de intrusión determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 4,9 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 104,6 m²/g. El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 80 %, el tamaño promedio de los cristallitos fue de 31 nm. La XRD del material se muestra en la Figura 1.

1.5 Impregnación de TiMWW con Zn

El material tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d) se sometió luego a una etapa de impregnación.

Materiales	de agua desionizada:	2610,0 kg
partida:		
	acetato de zinc dihidrato:	15,93 kg
	Ti-MWW calcinado 1.4 d):	87,0 kg

La impregnación se llevó a cabo en 3 lotes a) a c) de la siguiente manera:

a) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 840 kg de agua desionizada y 5,13 kg de acetato de zinc dihidrato en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

b) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 840 kg de agua desionizada y 5,13 kg de acetato de zinc dihidrato en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

c) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 930 kg de agua desionizada y 5,67 kg de acetato de zinc dihidrato en 30 min. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 31 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4 d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

En todos los lotes a) a c), la mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C durante 1 h y se mantuvo a reflujo durante 4 hauna velocidad de agitación de 70 r.p.m. Luego, la mezcla se enfrió en 2 h a una temperatura inferior a 50 °C. Para cada lote a) a c), la suspensión enfriada se sometió a filtración y la solución madre se transfirió a la descarga de aguas residuales. La torta de filtro se lavó cinco veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). Después del último paso de lavado, la torta de filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h.

Para el lote a), finalmente se obtuvieron 106,5 kg de torta de filtro secada con nitrógeno. Para el lote b), finalmente se obtuvieron 107,0 kg de torta de filtro secada con nitrógeno. Para el lote c), finalmente se obtuvieron 133,6 kg de torta de filtro secada con nitrógeno.

El material de TiMWW impregnado con Zn así secado (ZnTiMWW), para cada lote, tenía un contenido de Si de 42 % en peso, un contenido de Ti de 1,6 % en peso, un contenido de Zn de 1,4 % en peso y un TOC de 1,4 % en peso.

Ejemplo de referencia 2: Determinación de la resistencia a la compresión de las molduras

La resistencia a la compresión a la que se hace referencia en el contexto de la presente invención debe entenderse como determinada a través de una máquina de prueba de resistencia a la compresión Z2.5/TS1S, proveedor Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Alemania. En cuanto a los fundamentos de esta máquina y su funcionamiento, se hace referencia al manual de instrucciones respectivo "Register 1: Betriebsanleitung / Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine Z2.5/TS1S", versión 1.5, diciembre de 2001 por Zwick GmbH

& Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Alemania. La página de portada del manual de instrucciones se muestra en la Figura 9.

Con dicha máquina, una hebra dada como se describe en los Ejemplos 2 y 3, que tiene un diámetro de 1,7 mm, se somete a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que la hebra se comprime. La fuerza a la que se comprime la hebra se conoce como la resistencia a la comprensión de la hebra.

La máquina está equipada con una mesa horizontal fija sobre la que se coloca la hebra. Un émbolo que se puede mover libremente en dirección vertical acciona la hebra contra la mesa fija. El aparato se hizo funcionar con una fuerza preliminar de 0,5 N, una velocidad de cizallamiento bajo una fuerza preliminar de 10 mm/min y una velocidad de prueba posterior de 1,6 mm/min. El émbolo móvil verticalmente se conectó a una célula de carga para la captación de fuerza y, durante la medición, se movió hacia la mesa giratoria fija en la que se coloca la moldura (hebra) que se estaba investigando, accionando así la hebra contra la mesa. El émbolo se aplicó a los soportes perpendicularmente a su eje longitudinal. El control del experimento se llevó a cabo mediante un ordenador que registró y evaluó los resultados de las mediciones. Los valores obtenidos son el valor medio de las mediciones para 10 hebras en cada caso.

Ejemplo de referencia 3: Determinación de la concentración de silanol de las molduras

Para la determinación de la concentración de silanol, los experimentos de ^{29}Si MAS NMR se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 utilizando rotores de 5,0 mm ZrO_2 . Los espectros de ^{29}Si MAS NMR se recolectaron a 79,5 MHz utilizando un pulso de $1,9 \mu\text{s } \pi/4$ (microsegundo $\pi/4$) con un retardo de reciclaje de 10 s y 4000 barridos. Todos los espectros de ^{29}Si se registraron en muestras centrifugadas a 6 kHz y los desplazamientos químicos se referenciaron a 4,4-dimetil-4-silapentano sulfonato de sodio (DSS).

Para la determinación de la concentración del grupo silanol, un espectro de RMN de ^{29}Si MAS dado se deconvolucionó mediante las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas. La concentración de los grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si se obtiene integrando los espectros de ^{29}Si MAS RMN deconvolucionados.

Ejemplo de referencia 4: Espectros de RMN de estado sólido de ^{29}Si con respecto a las estructuras Q^3 y Q^4

El efecto del tratamiento de agua inventivo en la moldura relacionado con las estructuras Q^3 y Q^4 en el material se caracterizó comparando los cambios en los espectros de RMN en estado sólido de ^{29}Si en condiciones comparables.

Todos los experimentos de RMN de estado sólido de ^{29}Si se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker Advance con una frecuencia de Larmor de 300 MHz ^1H (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empaquetaron en rotores ZrO_2 de 7 mm y se midieron bajo giro de ángulo mágico de 5 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa de ^{29}Si se obtuvieron utilizando excitación de pulso ($\pi/2$) con un ancho de pulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora de ^{29}Si correspondiente a -65 ppm en el espectro y un retardo de reciclaje de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms bajo desacoplamiento de protones de alta potencia de 45 kHz y se acumuló durante 10 a 17 horas. Los espectros se procesaron utilizando Bruker Topspin con ensanchamiento de línea exponencial de 30 Hz, ajuste de fase manual y corrección de los valores iniciales manual en todo el ancho del espectro. Se hizo referencia a los espectros con el polímero Q8M8 como estándar secundario externo, estableciendo la resonancia del grupo M trimetilsililo a 12,5 ppm.

Luego, los espectros se ajustaron con un conjunto de formas de líneas gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. En relación con los espectros evaluados actualmente, se utilizaron 6 líneas en total, que representan los cinco máximos de pico distintos (a aproximadamente -118, -115, -113, -110 y -104 ppm) más el hombro claramente visible a -98 ppm (véase la figura 10 para la moldura del Ejemplo 2).

El ajuste se realizó utilizando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) pp 70-76). Los picos se establecieron manualmente en los máximos de pico visibles u hombro. Tanto la posición del pico como el ancho de la línea se dejaron sin restricciones, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una posición determinada. El resultado del ajuste fue numéricamente estable, es decir, las distorsiones en la configuración inicial del ajuste como se describió anteriormente condujeron a resultados similares. Las áreas de los picos ajustados se usaron además normalizadas como lo hizo DMFit.

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

Para la cuantificación de los cambios en el espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de los picos "izquierda" y "derecha", de la siguiente manera. Los seis picos descritos en la figura 10 se marcaron con 1, 2, 3, 4, 5 y 6, y la relación Q se calculó con la fórmula $100 \cdot \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$. En esta fórmula, a_i , $i=1..6$ representa el área del pico ajustado al que se atribuyó este número.

Ejemplo de referencia 5: Mediciones FT-IR

Las mediciones FT-IR (Fourier-Transformada-Infrarrojo) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. La moldura se pulverizó y luego se prensó en una pella autoportante sin el uso de ningún aditivo. La pella se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra se pretrató a alto vacío (0,001 P [10^{-5} mbar]) durante 3 h a 300 °C. Los espectros se recogieron después de enfriar la célula a 50 °C. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 800 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros obtenidos se representan en una gráfica que tiene en el eje x el número de onda (cm^{-1}) y en el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias, u.a.). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre estos picos se llevó a cabo una corrección de los valores iniciales. Se analizaron los cambios en la región de 3000-3900 cm^{-1} y para comparar múltiples muestras, como referencia se tomó la banda a $1880 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Ejemplo de referencia 6: Adsorción / desorción de agua

Las mediciones de isothermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isothermas escalonadas. El experimento consistió en una corrida o una serie de corridas realizadas en un material de muestra que se ha colocado en la bandeja de microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, la humedad residual de la muestra se eliminó calentando la muestra a 100 °C (rampa de calentamiento de 5 °C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N_2 . Después del programa de secado, la temperatura en la celda se redujo a 25 °C y se mantuvo isotérmica durante las mediciones. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación de masa máxima 0,01 % en peso). La absorción de agua por la muestra se midió como el aumento de peso sobre el de la muestra seca. En primer lugar, se midió una curva de adsorción aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que se expusieron las muestras y midiendo la absorción de agua por la muestra en equilibrio. La HR se aumentó con un paso de 10 % en peso de 5 a 85 % y en cada paso el sistema controló la HR y monitoreó el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio y registrar la absorción de peso. La cantidad total de agua adsorbida por la muestra se tomó después de que la muestra se expuso al 85 % en peso de HR. Durante la medición de desorción, la HR disminuyó de 85 % en peso a 5 % en peso con un paso de 10 % y se monitoreó y registró el cambio en el peso de la muestra (adsorción de agua).

Ejemplo de referencia 7: Prueba de PO

En la prueba de PO, las molduras se probaron como catalizadores en un mini autoclave mediante la reacción de propeno con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30 % en peso) para producir óxido de propileno. En particular, se introdujeron 0,63 g de las molduras de la invención junto con 79,2 g de acetonitrilo y 12,4 g de propeno a temperatura ambiente, y se introdujeron 22,1 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) en un autoclave de acero. Después de un tiempo de reacción de 4 horas a 40 °C, la mezcla se enfrió y despresurizó 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 PO.

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

1. Preparación de la muestra

Se suspendió 1,0 g del micropolvo en 100 g de agua desionizada y se agitó durante 1 min.

2. Aparato y parámetros respectivos utilizados

- Lecho largo Mastersizer S versión 2.15, ser. N° 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania

- ancho focal:	300RF mm
- longitud del haz:	10,00 mm
- módulo:	MS17
- sombreado:	16,9 %
- modelo de dispersión:	3\$D

- modelo de análisis: polidisperso
- corrección: ninguna

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

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

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

en donde

- 10
- 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 de filtro)
 - A = área de filtro (en m²)
 - Δ p = presión de filtración (en Pa) (diferencia de presión sobre la torta de filtro)
 - V(F, final) = volumen del filtrado en t(final) (en m³)
 - =
 - H(final) = altura de la torta de filtración en t(final) (en m)

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

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

- 15 en donde

- 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 de filtro)
- A = área de filtro (en m²)
- Δ p = presión de filtración (en Pa) (diferencia de presión sobre la torta de filtro)
- V(F, final) = volumen del filtrado en t(final) (en m³)
- =
- H(final) = altura de la torta de filtración en t(final) (en m)

Ejemplo de referencia 10: Determinación de la cristalinidad mediante XRD

- 20 El tamaño de partícula y la cristalinidad de los materiales zeolíticos se determinaron mediante análisis XRD. Los datos se recopilaron utilizando un difractómetro Bragg-Brentano estándar con una fuente de rayos Cu-X y un detector de puntos de dispersión de energía. El intervalo angular de 2° a 70° (2 zeta) se escaneó con un tamaño de paso de 0,02 °, mientras que la ranura de divergencia variable se estableció en una longitud de muestra iluminada constante de 20 mm. Los datos se analizaron luego utilizando el software TOPAS V4, en donde los picos de difracción agudos se modelaron utilizando un ajuste de Pawley que contenía una celda unitaria con los siguientes parámetros de partida: a = 1,44 nm (14,4 Angstrom) y c = 2,52 nm (25,2 Angstrom) en el grupo espacial P6/mmm. Estos se perfeccionaron para ajustarse a los datos. Se insertaron picos independientes en las siguientes posiciones. 8,4 °, 22,4 °, 28,2 ° y 43 °. Estos se utilizaron para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino describe la intensidad de la señal cristalina a la intensidad dispersa total. En el modelo también se incluyeron un fondo lineal, correcciones de Lorentz y polarización, parámetros de celosía, grupo espacial y tamaño de cristalitas.
- 25
- 30

Ejemplo de referencia 11: Preparación de un micropolvo

- 35 A partir de 347,1 kg de la mezcla de las tortas de filtro obtenidas del Ejemplo de referencia 1.5, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, la suspensión tenía un contenido de sólidos de 15 % en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

- aparatos utilizados: torre de pulverización con una boquilla
- modo de funcionamiento: de nitrógeno lineal
- configuración: deshumidificador - filtro - depurador
- dosificación: bomba de tubo flexible VF 10 (proveedor: Verder)

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

- material de filtro: Filtro de aguja Nomex® 10 m²

Tiempo de corrida / h		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
Caudal de gas / (kg/h)		550	550	550	550	550
Gas de secado a temperatura / °C	torre de pulverización (entrada)	305	305	305	305	305
	torre de pulverización (salida)	151	151	151	151	151
	Filtro (entrada)	140	137	130	127	126
	Depurador (entrada)	110	110	110	108	105
	Depurador (salida)	14	14	15	15	15
Presión diferencial/ kPa (mbar)	torre de pulverización	0,31 kPa (3,1 mbar)	0,3 kPa (3 mbar)	0,3 kPa (3 mbar)	0,28 kPa (2,8 mbar)	0,29 kPa (2,9 mbar)
	Filtro	0,17 kPa (1,7 mbar)	0,17 kPa (1,7 mbar)	0,18 kPa (1,8 mbar)	0,18 kPa (1,8 mbar)	0,21 kPa (2,1 mbar)
	Depurador	0,38 kPa (3,8 mbar)	0,41 kPa (4,1 mbar)	0,42 kPa (4,2 mbar)	0,42 kPa (4,2 mbar)	0,42 kPa (4,2 mbar)
Presión / kPa (mbar)	torre de pulverización	- 10,3 kPa (-103 mbar)	- 0,12 kPa (-1,2 mbar)	-0,09 kPa (-0,9 mbar)	-0,09 kPa (-0,9 mbar)	-0,11 kPa (-1,1 mbar)
Boquilla de gas	Caudal kg/h	23	23	23	23	23
	Temperatura / °C	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)
	Presión / kPa (bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)
Producto secado por aspersión	Temperatura / °C	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)
*) temperatura ambiente						

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

El material secado por pulverización así obtenido tenía un contenido de Zn de 1,4 % en peso, un contenido de Ti de 1,7 % en peso, un contenido de Si de 40 % en peso y un contenido de TOC de 0,27 % en peso

El producto secado por aspersión se sometió luego a calcinación durante 2 h a 650 °C al aire en un horno rotatorio, produciendo 76,3 kg de ZnTiMWW secado por aspersión calcinado.

Caracterización del micropolvo secado por aspersión calcinado:

El material calcinado secado por pulverización así obtenido tenía un contenido de Zn de 1,4 % en peso, un contenido de Ti de 1,7 % en peso, un contenido de Si de 42 % en peso y un contenido de C de 0,14 % en peso.

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

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro de poro promedio (4V/A) de 27,2 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro promedio de poro (4V/A) de 95,6 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Los microporos del ZnTiMWW contenidos en el micropolvo tenían un diámetro de poro promedio de 1,13 nm según lo determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66134 (método Horward-Kawazoe).

El valor Dv_{10} de las partículas del micropolvo determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 8 fue de 5,18 micrómetros. El valor Dv_{50} de las partículas del micropolvo determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 8 fue de 24,8 micrómetros. El valor Dv_{90} de las partículas del micropolvo determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 8 fue de 93,53 micrómetros. El resultado respectivo se ilustra adicionalmente en la Fig. 12.

El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 86 % +/- 10 %, el tamaño promedio de los cristalitas fue de 38,5 nm +/- 10 %. La XRD del material se muestra en la Figura 2. Se determinó que la fase cristalina exhibe una estructura MWW pura. No se pudieron detectar otras fases de titania cristalina como anatasa, rutilo o brookita o silicato de zinc cristalino (Zn_2SiO_4) tal como willemite.

Las imágenes SEM de una muestra representativa del material secado por aspersión calcinado se muestran en las Fig. 5-8. Las Figs. 5 y 6 en particular dan una visión general de los tamaños de partícula y la distribución de tamaño respectiva del micropolvo. La Fig. 7 ilustra muy bien el hecho de que las partículas del micropolvo inventivo son altamente porosas, mientras que la Fig. 8 muestra claramente la subestructura plaquetaria de una partícula de micropolvo típica, en donde las plaquetas son típicas para un material zeolítico que tiene estructura MWW.

Otras características:

La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 586 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 423 m²/g. El volumen total de intrusión determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 4,3 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 80,7 m²/g.

Ejemplo de referencia 12: Preparación de una moldura

Partiendo del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido en el Ejemplo de referencia 1, se preparó una moldura, se secó y se calcinó. Por lo tanto, se prepararon 22 lotes, cada uno a partir de 3,4 kg del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido en el Ejemplo 1, 0,220 kg de Walocel™ (Walocel MW 15000 GB, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Alemania), 2,125 kg de Ludox® AS-40 y 6,6 l de agua desionizada, de la siguiente manera: 3,4 kg de ZnTiMWW y 0,220 kg de Walocel se sometieron a amasado en un molino de bordes durante 5 min. Luego, durante el amasado adicional, se añadieron 2,125 kg de Ludox continuamente. Después de otros 10 min, se inició la adición de 6 l de agua desionizada. Después de otros 30 min, se agregaron 0,6 l adicionales de agua desionizada. Después de un tiempo total de 50 min, la masa amasada se había vuelto extrudible. A partir de entonces, la masa amasada se sometió a extrusión a 6500-8000 kPa (65-80 bar), donde la extrusora se enfrió con agua durante el proceso de extrusión. Por lote, el tiempo de extrusión estuvo en el intervalo de 15 a 20 min. El consumo de energía por lote durante la extrusión fue de 2,4 A. Se empleó un cabezal de troquel que permitía producir hebras cilíndricas con un diámetro de 1,7 mm. En la salida del cabezal del troquel, las hebras no se sometieron a un corte a medida.

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

En total (suma de los 22 lotes), se obtuvieron 97,1 kg de hebras blancas con un diámetro de 1,7 mm.

65,5 kg de las hebras secas se sometieron a calcinación en un horno rotatorio a 550 °C durante 1 h al aire, produciendo 62,2 kg de hebras calcinadas. A partir de entonces, las hebras se tamizaron (tamaño de malla 1,5 mm), y el rendimiento, después del tamizado, fue de 57,7 kg.

Caracterización de las hebras obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 1:

Las molduras así obtenidas exhibieron una densidad aparente de 322 g/l (gramo por litro) y tuvieron un contenido de Zn de 1,2 % en peso, un contenido de Ti de 1,4 % en peso, un contenido de Si de 43 % en peso y un contenido de C de 0,13 % en peso. El contenido de sodio (Na) fue de 0,07 % en peso.

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro de poro promedio ($4V/A$) de 20,1 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro promedio de poro ($4V/A$) de 46,8 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 74 % +/- %, el tamaño promedio de los cristalitas fue de 38,0 nm +/- 10 %. La XRD del material se muestra en la Figura 3.

La resistencia a la comprensión de las molduras determinada de acuerdo con el método utilizando una máquina de prueba de resistencia a la comprensión Z2.5/TS1S como se describe en el Ejemplo de referencia 2 fue de 5,3

N (desviación estándar: 1,31 N). El valor mínimo encontrado al probar las 10 muestras fue 4,13 N, el valor máximo 8,13 N.

5 La concentración de grupos silanol con respecto a la cantidad total de átomos de Si de las molduras, determinada de acuerdo con ^{29}Si MAS NMR, fue de 5,2 % en peso. En cuanto a la determinación específica de la concentración de silanol, se hace referencia al Ejemplo de referencia 3. El ^{29}Si MAS NMR se muestra en la Fig. 10. Después de que la curva había sido deconvolucionada por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas, se observaron claramente seis picos.

10 Se determinó que el parámetro Q determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 4 era 1,65.

La cantidad total de agua adsorbida determinada de acuerdo con el Ejemplo de referencia 6 de la moldura fue de 7,5 % en peso. En la Fig. 13, se muestran las isotermas.

15 Otras características:

La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de 499 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de 361 m²/g. El volumen total de intrusión (sírvase explicar) determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 1,2 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 92,2 m²/g.

25 Se determinó que la fase cristalina de las molduras exhibe una estructura MWW esencialmente pura. En particular, no se pudieron detectar a través de XRD otras fases de titanio cristalina como anatasa, rutilo o brookita o silicato de zinc cristalino (Zn_2SiO_4) tal como willemite.

Ejemplo 1: Postratamiento de la moldura

30 A partir de las hebras calcinadas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12, se realizó una etapa de postratamiento de la siguiente manera: se llenaron 590 kg de agua desionizada en un recipiente. Luego, se agregaron 29,5 kg de las molduras calcinadas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 12. El recipiente se cerró (hermético a la presión) y la mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 145 °C en 1,5 h y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena (aproximadamente 300 kPa (3 bar)) durante 8 h. Luego, la mezcla se enfrió durante 2 h.

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

40 Las hebras obtenidas se calentaron en una cámara de secado al aire dentro de 1 h a una temperatura de 120 °C y se mantuvieron a esta temperatura durante 16 h. Posteriormente, el material seco se calentó al aire a una temperatura de 450 °C en 5,5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. A partir de entonces, las hebras se tamizaron (tamaño de malla 1,5 mm), y el rendimiento, después del tamizado, fue de 27,5 kg.

Caracterización de las hebras obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 3:

45 Las molduras tratadas con agua así obtenidas exhibieron una densidad aparente de 340 g/l (gramo por litro) y tuvieron un contenido de Zn de 1,3 % en peso, un contenido de Ti de 1,4 % en peso, un contenido de Si de 43 % en peso y un contenido de C de 0,10 % en peso.

50 Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro de poro promedio (4V/A) de 20,2 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua de la invención prácticamente no tiene influencia en las características de mesoporo de la moldura (consulte la moldura de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12, que tiene un diámetro de poro promedio respectivo de 20,1 nm).

55 Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro promedio de poro (4V/A) de 45,9 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua inventivo prácticamente no tiene influencia en las características de macroporos de la moldura (consulte la moldura de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12, que tiene un diámetro de poro promedio respectivo de 46,8 nm).

60 El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 64 % +/- 10 %, el tamaño promedio de los cristalitas fue de 39,4 nm +/- 10 %. La XRD del material se muestra en la Figura 4. Por lo tanto, aunque no tiene una influencia significativa en el tamaño promedio de los cristalitas (consulte Ejemplo de Referencia 12: 38,0 nm +/- 10 %), el tratamiento de agua inventivo tuvo una influencia considerable en el grado de cristalización que disminuye desde un valor del 74 % (consulte Ejemplo de referencia 12) a un valor del 64 %.

65 La resistencia a la comprensión de las molduras determinada de acuerdo con el método utilizando una máquina de prueba de resistencia a la comprensión Z2.5/TS1S como se describe en el Ejemplo de referencia 2 fue de 12,71

N (desviación estándar: 2.06). El valor mínimo encontrado al analizar las 10 muestras fue 9,87 N, el valor máximo 15,59 N. Estos valores muestran claramente que el tratamiento con agua inventivo del micropolvo de ZnTiMWW que contiene moldura conduce a un aumento significativo en la resistencia mecánica de la moldura (consulte las molduras no tratadas con agua de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 que tienen una resistencia a la comprensión de solo 5,3 N). Debido al hecho de que en procesos a escala industrial donde tales molduras se emplean preferiblemente como catalizadores en procesos continuos, y debido al hecho de que el uso preferido de las molduras en estos procesos es en forma de catalizadores de lecho fijo que están expuestos a una tensión mecánica continua, el tratamiento de agua de la invención permite mejorar significativamente la idoneidad mecánica de las molduras.

La concentración de grupos silanol con respecto a la cantidad total de átomos de Si de las molduras, determinada de acuerdo con ^{29}Si MAS NMR, fue de 2,5 % en peso. En cuanto a la determinación específica de la concentración de silanol, se hace referencia al Ejemplo de referencia 3. El ^{29}Si MAS NMR se muestra en la Fig. 11. Después de que la curva había sido deconvolucionada por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas, se observaron claramente seis picos.

Se determinó que el parámetro Q determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 4 era 1,03. Claramente, la Q disminuyó considerablemente por el tratamiento de agua inventivo de 1,65 a 1,03.

La cantidad total de agua adsorbida determinada de acuerdo con el Ejemplo de referencia 6 de la moldura fue de 6,2 % en peso. Por lo tanto, se muestra claramente que el tratamiento de agua inventivo aumenta la hidrofobicidad de la moldura. En la Fig. 13, se muestran las isotermas.

La relación de intensidad de la banda infrarroja en la región de $3746 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ atribuida al primer tipo de grupos silanol, en relación con la banda infrarroja en la región de $3678 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ atribuida al segundo tipo de grupos silanol fue menor que 1,2. En comparación con la relación de intensidad respectiva de la moldura no tratada con agua de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12, la relación de intensidad disminuyó. El espectro IR de la moldura de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 se muestra en la Fig. 14, el espectro IR de la moldura de acuerdo con el Ejemplo 1 se muestra en la Fig. 15.

Otras características

La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de $418,1 \text{ m}^2/\text{g}$, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de $299,8 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen total de intrusión determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de $1,1322 \text{ ml/g}$ (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva $92,703 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se determinó que la fase cristalina de las molduras exhibe una estructura MWW pura. No se pudieron detectar otras fases de titanio cristalina a través de XRD como anatasa, rutilo o brookita o silicato de zinc cristalino (Zn_2SiO_4) tal como willemite.

Ejemplo 2: Prueba de las molduras como catalizador para la epoxidación de propeno

2.1 Prueba catalítica del micropolvo

El micropolvo obtenido del Ejemplo de referencia 1 se sometió a la prueba de PO como se describe en el Ejemplo de referencia 7. Se obtuvo el siguiente valor: Prueba de PO: 12,4 % en peso de PO.

Claramente, la prueba de PO muestra que el micropolvo de acuerdo con la presente 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.

2.2 Reacción de epoxidación continua con la moldura del Ejemplo de referencia 12

a) Configuración experimental

La reacción de epoxidación continua se llevó a cabo en un reactor de tubo de acero dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 1200 mm y un diámetro interno de 7 mm. El tubo estaba equipado con una camisa de enfriamiento a través de la cual circulaba un medio de transferencia de calor termoestabilizado (agua o mezcla de agua/glicol) para controlar la temperatura. El caudal del medio de transferencia de calor se eligió de tal manera que la diferencia entre la temperatura de entrada y salida fuera inferior a 1°C y el medio se hiciera circular en flujo a favor de corriente con respecto al medio de reacción. La temperatura de entrada del medio de transferencia de calor se utilizó como temperatura de control para el termostato. El reactor se cargó con perlas de vidrio a una altura de 10 mm, luego con 15 g de las molduras obtenidas de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 (moldura no tratada con agua) y cualquier habitación en la parte superior del reactor se llenó con perlas de vidrio, obteniendo

así un reactor de lecho fijo. Como materiales de partida, se alimentaron continuamente acetonitrilo (puriss.), peróxido de hidrógeno (solución acuosa, concentración de peróxido de hidrógeno 40 % en peso, producto comercial de Solvay) y propeno (grado de polímero, 99,3 % en peso de propeno, 0,7 % en peso de propano) a un punto de mezcla utilizando tres bombas dosificadoras separadas con los siguientes caudales:

peróxido de hidrógeno: 16,7 g/h
 acetonitrilo: 68 g/h
 propeno: 10,8 g/h

La corriente mixta se alimentó al fondo del reactor. En la parte superior del reactor, la presión se controló mediante una válvula de control de presión ajustada a 2000 kPa (20 bares). La presión se eligió de modo que no hubiera gas presente en la mezcla del producto. Con el fin de proporcionar resultados comparables, el experimento se llevó a cabo a una conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante de (90 +/- 3) % que se logró ajustando la temperatura del agua de enfriamiento dependiendo de la conversión de peróxido de hidrógeno que a su vez se calculó midiendo colorimétricamente la cantidad de peróxido de hidrógeno contenido en la salida del reactor (método de sulfato de titanilo) en relación con la cantidad de peróxido de hidrógeno introducido en el reactor.

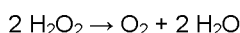
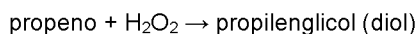
La temperatura, T, a la que se hace referencia a continuación y que se muestra en las figuras respectivas como se analiza en la presente debe entenderse como la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa de enfriamiento.

Para analizar la descarga del reactor, se expandió la descarga y se separó la fase gaseosa de la fase líquida. Se midió la cantidad tanto de la fase gaseosa como de la fase líquida y ambas se analizaron usando cromatografía de gases calibrada con respecto a sus respectivos contenidos de óxido de propileno, propeno, hidroperoxipropanoles (ROOH, mezcla de dos 1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-1-propanol), oxígeno y propilenglicol (denominado 'diol' para abreviar en las figuras). El contenido de ROOH se determinó reduciendo el ROOH con trifenilfosfina (TPP) y determinando el contenido de propilenglicol antes y después de la reducción. El contenido de peróxido de hidrógeno se determinó utilizando el método colorimétrico de sulfato de titanilo.

b) Resultados

Los resultados discutidos a continuación se muestran en las Figuras 16 y 17.

Después de un tiempo en la corriente de aproximadamente 100 h, el sistema de reacción era esencialmente estable, y la conversión de peróxido de hidrógeno estaba en el intervalo de aproximadamente (90 +/- 2) %. Con el fin de mantener la conversión en este intervalo, la temperatura del medio de transferencia de calor, que era de aproximadamente 48 °C después de 100 horas, se aumentó a aproximadamente 57 °C después de 330 horas, es decir, en una ventana de temperatura comparativamente estrecha de aproximadamente 9 °C. Desde un tiempo en corriente de 100 h hasta un tiempo en corriente de 330 horas, la selectividad del óxido de propileno con respecto al propeno exhibió valores excelentes y esencialmente constantes de alrededor del 98 %. La selectividad del óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno también exhibió valores muy buenos de alrededor del 95 %. El uso de la moldura del Ejemplo 2 permitió además selectividades de oxígeno en el intervalo de aproximadamente 1 a 2 %, selectividades de ROOH de aproximadamente 3 a 3,6 % y selectividades de diol de como máximo aproximadamente 0,6 %. Las selectividades de oxígeno, ROOH y diol deben entenderse como selectividades relativas al peróxido de hidrógeno, basadas en las siguientes estequiometrías:



En resumen, la reacción de epoxidación continua, es decir, la reacción de epoxidación llevada a cabo en un modo que es especialmente adecuado en procesos a escala industrial y, por lo tanto, interesante para fines comerciales, mostró convincentemente que la moldura obtenida del Ejemplo de referencia 12 es un catalizador ideal, lo que permite, a una conversión de peróxido de hidrógeno constantemente alta de aproximadamente (90 +/- 2) %, para excelentes selectividades con respecto al óxido de propileno, en particular con respecto al óxido de propileno a base de propeno. Por lo tanto, la moldura de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 permite una excelente utilización de los materiales de partida peróxido de hidrógeno y propeno, con la utilización de propeno incluso mejor que la utilización de peróxido de hidrógeno.

3.3 Reacción de epoxidación continua con la moldura tratada con agua del Ejemplo de referencia 12

a) Configuración experimental

La configuración experimental utilizada para la reacción de epoxidación continua con la moldura tratado con agua del Ejemplo 1 fue idéntica a la configuración descrita anteriormente en 2.2 a).

5 b) Resultados para un tiempo en flujo entre 100 y 330 h - comparación con 2.2

Los resultados discutidos a continuación se muestran en las Figuras 18 y 19.

10 Después de un tiempo de corrida de aproximadamente 100 h, el sistema de reacción era estable y la conversión de peróxido de hidrógeno estaba en el intervalo de aproximadamente (92 +/- 2) % y, por lo tanto, a valores ligeramente superiores a los valores anteriores en 23,2.

15 Para mantener esta conversión, la temperatura del medio de transferencia de calor que era de aproximadamente 45 °C después de 100 horas no tuvo que aumentarse en absoluto hasta que se alcanzó el tiempo de 330 horas en la corriente. Por lo tanto, en comparación con las molduras de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12, la moldura tratada con agua, después del mismo tiempo de 330 horas, no necesitó ningún aumento de temperatura para mantener una conversión de peróxido de hidrógeno que fue incluso ligeramente mayor que la conversión lograda cuando se usó la moldura no tratada con agua. Por lo tanto, la velocidad de desactivación del catalizador, $\Delta T/\Delta t$ (en °C/h), es esencialmente 0 °C/h, mientras que en el Ejemplo 2.2, la velocidad de desactivación respectiva es 9 °C/230 h = 0,039 °C/h. Sin ninguna duda, el catalizador tratado con agua representa una realización altamente ventajosa.

25 Además, durante las primeras 330 horas, tanto la selectividad del óxido de propileno con respecto al propeno como la selectividad del óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno son mayores que los valores respectivos alcanzados con las molduras no tratadas con agua, aunque, como se mencionó, la conversión y, por lo tanto, la actividad de la moldura tratada con agua es mayor. En particular, la selectividad del óxido de propileno con respecto al propeno está en un valor esencialmente constante de alrededor de 99 % (moldura no tratada con agua: alrededor de 98 %) y la selectividad del óxido de propileno con respecto al peróxido de hidrógeno está en un valor esencialmente constante de alrededor de 98 % (moldura no tratada con agua: alrededor de 95 %).

30 Aún más, el uso de la moldura del Ejemplo 1 y, por lo tanto, el tratamiento de agua inventivo específico también permitió mejorar significativamente, es decir, disminuir las selectividades con respecto a los subproductos ROOH, diol y oxígeno. Específicamente, se determinó que las selectividades de oxígeno estaban en el intervalo de alrededor de 0,5 a menos de 1 % (moldura no tratada con agua: alrededor de 1-2 %), selectividades de ROOH de alrededor de 0,5 a 1 % (moldura no tratada con agua: alrededor de 3 a 3,5 %) y selectividad de diol muy por debajo de 0,5 % (moldura no tratada con agua: como máximo alrededor de 0,5 %). Todas las selectividades deben entenderse como selectividades relativas al peróxido de hidrógeno.

40 En la siguiente tabla, se resumen los resultados de los tiempos en la corriente hasta 330 h. Esta tabla muestra directamente la mejora significativa lograda de acuerdo con el tratamiento de agua inventivo específico si se aplica a una moldura de acuerdo con la invención:

Tabla

Comparación de las molduras de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 Tiempo de corrida hasta 330 h			
propiedad catalítica	ejemplo de referencia de moldura 12	ejemplo de moldura 1	mejora
conversión de peróxido de hidrógeno	90 +/- 2 %	92 +/- 2 %	sí
selectividad de óxido de propileno basada en propeno	98 %	99 %	sí
selectividad de óxido de propileno basada en peróxido de hidrógeno	95 %	98 %	sí
selectividad de oxígeno basada en peróxido de hidrógeno	0.5 - 1 %	1 - 2 %	sí
selectividad de peróxidos basada en peróxido de hidrógeno	0.5 - 1 %	3 - 3.5 %	sí
selectividad de diol basada en peróxido de hidrógeno	<< 0.5 %	< 0.5 %	sí

45 c) Tiempos de corrida superiores a 330 h

Lo más sorprendente es que se descubrió además que estas características extremadamente ventajosas de las

molduras tratadas con agua de acuerdo con la presente invención se mantienen esencialmente en tiempos de corrida más largos, en particular en tiempos de corrida de hasta 720 h.

En primer lugar, para mantener la conversión de (92 +/- 2) %, la temperatura del medio de enfriamiento tuvo que aumentarse solo durante aproximadamente 2 °C, que es una ventana de temperatura muy estrecha en términos de un catalizador de epoxidación utilizado en una epoxidación en fase líquida de propeno. En particular, se observa que después de 720 h, la tasa de desactivación $\Delta T / \Delta t = 2 \text{ °C} / 720 \text{ h} = 0,003 \text{ °C/h}$ y, por lo tanto, más de un orden de magnitud menor que la tasa de desactivación del catalizador no tratado con agua después de solo 230 h (0,039 °C/h).

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

En tercer lugar, las selectividades de oxígeno aumentaron a valores que aún estaban por debajo del 1,5 % después de 720 h (la moldura no tratada con agua exhibió una conversión de oxígeno de aproximadamente 2 ya después de 330 h), mientras que las selectividades de ROOH incluso disminuyeron ligeramente y las selectividades de diol solo aumentaron ligeramente y, después de 720 h, todavía estaban por debajo del 0,5 %.

En otras palabras: además de las características extremadamente ventajosas dentro de las primeras 330 h que muestran que las molduras tratadas con agua son catalizadores significativamente mejores que las molduras no tratadas con agua, las molduras tratadas con agua muestran adicionalmente una estabilidad a largo plazo sin esencialmente desactivación del catalizador para tiempos de corrida de más de 330 h.

4.4 Resumen

En comparación con la moldura no tratada con agua de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11 que ya exhibía muy buenas propiedades catalíticas, se determinó que la moldura tratada con agua de acuerdo con el Ejemplo 1, es decir, la moldura del Ejemplo de referencia 11 que se había sometido al tratamiento de agua inventivo específico, era un catalizador casi perfecto, en particular para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Por lo tanto, se determinó que el tratamiento de agua inventivo específico permite mejorar significativamente las propiedades catalíticas de un catalizador que ya es bueno. En particular, se determinó que las propiedades de la moldura tratada con agua, tales como la resistencia a la comprensión específica, las estructuras Q³ y Q⁴, la hidrofobicidad caracterizada por la absorción / desorción de agua, así como la concentración de silanol y la relación de intensidad de los picos de FT-IR como se discutió anteriormente, cuyos parámetros están todos influenciados por el tratamiento de agua inventivo específico, de hecho definen las extraordinarias propiedades catalíticas de la moldura inventiva tratada con agua.

Ejemplo 3: Preparación de una moldura que contiene polvo de pulverización de ZnTiMWW

Ejemplo 3.1: Preparación de un polvo de pulverización BMWW

a) Síntesis hidrotérmica

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

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

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

La solución madre que contenían el precursor de BMWW cristalizado tenían un pH de 11,3 determinado mediante medición con un electrodo de pH.

b) Ajuste del pH

A la solución madre obtenido en a), se añadieron 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.

5 El pH de la solución madre con el pH así ajustado, determinado mediante medición con un electrodo de pH, fue de 7.

10 El valor de Dv10 de las partículas contenidas en la solución madre con pH ajustado, como se determinó como se describe anteriormente en el Ejemplo de referencia 8, fue de 3,0 micrómetros, el valor de Dv50 respectivo fue de 4,9 micrómetros y el valor de Dv90 respectivo fue de 8,1 micrómetros.

c) Separación

15 A partir de la solución madre con pH ajustado obtenida en b), el precursor de B-MWW se separó por filtración utilizando diferentes tipos de dispositivos de filtración (filtro de succión con material de filtro Sefar Tetex® Mono 24-1100-SK 012, filtro centrífugo, filtro de vela). Para todos los dispositivos de filtración, la resistencia a la filtración de la solución madre con pH ajustado obtenido en b) fue de (30 +/- 10) mPa*s/m² como se determinó según se describe anteriormente en el Ejemplo de referencia 9.

20 La torta de filtro se lavó después con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm

25 La resistencia al lavado de la solución madre con pH ajustado obtenida en b) fue de (30 +/-10) mPa*s/m² como se determinó según se describe anteriormente en el Ejemplo de referencia 9.

d) Secado por pulverización y calcinación.

30 A partir de la torta de filtro lavada obtenida de acuerdo con c) se preparó una suspensión acuosa con un contenido de sólidos del 15 % en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado a temperatura:	
- temperatura de la torre de pulverización 270-340 °C (entrada):	
- temperatura de la torre de pulverización 150-167 °C (salida):	
- filtro de temperatura (entrada):	140-160 °C
- depurador de temperatura (entrada):	50-60 °C
- depurador de temperatura (salida):	34-36 °C
filtro de diferencia de presión:	0,17-0.38 kPa (8,3-10,3 mbar)
boquilla:	
- boquilla de dos componentes	proveedor Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla:	0.25 kPa (2,5 bar)
modo de funcionamiento:	nitrógeno lineal
aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	1900 kg/h
material de filtro:	Filtro de aguja Nomex® 20 m ²
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

35 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través

de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

5 El material secado por pulverización 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.

10 El material zeolítico obtenido BMWW tenía un contenido de boro de 1,3 % en peso, un contenido de silicio de 45 % en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de < 0,1 % en peso y una cristalinidad de 82 %, determinado por XRD de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10. El área de superficie específica BET determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 463 m²/g, el volumen de poros determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 5,2 mL/g, la distribución del tamaño de partícula Dv10 fue de 5,7 micrómetros, Dv50 fue de 10,56 micrómetros y Dv90 fue de 18,8 micrómetros.

15 **Ejemplo 3.2: Preparación de un polvo de pulverización que contiene BMWW desboronado**

a) Deboronación

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

25 El material zeolítico desboronado resultante de estructura tipo MWW se separó de la suspensión por filtración bajo una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar) y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta de filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h.

30 El material zeolítico desboronado obtenido que tiene una estructura de marco MWW tenía un contenido de humedad residual del 80 %, según lo determinado mediante el uso de una escala IR (infrarroja) a 160 °C.

b) Secado por aspersión y calcinación

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

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado a temperatura:	
- temperatura de la torre de pulverización 290-310 °C (entrada):	
- temperatura de la torre de pulverización 140-160 °C (salida):	
- filtro de temperatura (entrada):	140-160 °C
- depurador de temperatura (entrada):	40-60 °C
- depurador de temperatura (salida):	20-40 °C
filtro de diferencia de presión:	0,17-0,38 kPa (6,0-10,0 mbar)
boquilla:	
- boquilla de dos componentes:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
- presión del gas de la boquilla:	0,25 kPa (2,5 bar)
modo de funcionamiento:	nitrógeno lineal
aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	1900 kg/h
material de filtro:	Filtro de aguja Nomex® 20 m ²

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

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

Caracterización

El material zeolítico secado por pulverización obtenido que tiene una estructura de marco 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 de 79 %, determinado por XRD de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 10. El área de superficie específica BET determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 451 m²/g, el volumen de poros determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 4,99 m L/g. La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por Dv10 de 5,6 micrómetros, Dv50 de 11,1 micrómetros y Dv90 de 24,1 micrómetros.

Ejemplo 3.3: Preparación de un polvo de pulverización TiMWW

a) Síntesis hidrotérmica

Con base en el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW como se obtuvo de acuerdo con el Ejemplo 3.2, se preparó un material zeolítico de titanio que tiene una estructura de marco MWW.

Materiales de partida:	agua desionizada:	263 kg
	piperidina:	97 kg
	tetrabutiltitanato:	13,8 kg
	material zeolítico	
obtenido de acuerdo con 5.2:		64 kg

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

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 durante aproximadamente 15 °C. Posteriormente, se agregaron 12,8 kg de tetrabutiltitanato y 23 kg de agua desionizada. Luego se continuó la agitación 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 90,00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B.

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 rpm, 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 marco MWW, se observó un aumento de presión de hasta 1000 kPa (10 bar). Posteriormente, la suspensión obtenida que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se enfrió en 5 h.

b) Secado por aspersión

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

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado a temperatura:	
- temperatura de la torre	de 290-310 °C
pulverización (entrada):	

ES 2 988 632 T3

- temperatura de la torre de 150-170 °C
pulverización (salida):

- filtro de temperatura (entrada): 150-170 °C

- depurador de temperatura (entrada): 30-50 °C

- depurador de temperatura (salida): 30-50 °C

filtro de diferencia de presión: 0,17-0.38 kPa (6,0-10,0 mbar)

boquilla:

- boquilla de dos componentes: proveedor Niro, diámetro 4 mm

- presión del gas de la boquilla: 0.25 kPa (1,5 bar)

modo de funcionamiento: nitrógeno lineal

aparatos utilizados: torre de pulverización con una boquilla

configuración: torre de pulverización - filtro - depurador

flujo de gas: 1800 kg/h

material de filtro: Filtro de aguja Nomex® 20 m² SP VF 15 (proveedor: Verder)

dosificación mediante bomba de tubo flexible:

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

Caracterización

El material zeolítico que contiene titanio secado por pulverización que tiene una estructura de marco 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 XRD de acuerdo con el Ejemplo de referencia 10. La distribución del tamaño de partícula Dv10 fue de 5,3 micrómetros, Dv50 fue de 11,8 micrómetros y Dv90 fue de 44,0 micrómetros.

c) Tratamiento ácido.

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

Material de partida: agua desionizada:	1233 kg
ácido nítrico (solución acuosa al 10 %)	287 kg
Ti-MWW secado por pulverización obtenido de acuerdo con b):	76 kg

Un recipiente se llenó con 1233 kg de agua desionizada. Se agregaron 287 kg de ácido nítrico y se agregaron 76 kg del material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de marco MWW con agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 min. Posteriormente, la velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

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

d) Separación

La mezcla enfriada se sometió a filtración y la torta de filtración se lavó seis veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar).

e) Secado por aspersión

A partir de la torta de filtro obtenida de v), 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 pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

5

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico	
gas de secado a temperatura:		
- temperatura de la torre de pulverización (entrada):	200-330 °C	
- temperatura de la torre de pulverización (salida):	140-165 °C	
- filtro de temperatura (entrada):	140-160 °C	
- depurador de temperatura (entrada):	50-60 °C	
- depurador de temperatura (salida):	20-40 °C	
filtro de diferencia de presión:	0,17-0,38 kPa (7,0-11,0 mbar)	
boquilla:		
- boquilla de dos componentes:	proveedor	Niro,
	diámetro 4 mm	
- caudal de gas de boquilla:	23 kg/h	
- presión del gas de la boquilla:	0,25 kPa (2,5 bar)	
modo de funcionamiento:	nitrógeno lineal	
aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla	
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador	
flujo de gas:	1900 kg/h	
material de filtro:	Filtro de aguja Nomex® 20 m ²	
dosificación mediante bomba de tubo flexible:	S VF 15 (proveedor: Verder)	

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

15 Caracterización

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

20

f) Calcinación

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

25

Caracterización

El material calcinado tenía un contenido de silicio de 44 % en peso, un contenido de titanio de 1,8 % en peso y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de menos de 0,1 % en peso. El parámetro de red c de la estructura de marco tiene un valor de $25,2 \pm 0,2$ Angstrom, según lo determinado a través de XRD. El espectro UV/VIS mostró una banda con un máximo en el intervalo de 200 a 215 nm, en donde el espectro UV/VIS no mostró ninguna banda con un máximo en el intervalo de más de 250 nm. La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de

30

5 nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 634 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 458 m²/g. El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 84 % de acuerdo con el Ejemplo de referencia 10, el tamaño promedio de los cristalitas fue de 30,5 nm. La distribución del tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula Dv10 fue de 4,5 micrómetros, Dv50 fue de 8,5 micrómetros y Dv90 fue de 14,6 micrómetros.

Ejemplo 3.4: Preparación de un polvo de pulverización ZnTiMWW

10 El material tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado obtenido en el Ejemplo 3.3 (TiMWW) se sometió luego a una etapa de impregnación.

Materiales	de agua desionizada:	1566,0 kg
partida:	acetato de zinc dihidrato:	9,58 kg
	TiMWW calcinado:	52,2 kg

La impregnación se llevó a cabo en 2 lotes a) a b) de la siguiente manera:

15 a) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 981 kg de agua desionizada y 6,0 kg de acetato de zinc dihidrato en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 32,7 kg del material de Ti-MWW calcinado. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

20 b) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 585 kg de agua desionizada y 3,58 kg de acetato de zinc dihidrato en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 19,5 kg del material de TiMWW calcinado. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

25 En todos los lotes a) y c), la mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C durante 1 h y se mantuvo a reflujo durante 2 ha una velocidad de agitación de 70 r.p.m. Luego, la mezcla se enfrió en 2 h a una temperatura inferior a 50 °C. Para cada lote a) y b), la suspensión enfriada se sometió a filtración y la solución madre se transfirió a la descarga de aguas residuales. La torta de filtro se lavó cinco veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 250 kPa (2,5 bar). Después del último paso de lavado, la torta de filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h.

30 En total se obtuvieron 297 kg de torta de filtro secada con nitrógeno.

35 El material de TiMWW impregnado con Zn así secado (ZnTiMWW), tenía un contenido de Si de 42 % en peso, un contenido de Ti de 1,8 % en peso, un contenido de Zn de 1,3 % en peso.

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

- aparatos utilizados: torre de pulverización con una boquilla
- modo de funcionamiento: de nitrógeno lineal
- configuración: deshumidificador - filtro - depurador
- dosificación: bomba de tubo flexible VF 10 (proveedor: Verder)
- boquilla con un diámetro de 4 mm (proveedor: Niro)
- material de filtro: Filtro de aguja Nomex® 10 m²

Tiempo de corrida / h		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
Caudal de gas / (kg/h)		550	550	550	550	550
Gas de secado a temperatura / °C	torre de pulverización (entrada)	305	305	305	305	305
	torre de pulverización (salida)	151	151	151	151	151

	Filtro (entrada)	140	137	130	127	126
	Depurador (entrada)	110	110	110	108	105
	Depurador (salida)	14	14	15	15	15
Presión diferencial/ kPa (mbar)	torre de pulverización	0,31 kPa (3,1 mbar)	0,3 kPa (3 mbar)	0,3 kPa (3 mbar)	0,28 kPa (2,8 mbar)	0,29 kPa (2,9 mbar)
	Filtro	0,17 kPa (1,7 mbar)	0,17 kPa (1,7 mbar)	0,18 kPa (1,8 mbar)	0,18 kPa (1,8 mbar)	0,21 kPa (2,1 mbar)
	Depurador	0,38 kPa (3,8 mbar)	0,41 kPa (4,1 mbar)	0,42 kPa (4,2 mbar)	0,42 kPa (4,2 mbar)	0,42 kPa (4,2 mbar)
Presión / kPa (mbar)	torre de pulverización	10,3 kPa (-103 mbar)	250 kPa (-1,2 mbar)	250 kPa (-0,9 mbar)	250 kPa (-0,9 mbar)	250 kPa (-1,1 mbar)
Boquilla de gas	Caudal kg/h	23	23	23	23	23
	Temperatura / °C	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}
	Presión / kPa (bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)	250 kPa (2,5 bar)
Producto secado por aspersión	Temperatura / °C	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}	r.t. ^{*)}
*) temperatura ambiente						

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1,200 mm, cuyo cilindro estaba estrechado cónicamente en 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 pulverización se separó del gas de secado en un filtro aguas abajo de la torre de pulverización y el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se hizo pasar a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se hizo pasar a través de la hendidura en forma de anillo que rodea la abertura.

El material secado por pulverización así obtenido tenía un contenido de Zn de 1,4 % en peso, un contenido de Ti de 1,7 % en peso, un contenido de Si de 41 % en peso y un contenido de TOC de < 0,5 % en peso.

El producto secado por aspersión se sometió luego a calcinación durante 2 h a 650 °C al aire en un horno rotatorio, produciendo 43,8 kg de ZnTiMWW secado por aspersión calcinado.

Caracterización del micropolvo secado por aspersión calcinado:

El material calcinado secado por pulverización así obtenido tenía un contenido de Zn de 1,3 % en peso, un contenido de Ti de 1,8 % en peso, un contenido de Si de 42,5 % en peso y un contenido de C de < 0,1 % en peso.

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

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro de poro promedio (4V/A) de 27,2 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro promedio de poro (4V/A) de 95,6 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Los microporos del ZnTiMWW contenidos en el micropolvo tenían un diámetro de poro promedio de 1,06 nm según lo determinado por adsorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66134 (método Horward-Kawazoe).

El valor Dv10 de las partículas del micropolvo determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 8 fue de 4,10 micrómetros. El valor Dv50 de las partículas del micropolvo determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 8 fue de 8,19 micrómetros. El valor Dv90 de las partículas del micropolvo determinado de acuerdo con el Ejemplo de referencia 8 fue de 14,04 micrómetros.

El grado de cristalización determinado mediante XRD de acuerdo con el Ejemplo de referencia 10 fue del 77 % +/- 10 %, el tamaño promedio de los cristallitos fue de 35,0 nm +/- 10 %. Se determinó que la fase cristalina exhibe una estructura MWW pura. No se pudieron detectar otras fases de titania cristalina como anatasa, rutilo o brookita o silicato de zinc cristalino (Zn₂SiO₄) tal como willemite.

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

Otras características:

- 5 La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 610 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66134 fue de 440 m²/g. El volumen total de intrusión determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 5,1 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 88,6 m²/g.

Ejemplo 3.5: Preparación de una moldura que contiene el polvo de pulverización ZnTiMWW

- 10 Partiendo del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido anteriormente, se preparó una moldura, se secó y se calcinó. Por lo tanto, se prepararon 12 lotes, cada uno a partir de 3,5 kg del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3.4, 0,226 kg de Walocel™ (Walocel MW 15000 GB, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Alemania), 2,188 kg de Ludox® AS-40 y 6,6 l de agua desionizada, de la siguiente manera: 3,5 kg de ZnTiMWW y 0,226 kg de Walocel se sometieron a amasado en un
- 15 molino de bordes durante 5 min. Luego, durante el amasado adicional, se añadieron 2,188 kg de Ludox continuamente. Después de otros 10 min, se inició la adición de 6 l de agua desionizada. Después de otros 30 min, se agregaron 0,6 l adicionales de agua desionizada. Después de un tiempo total de 50 min, la masa amasada se había vuelto extruible. A partir de entonces, la masa amasada se sometió a extrusión a 6500-8000 kPa (65-80 bar),
- 20 donde la extrusora se enfrió con agua durante el proceso de extrusión. Por lote, el tiempo de extrusión estuvo en el intervalo de 15 a 20 min. El consumo de energía por lote durante la extrusión fue de 2,4 A. Se empleó un cabezal de troquel que permitía producir hebras cilíndricas con un diámetro de 1,7 mm. En la salida del cabezal del troquel, las hebras no se sometieron a un corte a medida.

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

En total (suma de los 12 lotes), se obtuvieron 56 kg de hebras blancas con un diámetro de 1,7 mm.

- 30 56 kg de las hebras secas se sometieron a calcinación en un horno rotatorio a 550 °C durante 1 h al aire, produciendo 52 kg de hebras calcinadas. A partir de entonces, las hebras se tamizaron (tamaño de malla 1,5 mm), y el rendimiento, después del tamizado, fue de 50,0 kg.

Caracterización de las hebras

- 35 Las molduras así obtenidas exhibieron una densidad aparente de 322 g/l (gramo por litro) y tuvieron un contenido de Zn de 1,1 % en peso, un contenido de Ti de 1,4 % en peso, un contenido de Si de 43 % en peso y un contenido de C de < 0,1 % en peso.

- 40 Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro de poro promedio (4V/A) de 20,9 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro promedio de poro (4V/A) de 50,0 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

- 45 El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 70 % +/- %, el tamaño promedio de los cristalitas fue de 32,5 nm +/- 10 %.

El patrón de difracción XRD del material se muestra en la Figura 25.

- 50 La resistencia a la comprensión de las molduras determinada de acuerdo con el método utilizando una máquina de prueba de resistencia a la comprensión Z2.5/TS1S fue de 4,4 N (desviación estándar: 0,5 N). El valor mínimo encontrado al probar las 10 muestras fue 3,5 N, el valor máximo 5,1 N.

- 55 El ²⁹Si MAS NMR se muestra en la Figura 21. Después de que la curva había sido deconvolucionada por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas, se observaron claramente seis picos.

Se determinó que la relación Q³ / Q⁴ obtenida de acuerdo con el Ejemplo de referencia 4 era 2,2.

- 60 La cantidad total de agua adsorbida determinada de acuerdo con el Ejemplo de referencia 6 de la moldura fue de 6,2 % en peso. Las isothermas de adsorción / desorción respectivas se muestran en la Figura 27.

Otras características:

- 65 La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de 518 m²/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de 373 m²/g. El volumen total de intrusión (sírvase explicar) determinado de acuerdo

con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 1,3 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 100,2 m²/g.

Se determinó que la fase cristalina de las molduras exhibe una estructura MWW pura. No se pudieron detectar otras fases de titanio cristalina a través de XRD como anatasa, rutilo o brookita o silicato de zinc cristalino (Zn₂SiO₄) tal como willemite.

Ejemplo 3.6: Tratamiento de agua de la moldura que contiene el polvo de pulverización ZnTiMWW

Partiendo de las hebras calcinadas, se realizó una etapa de postratamiento de la siguiente manera: se llenaron 1000 kg de agua desionizada en un recipiente. Luego, se agregaron 50 kg de las molduras calcinadas. El recipiente se cerró (hermético a la presión) y la mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 145 °C en 1,5 h y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena (aproximadamente 300 kPa (3 bar)) durante 8 h. Luego, la mezcla se enfrió durante 2 h.

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

Las hebras obtenidas se calentaron en una cámara de secado al aire dentro de 1 h a una temperatura de 120 °C y se mantuvieron a esta temperatura durante 16 h. Posteriormente, el material seco se calentó al aire a una temperatura de 450 °C en 5,5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. A partir de entonces, las hebras se tamizaron (tamaño de malla 1,5 mm), y el rendimiento, después del tamizado, fue de 49,1 kg.

Caracterización de los filamentos obtenidos según postratamiento:

Las molduras tratadas con agua así obtenidas exhibieron una densidad aparente de 332 g/l (gramo por litro) y tuvieron un contenido de Zn de 1,1 % en peso, un contenido de Ti de 1,4 % en peso, un contenido de Si de 42 % en peso y un contenido de C de < 0,10 % en peso.

Los mesoporos del micropolvo tenían un diámetro de poro promedio (4V/A) de 22,1 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua de la invención prácticamente no tiene influencia en las características de mesoporo de la moldura (consulte la moldura de acuerdo con el Ejemplo 3.4, que tiene un diámetro de poro promedio respectivo de 20,9 nm).

Los macroporos del micropolvo tenían un diámetro promedio de poro (4V/A) de 52,0 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133. Por lo tanto, el tratamiento de agua inventivo prácticamente no tiene influencia en las características de macroporos de la moldura (consulte la moldura de acuerdo con el Ejemplo 3.4, que tiene un diámetro de poro promedio respectivo de 50,0 nm).

El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 69 % +/- 10 %, el tamaño promedio de los cristalitas fue de 30,5 nm +/- 10 %. Por lo tanto, sin tener una influencia significativa en el tamaño promedio de los cristalitas (consulte Ejemplo 3.5: 32,0 nm +/- 10 %), el tratamiento de agua inventivo tuvo una influencia en el grado de cristalización que se reduce desde un valor de 70 % (consulte Ejemplo 3.5) a un valor del 69 %.

El patrón de difracción XRD del material se muestra en la Figura 26.

La resistencia a la compresión de las molduras determinada de acuerdo con el método utilizando una máquina de prueba de resistencia a la compresión Z2.5/TS1S fue de 13,7 N (desviación estándar: 2.5). El valor mínimo encontrado al analizar las 10 muestras fue de 10,2 N, el valor máximo de 17,6 N. Estos valores muestran claramente que el tratamiento con agua inventivo de la moldura que contiene micropolvo de ZnTiMWW conduce a un aumento significativo en la resistencia mecánica de la moldura (consulte las molduras no tratadas con agua de acuerdo con el Ejemplo 5.5 que tienen una resistencia a la compresión de solo 4,4 N). Debido al hecho de que en procesos a escala industrial donde tales molduras se emplean preferiblemente como catalizadores en procesos continuos, y debido al hecho de que el uso preferido de las molduras en estos procesos es en forma de catalizadores de lecho fijo que están expuestos a una tensión mecánica continua, el tratamiento de agua de la invención permite mejorar significativamente la idoneidad mecánica de las molduras.

El ²⁹Si MAS NMR se muestra en la Figura 22. Después de que la curva había sido deconvolucionada por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas, se observaron claramente seis picos.

Se determinó que la relación Q³ / Q⁴ obtenida de acuerdo con el Ejemplo de referencia 4 era 1,39. Claramente, la Q³ / Q⁴ disminuyó considerablemente por el tratamiento de agua inventivo de 2,20 a 1,39.

La cantidad total de agua adsorbida determinada de acuerdo con el Ejemplo de referencia 6 de la moldura fue de 6,7 % en peso. Por lo tanto, se muestra claramente que el tratamiento de agua inventivo aumenta la hidrofobicidad de la moldura. Las isotermas de adsorción / desorción respectivas se muestran en la Figura 27.

La relación de intensidad de la banda infrarroja en la región de $3708 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a los grupos libres silanol, en relación con la banda infrarroja en la región de $3688 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a los grupos vecinales silanol fue menor que 1,35. En comparación con la relación de intensidad respectiva de la moldura no tratada con agua de acuerdo con el Ejemplo 3.4 (relación de intensidad respectiva de 1,9), la relación de intensidad disminuyó. El espectro IR de la moldura de acuerdo con el Ejemplo 3.5 se muestra en la Figura 23, el espectro IR de la moldura de acuerdo con el Ejemplo 3.6 se muestra en la Figura 24.

Otras características

La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de $421 \text{ m}^2/\text{g}$, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66133 fue de $303 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen total de intrusión determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de $1,3 \text{ ml/g}$ (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva $98,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se determinó que la fase cristalina de las molduras exhibe una estructura MWW pura. No se pudieron detectar otras fases de titanita cristalina a través de XRD como anatasa, rutilo o brookita o silicato de zinc cristalino (Zn_2SiO_4) tal como willemite.

Ejemplo 3.7: Prueba de las molduras como catalizador para la epoxidación de propeno

Prueba catalítica del micropolvo

El micropolvo de Zn/Ti-MWW se sometió a la prueba de PO. Se obtuvo el siguiente valor: Prueba de PO 14,6 %

Claramente, la prueba de PO muestra que el micropolvo de acuerdo con la presente 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.

Los extrudidos de Zn/Ti-MWW

La moldura no tratada con agua que contiene el micropolvo de Zn/Ti-MWW se sometió a la prueba de PO. Se obtuvo el siguiente valor: Prueba de PO 8,1 %

La moldura tratada con agua que contiene el micropolvo de Zn/Ti-MWW se sometió a la prueba de PO. Se obtuvo el siguiente valor: Prueba de PO de 8,4 %

Claramente, la prueba de PO muestra que tanto las molduras no tratadas con agua como las tratadas con agua de acuerdo con la presente sirven como un buen catalizador para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno en acetonitrilo como disolvente, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Aunque contiene material aglomerante, la moldura no tratada con agua aún exhibe un valor de prueba de PO muy bueno en comparación con el micropolvo puro. La moldura tratada con agua exhibe un valor de prueba de PO aún mejor que muestra el impacto ventajoso del tratamiento de agua inventivo de las molduras.

Breve descripción de las figuras

Fig. 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material TiMWW tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1.4. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Counts)).

Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Counts)).

Fig. 3 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldura calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Counts)).

Fig. 4 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldura calcinado y tratado con agua 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 (Counts)).

Fig. 5 muestra una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrones secundarios (SE) a 5 kV (kiloVoltio)) de una muestra representativa del material de ZnTiMWW calcinado secado por pulverización obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11. La escala está indicada en la esquina inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 200 micrómetros.

- Fig. 6 muestra una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrones secundarios (SE) a 5 kV (kiloVoltio)) de una muestra representativa del material de ZnTiMWW calcinado secado por pulverización obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11. La escala está indicada en la esquina inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 20 micrómetros.
- Fig. 7 muestra una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrones secundarios (SE) a 5 kV (kiloVoltio)) de una muestra representativa del material de ZnTiMWW calcinado secado por pulverización obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11. La escala está indicada en la esquina inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 5 micrómetros.
- Fig. 8 muestra una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) (imagen de electrones secundarios (SE) a 5 kV (kiloVoltio)) de una muestra representativa del material de ZnTiMWW calcinado secado por pulverización obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11. La escala está indicada en la esquina inferior derecha por la regla que tiene una longitud de 500 nanómetros.
- Fig. 9 muestra la página de título del manual de instrucciones de la máquina de prueba de resistencia a la compresión Zwick a la que se hace referencia en el Ejemplo de referencia 2.
- Fig. 10 muestra el espectro ^{29}Si MAS NMR del material obtenido a partir del Ejemplo de Referencia 12. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La Fig. 10 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber deconvolucionado por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas.
- Fig. 11 muestra el espectro ^{29}Si MAS NMR del material obtenido del Ejemplo 1. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La Fig. 11 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber deconvolucionado por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas.
- Fig. 12 muestra el resultado de la determinación de los valores Dv_{10} , Dv_{50} y Dv_{90} del micropolvo obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 11. En cuanto a los parámetros utilizados para la determinación, se hace referencia al Ejemplo de referencia 8. En el eje x, se muestra el diámetro de partícula / micrómetro. En el eje y izquierdo y derecho, se muestra el volumen-% de las partículas del micropolvo. Los valores del eje y izquierdo se refieren a la distribución indicada por los rectángulos, mientras que los valores del eje y derecho se refieren a la distribución indicada por la curva integral.
- Fig. 13 muestra el resultado de las mediciones de isothermas de adsorción / desorción de agua de las molduras de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 y el Ejemplo 1. En el eje x, se muestra la humedad relativa (HR) / %. En el eje y, se muestra la absorción de agua (AA) en % en peso.
- Fig. 14 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo de referencia 12 (moldura no tratada con agua). El eje x muestra el número de onda (n.o.) en cm^{-1} , el eje y muestra la absorbancia (A).
- Fig. 15 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 1 (moldura tratada con agua). El eje x muestra el número de onda (n.o.) en cm^{-1} , el eje y muestra la absorbancia (A).
- Fig. 16 muestra los resultados de la reacción de epoxidación continua de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 en términos del valioso producto óxido de propileno y la conversión de peróxido de hidrógeno. Los símbolos de la figura 16 tienen los siguientes significados:
 S (PO) H_2O_2 en % (eje y izquierdo) (símbolo: triángulo no relleno) es la selectividad para el óxido de propileno basado en H_2O_2 definido como moles de óxido de propileno formado por unidad de tiempo dividido por moles de H_2O_2 consumido por unidad de tiempo x 100
 S (PO) C_3 en % (eje y izquierdo) (símbolo: triángulo relleno) es la selectividad para el óxido de propileno basado en propileno definido como moles de óxido de propileno formado por unidad de tiempo dividido por moles de propileno consumido por unidad de tiempo x 100
 C en % (eje y izquierdo) (símbolo: cuadrado no relleno) es la conversión de H_2O_2 definido como moles de H_2O_2 consumido por unidad de tiempo dividido por moles de H_2O_2 alimentado al reactor por unidad de tiempo x 100
 T en $^{\circ}\text{C}$ (eje y derecho) (símbolo: círculo relleno) es la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor en horas (eje x) es el tiempo en corriente. El punto de inicio ($t = 0$) se toma como el momento en que se inicia la bomba dosificadora de H_2O_2 (todas las demás bombas se inician antes).
- Fig. 17 muestra el resultado de la reacción de epoxidación continua de acuerdo con el Ejemplo de referencia 12 en términos de los subproductos oxígeno, hidroperóxidos y diol. Los símbolos de la figura 17 tienen los siguientes significados: O_2 en % (eje y izquierdo) (símbolo: estrella) es la selectividad para O_2 basada en H_2O_2 definida como el doble del número de moles de O_2 formados por unidad de tiempo dividido por los moles de H_2O_2 consumidos por unidad de tiempo x 100

ROOH en % (eje y izquierdo) (símbolo: cuadrado relleno) es la selectividad a hidroperoxipropanoles basados en H₂O₂ definido como el doble del número de moles de hidroperoxipropanoles formados por unidad de tiempo dividido por los moles de H₂O₂ consumidos por unidad de tiempo x 100

diol en % (eje izquierdo) (símbolo: círculo no relleno) es la selectividad al propilenglicol basado en H₂O₂ definido como el número de moles de propilenglicol formado por unidad de tiempo dividido por los moles de H₂O₂ consumidos por unidad de tiempo x 100

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

t en horas (eje x) es el tiempo en la corriente. El punto de inicio (t= 0) se toma como el momento en que se inicia la bomba dosificadora de H₂O₂ (todas las demás bombas se inician antes).

Fig. 18 muestra el resultado de la reacción de epoxidación continua de acuerdo con el Ejemplo 1 en términos del valioso producto óxido de propileno y la conversión de peróxido de hidrógeno. Los símbolos de la figura 18 tienen los siguientes significados:

S (PO) H₂O₂ en % (eje y izquierdo) (símbolo: triángulo no relleno) es la selectividad para el óxido de propileno basado en H₂O₂ definido como moles de óxido de propileno formado por unidad de tiempo dividido por moles de H₂O₂ consumido por unidad de tiempo x 100

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

C en % (eje y izquierdo) (símbolo: cuadrado no relleno) es la conversión de H₂O₂ definido como moles de H₂O₂ consumido por unidad de tiempo dividido por moles de H₂O₂ alimentado al reactor por unidad de tiempo x 100

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

t en horas (eje x) es el tiempo en la corriente. El punto de inicio (t= 0) se toma como el momento en que se inicia la bomba dosificadora de H₂O₂ (todas las demás bombas se inician antes).

Fig. 19 muestra el resultado de la reacción de epoxidación continua de acuerdo con el Ejemplo 1 en términos de los subproductos oxígeno, hidroperóxidos y diol. Los símbolos de la figura 19 tienen los siguientes significados:

O₂ en % (eje y izquierdo) (símbolo: estrella) es la selectividad para O₂ basada en H₂O₂ definida como el doble del número de moles de O₂ formados por unidad de tiempo dividido por los moles de H₂O₂ consumidos por unidad de tiempo x 100

ROOH en % (eje y izquierdo) (símbolo: cuadrado relleno) es la selectividad a hidroperoxipropanoles basados en H₂O₂ definido como el doble del número de moles de hidroperoxipropanoles formados por unidad de tiempo dividido por los moles de H₂O₂ consumidos por unidad de tiempo x 100

diol en % (eje izquierdo) (símbolo: círculo no relleno) es la selectividad al propilenglicol basado en H₂O₂ definido como el número de moles de propilenglicol formado por unidad de tiempo dividido por los moles de H₂O₂ consumidos por unidad de tiempo x 100

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

t en horas (eje x) es el tiempo en la corriente. El punto de inicio (t= 0) se toma como el momento en que se inicia la bomba dosificadora de H₂O₂ (todas las demás bombas se inician antes).

Fig. 20 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del micropolvo de ZnTiMWW tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado como se obtuvo de acuerdo con el Ejemplo 3.4. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Counts)).

Fig. 21 muestra el espectro ²⁹Si MAS NMR del material obtenido del Ejemplo 3.5. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La Fig. 21 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber deconvolucionado por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas.

Fig. 22 muestra el espectro ²⁹Si MAS NMR del material obtenido del Ejemplo 3.6. En el eje x, los desplazamientos se muestran en ppm. La Fig. 22 muestra adicionalmente los seis picos obtenidos después de haber deconvolucionado por las formas de línea gaussiana-lorentziana adecuadas.

Fig. 23 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 3.5 (moldura no tratada con agua). El eje x muestra el número de onda (n.o.) en cm⁻¹, el eje y muestra la absorbancia (A).

Fig. 24 muestra el espectro FT-IR de la muestra del Ejemplo 3.6 (moldura tratada con agua). El eje x muestra el número de onda (n.o.) en cm⁻¹, el eje y muestra la absorbancia (A).

Fig. 25 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldura calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3.5. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Cuenta)).

Fig. 26 muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material ZnTiMWW moldeado calcinado y tratado con agua obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3.6. En el eje x, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Cuenta)).

Fig. 27 muestra el resultado de las mediciones de isotermas de adsorción / desorción de agua de las molduras de acuerdo con el Ejemplo 3.5 (círculos rellenos) y el Ejemplo 3.6 (círculos vacíos). En el eje x, se muestra la humedad relativa (HR) / %. En el eje y, se muestra la absorción de agua (AA) en % en peso.

Literatura citada

- Chemistry Letters (2000) pp. 774-775
- J. Phys. Chem. B 105 (2001) p. 2897
- US 6,759,540
- US 7,608,728
- JP 2008-200553 A
- US 7,273,826
- US 7,476,770
- US 6,114,552
- WO 2011/064191 A1

REIVINDICACIONES

1. Una moldura, que comprende un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), en donde el espectro infrarrojo de la moldura comprende una banda en la región de (3700 - 3750) ± 20 cm^{-1} y una banda en la región de (3670 - 3690) ± 20 cm^{-1} , en donde la relación de intensidad de la banda en la región de (3700 - 3750) ± 20 cm^{-1} con respecto a la banda en la región de (3670 - 3690) ± 20 cm^{-1} es como máximo 1,5,

en donde el espectro de ^{29}Si -NMR de dicha moldura comprende seis picos en las siguientes posiciones

pico 1 a -98 $\pm x$ ppm,
pico 2 a -104 $\pm x$ ppm,
pico 3 a -110 $\pm x$ ppm,
pico 4 a -113 $\pm x$ ppm,
pico 5 a -115 $\pm x$ ppm,
pico 6 a -118 $\pm x$ ppm,

con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,
en donde Q que se define como

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

es como máximo 2,5 con $[a_1 + a_2]$ que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y $[a_4 + a_5 + a_6]$ es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico 3;

la moldura tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8 % en peso;

la moldura preferentemente además comprende al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice.

2. La moldura de la reivindicación 1, que comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de 4 a 40 nm, preferentemente de 20 a 30 nm según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

3. La moldura de la reivindicación 1 o 2, que tiene una cristalinidad, según se determina mediante análisis de XRD, de al menos (55 ± 10) %, preferentemente en el intervalo de ((55 a 75) ± 10) %.

4. La moldura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, dicha moldura comprende un micropolvo que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso del material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), la moldura comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo de 70 a 80 % en peso y el aglomerante de sílice en una cantidad en el intervalo de 30 a 20 % en peso, el micropolvo junto con el aglomerante de sílice constituyen al menos 99 % en peso de la moldura, en donde la moldura tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo 6 %, preferentemente como máximo 3 %, según se determina de acuerdo con ^{29}Si MAS NMR.

5. La moldura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, es una hebra que tiene una sección transversal circular y un diámetro en el intervalo de desde 1,5 a 1,7 mm y que tiene una resistencia a la compresión de al menos 5 N, preferentemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferentemente en el intervalo de desde 12 a 20 N, la resistencia a la compresión se determina mediante la máquina de prueba de resistencia a la compresión Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en la descripción.

6. La moldura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el espectro de ^{29}Si -RMN de dicha moldura comprende seis picos en las siguientes posiciones

pico 1 a -98 $\pm x$ ppm,
pico 2 a -104 $\pm x$ ppm,
pico 3 a -110 $\pm x$ ppm,
pico 4 a -113 $\pm x$ ppm,
pico 5 a -115 $\pm x$ ppm,
pico 6 a -118 $\pm x$ ppm,

con x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,
en donde Q que se define como

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

es como máximo 1,6, preferentemente como máximo 1,4, con $[a_1 + a_2]$ que es la suma de las áreas pico de los picos 1 y 2, y $[a_4 + a_5 + a_6]$ es la suma de las áreas pico de los picos 4, 5 y 6 y es el área de pico del pico

3.

7. La moldura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 4 a 7 % en peso.

5

8. La moldura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, el espectro infrarrojo de dicha moldura comprende una banda en la región de $(3700 - 3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ y una banda en la región de $(3670 - 3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, en donde la relación de intensidad de la banda en la región de $(3700 - 3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a la banda en la región de $(3670 - 3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ es como máximo 1,4.

10

9. Uso de la moldura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como catalizador, preferentemente como catalizador para preparar óxido de propileno a partir de propeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en acetonitrilo como disolvente.

DIBUJOS

Figura 1

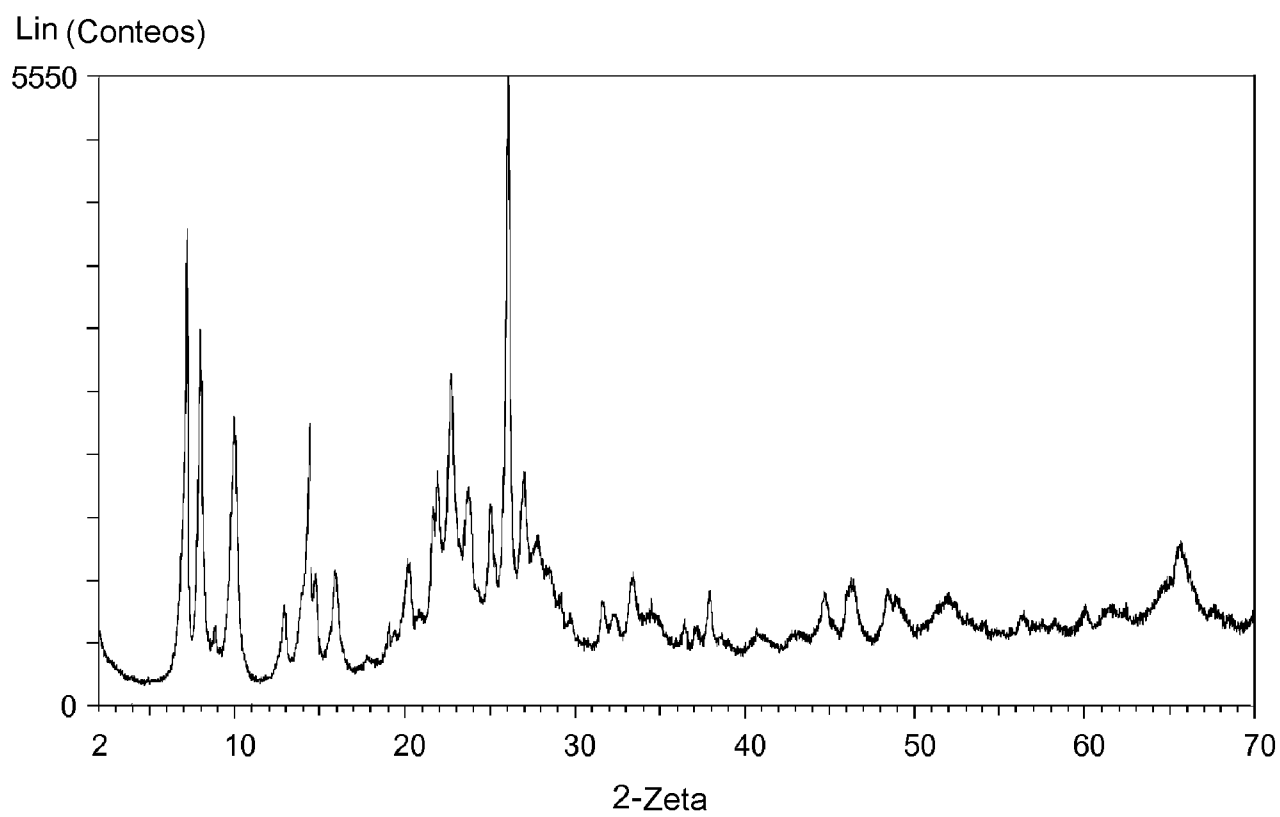


Figura 2

Lin (Conteos)

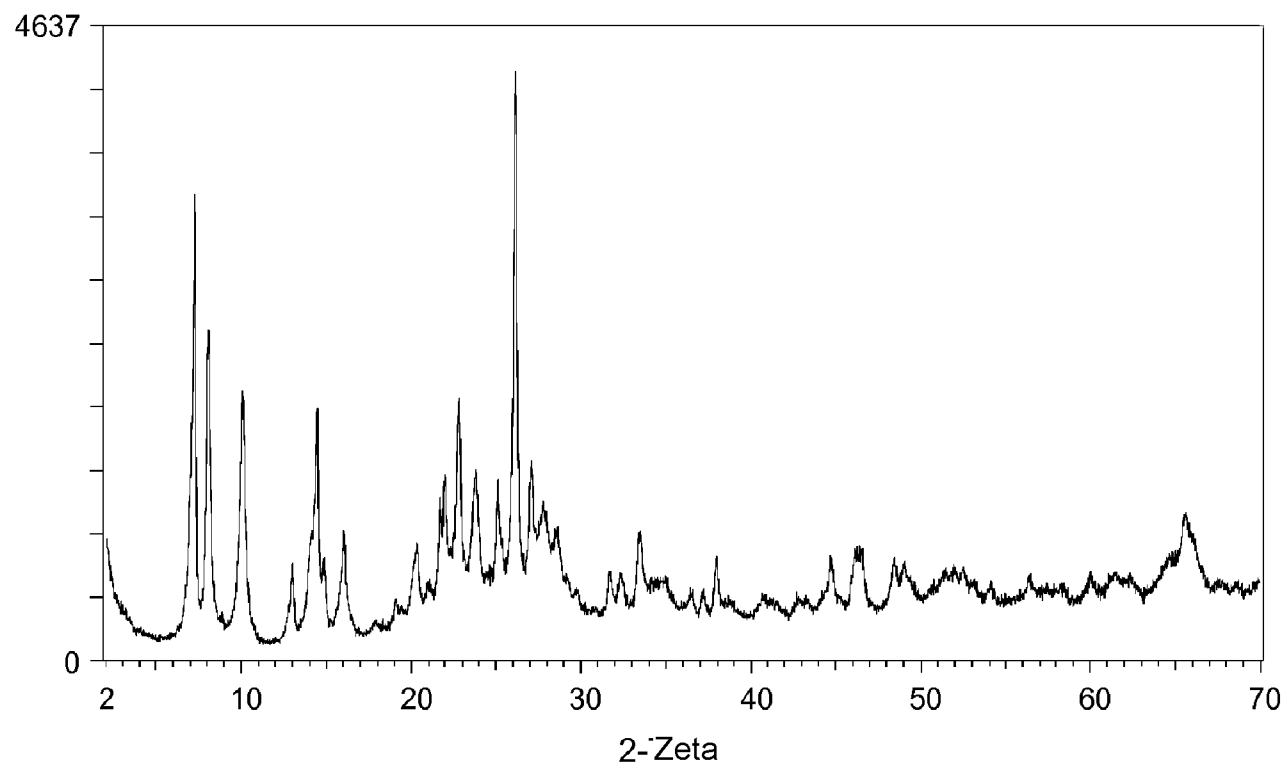


Figura 3

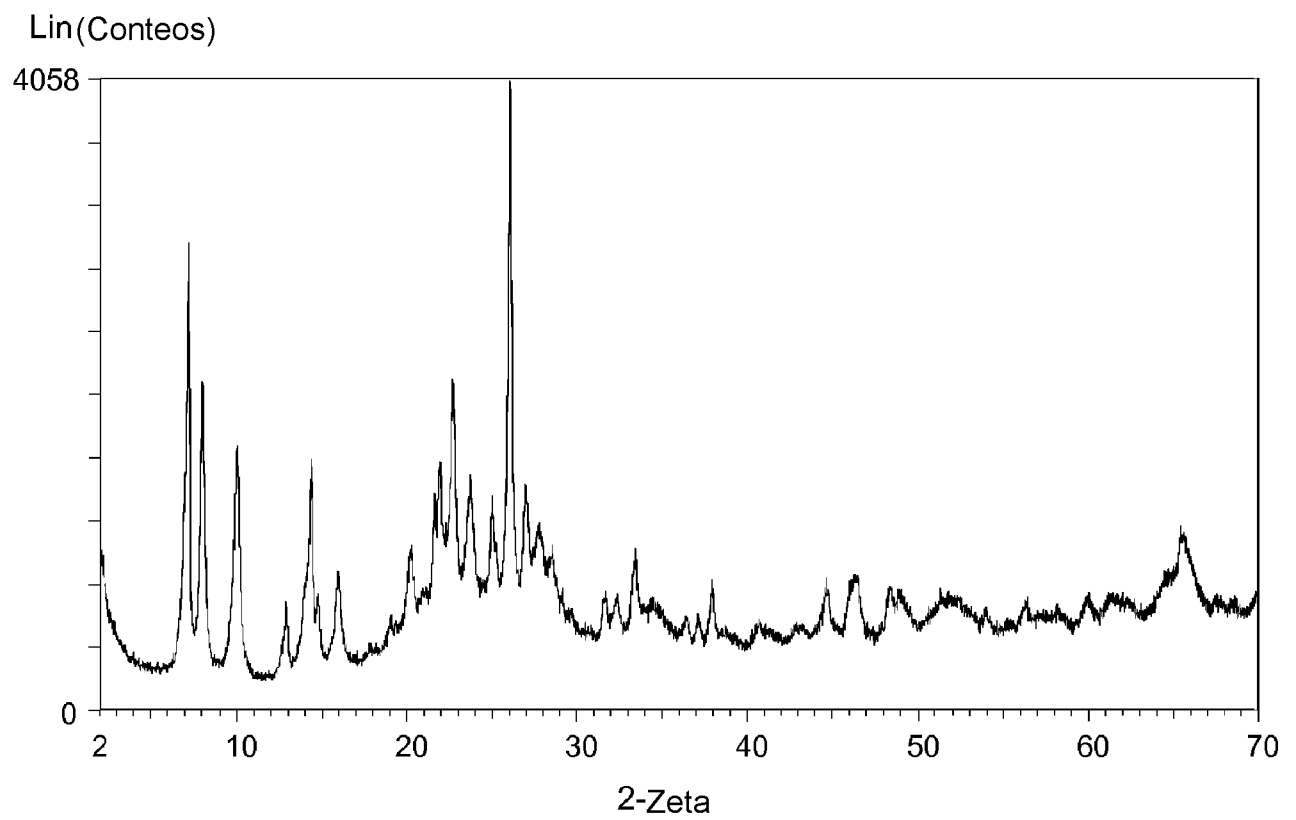


Figura 4

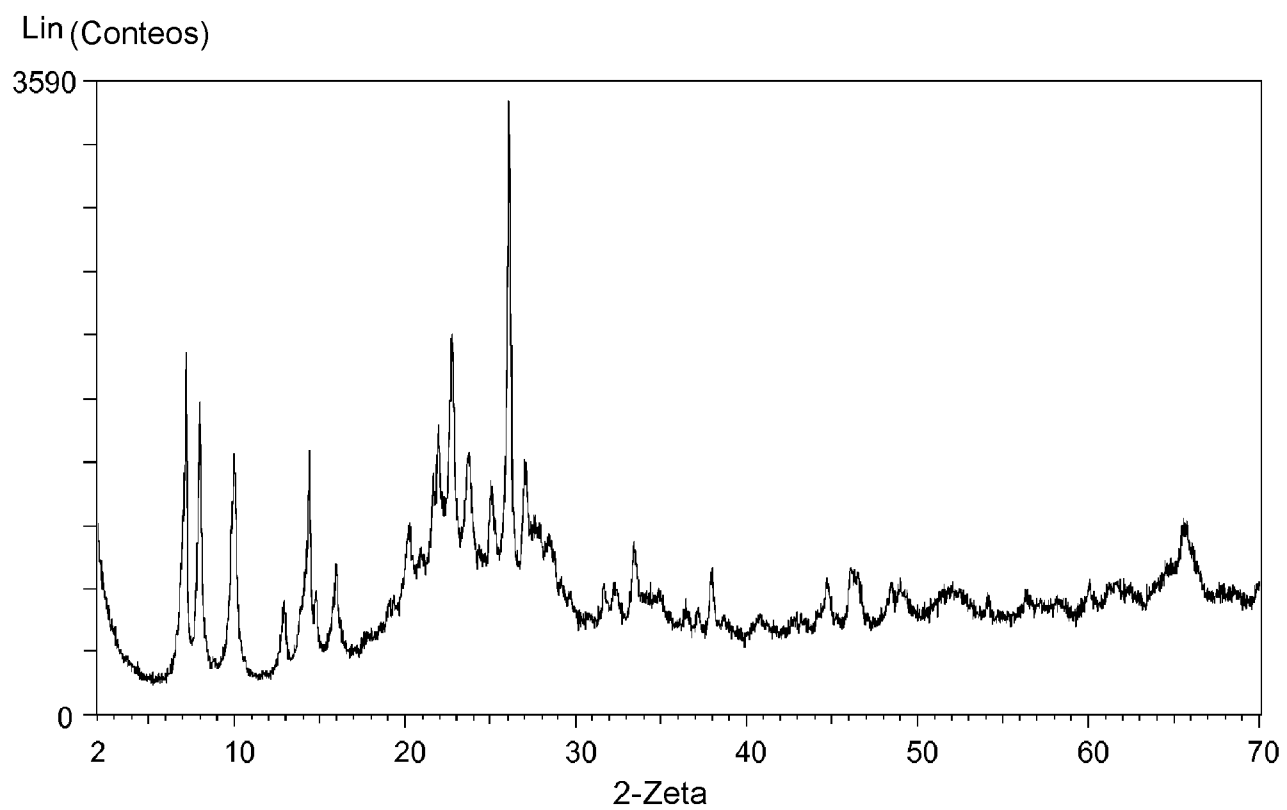
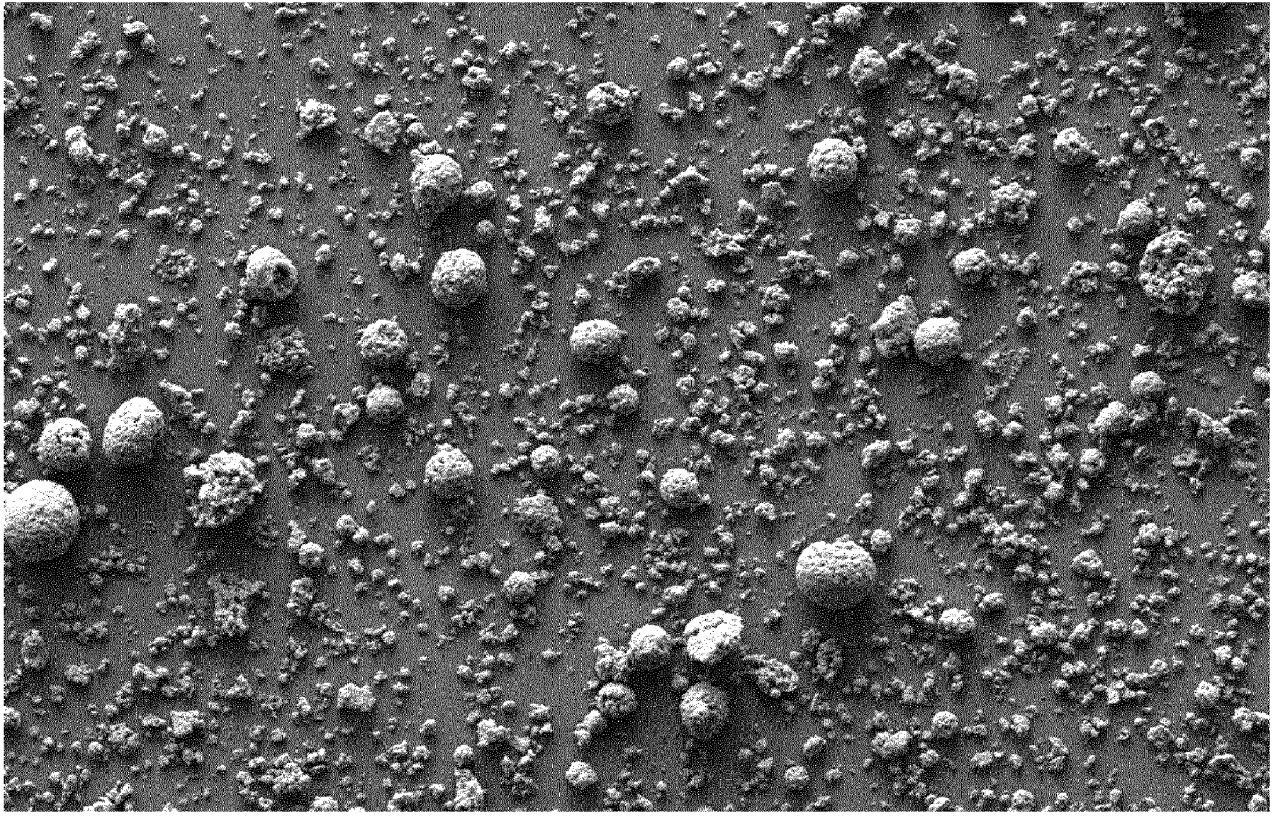
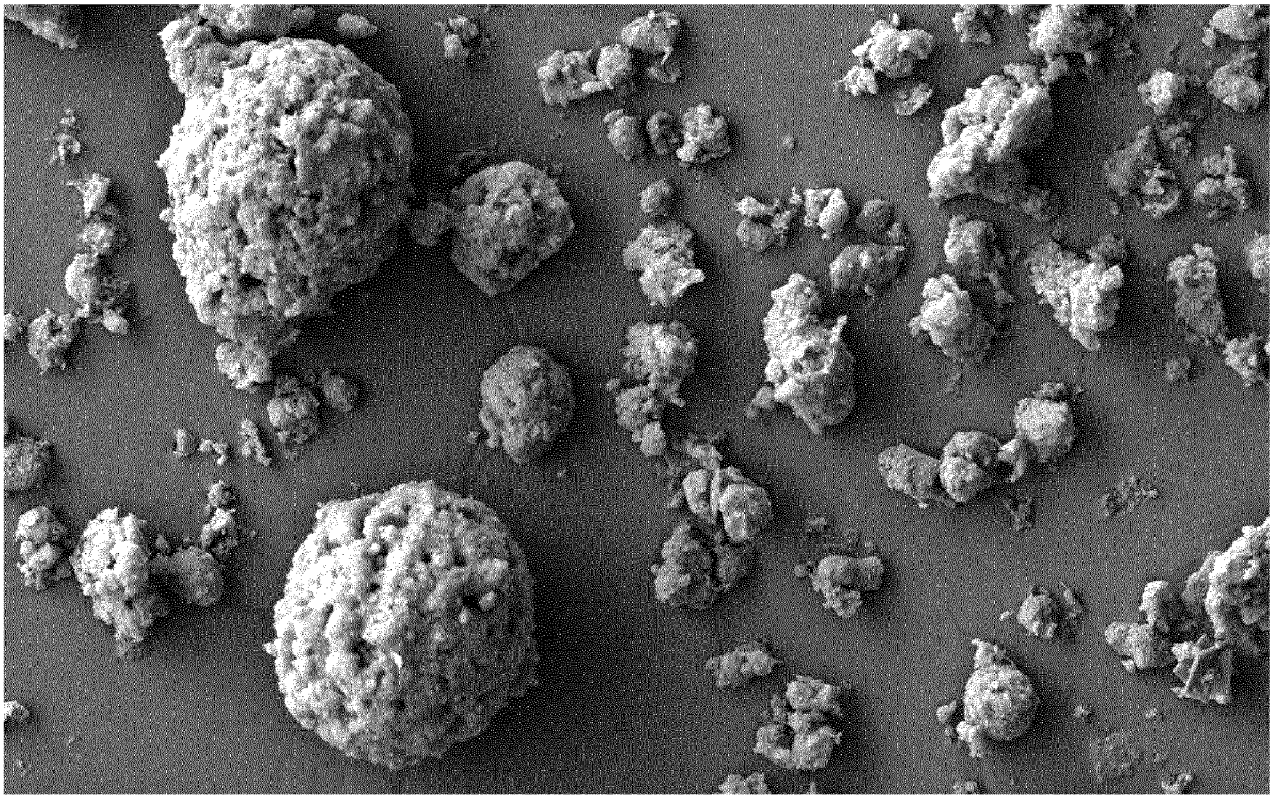


Figura 5



200 micrómetros

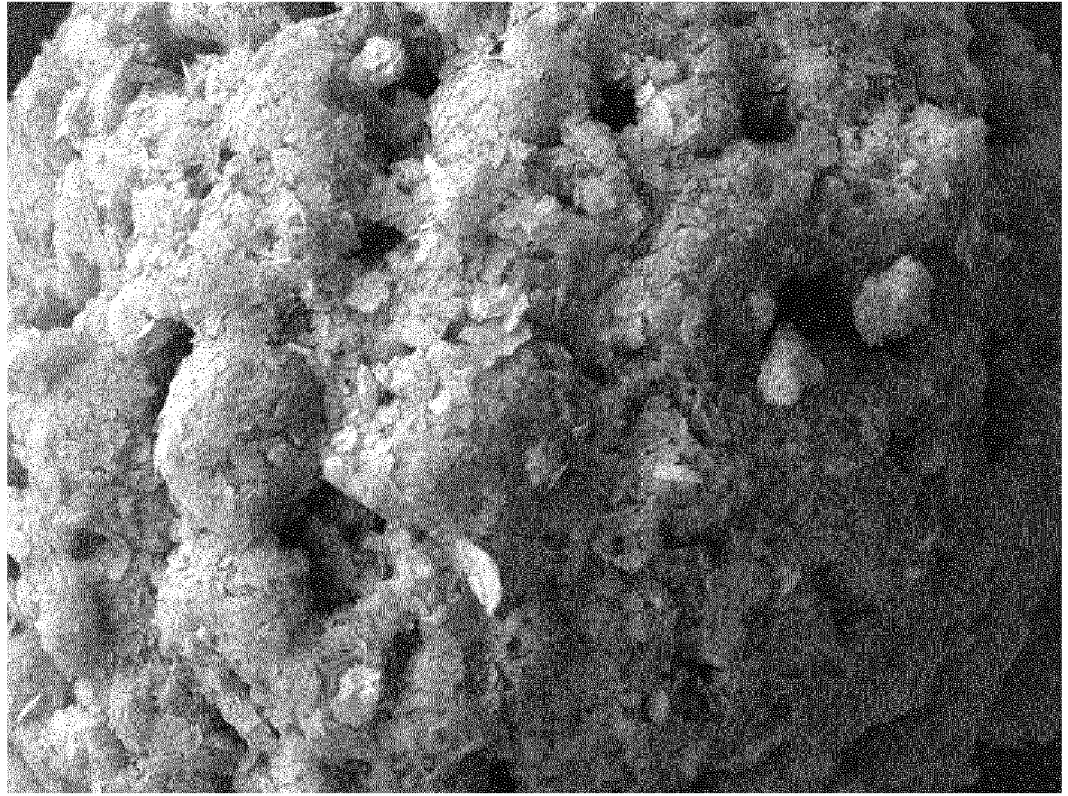
Figura 6



1500 : 1

20micrómetros

Figura 7



5 micrómetros

Figura 8

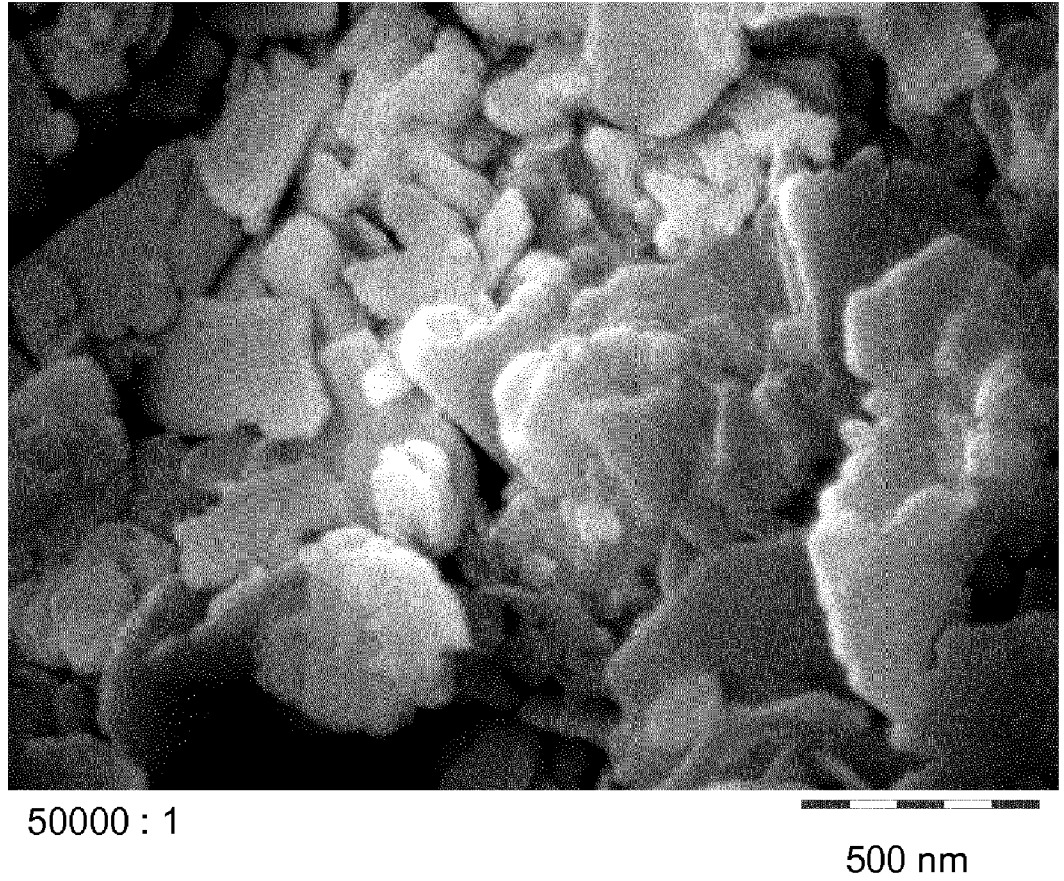


Figura 9

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

imagen no reproducida

Figura 10

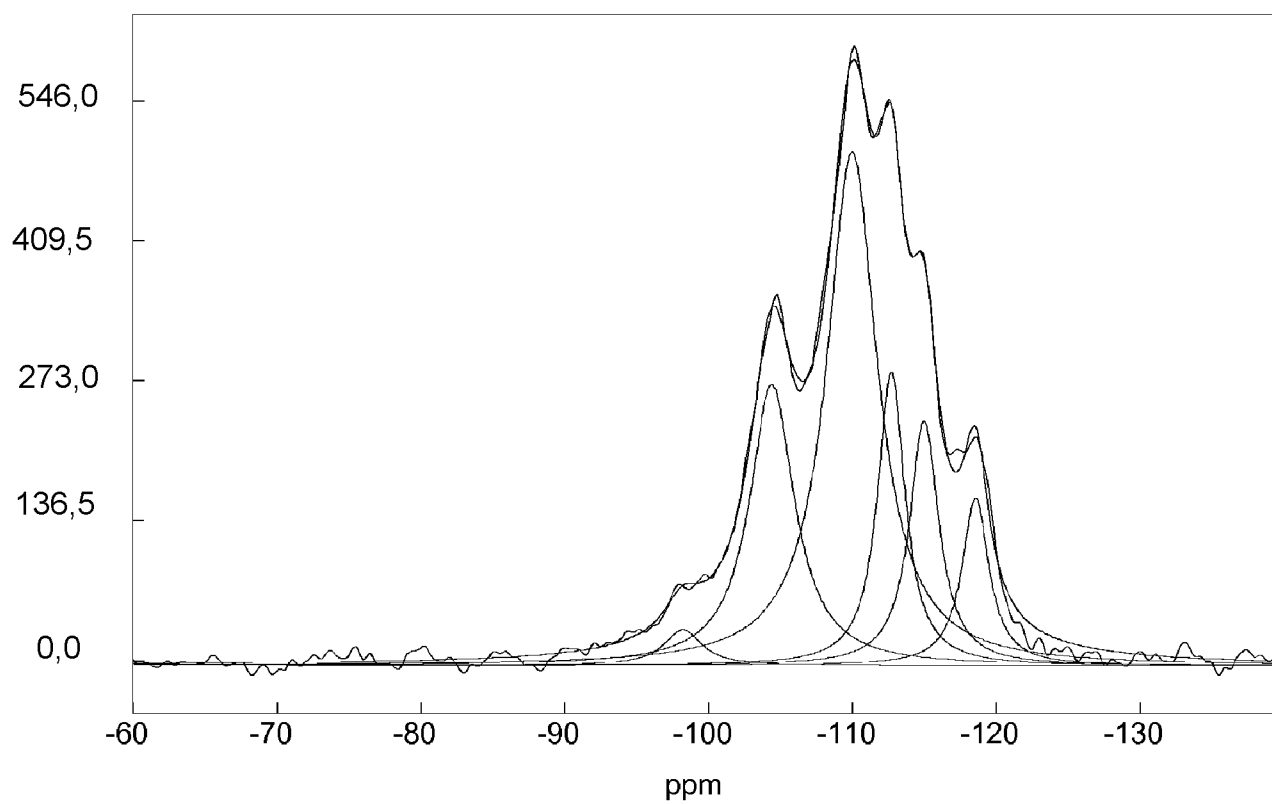


Figura 11

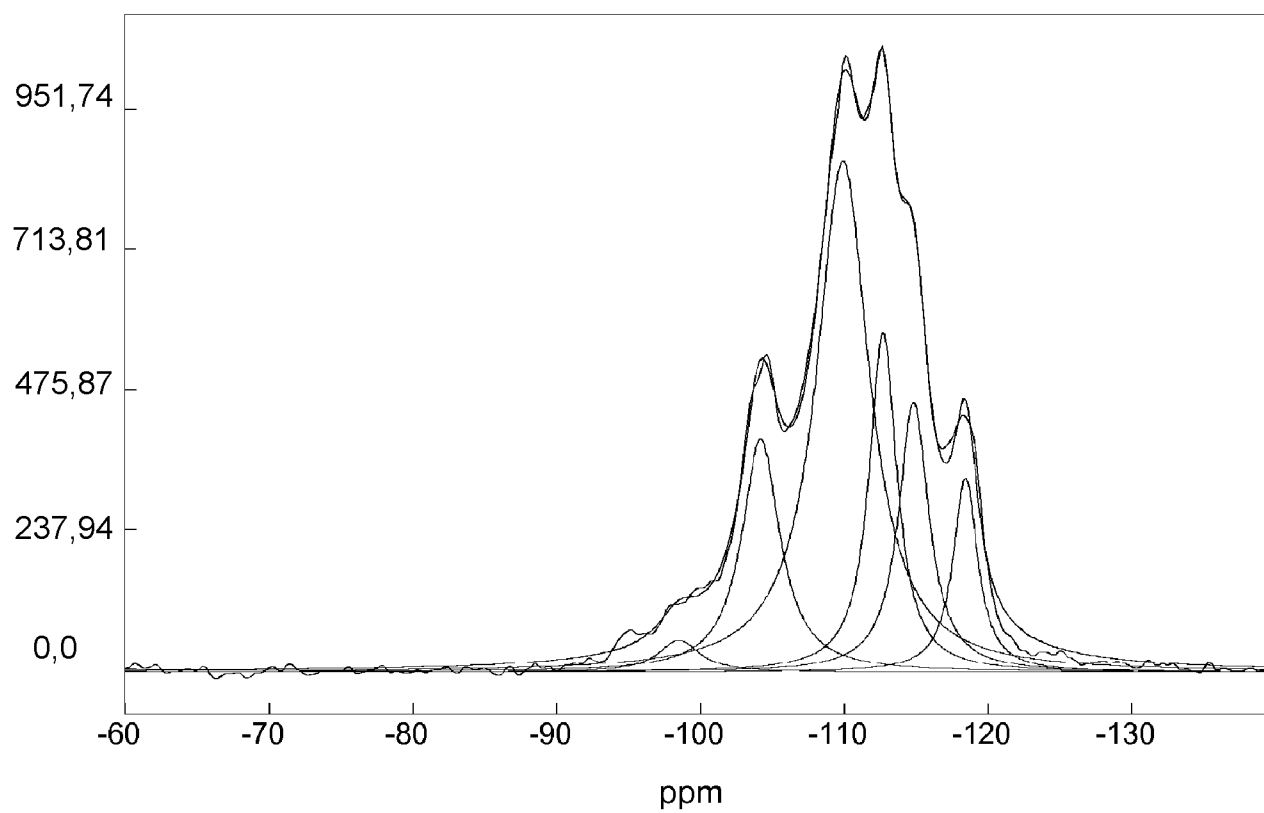


Figura 12

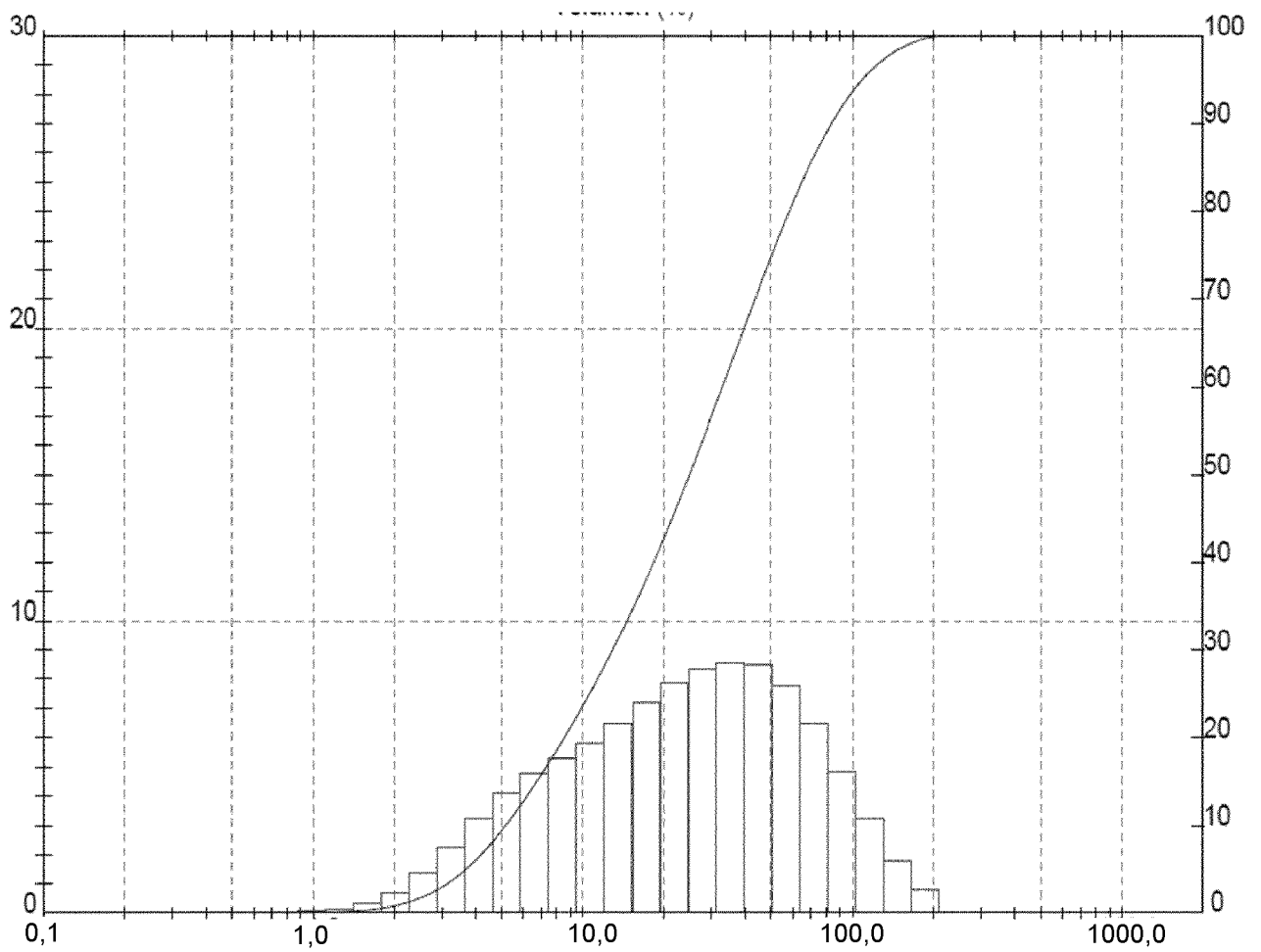


Figura 13

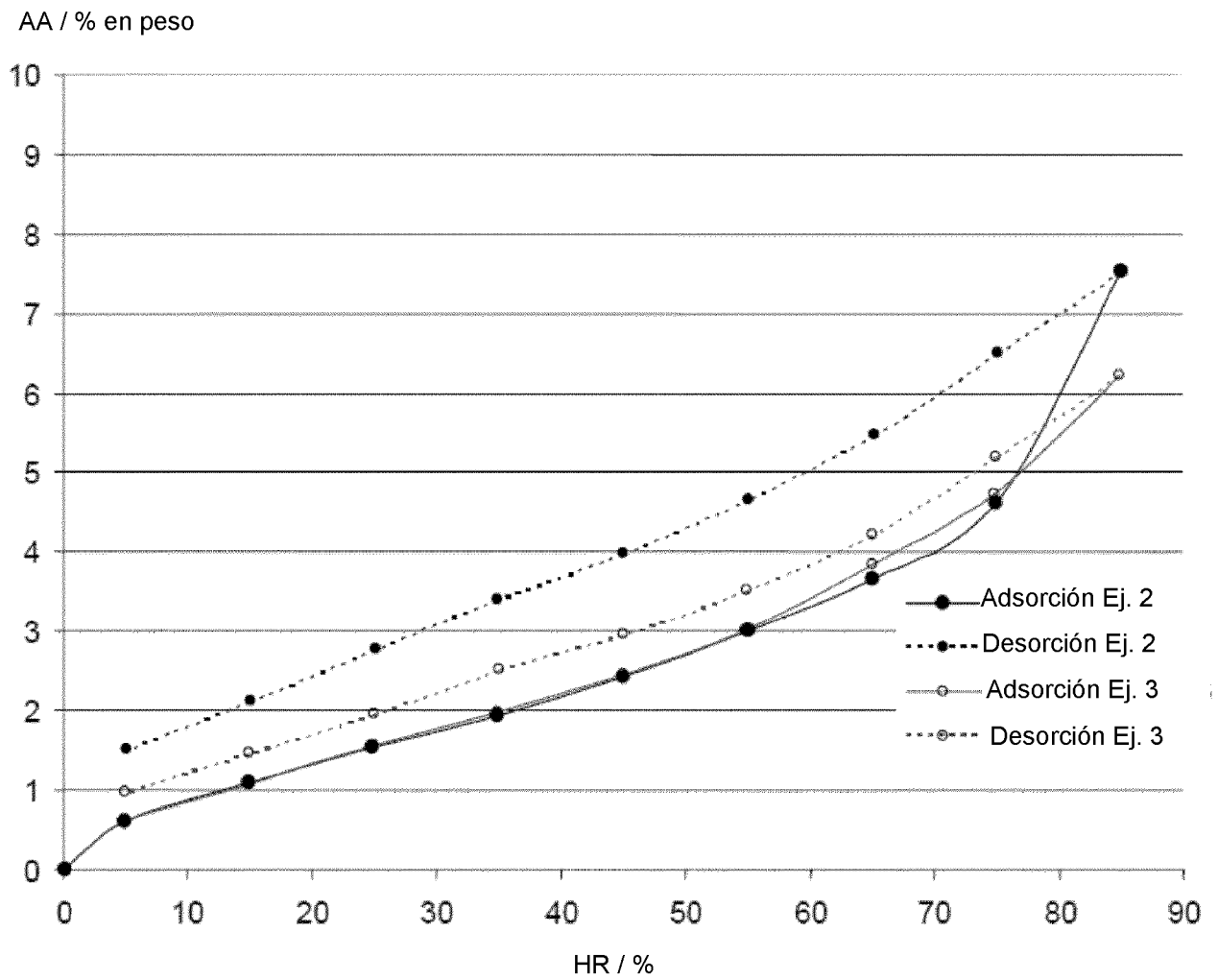


Figura 14

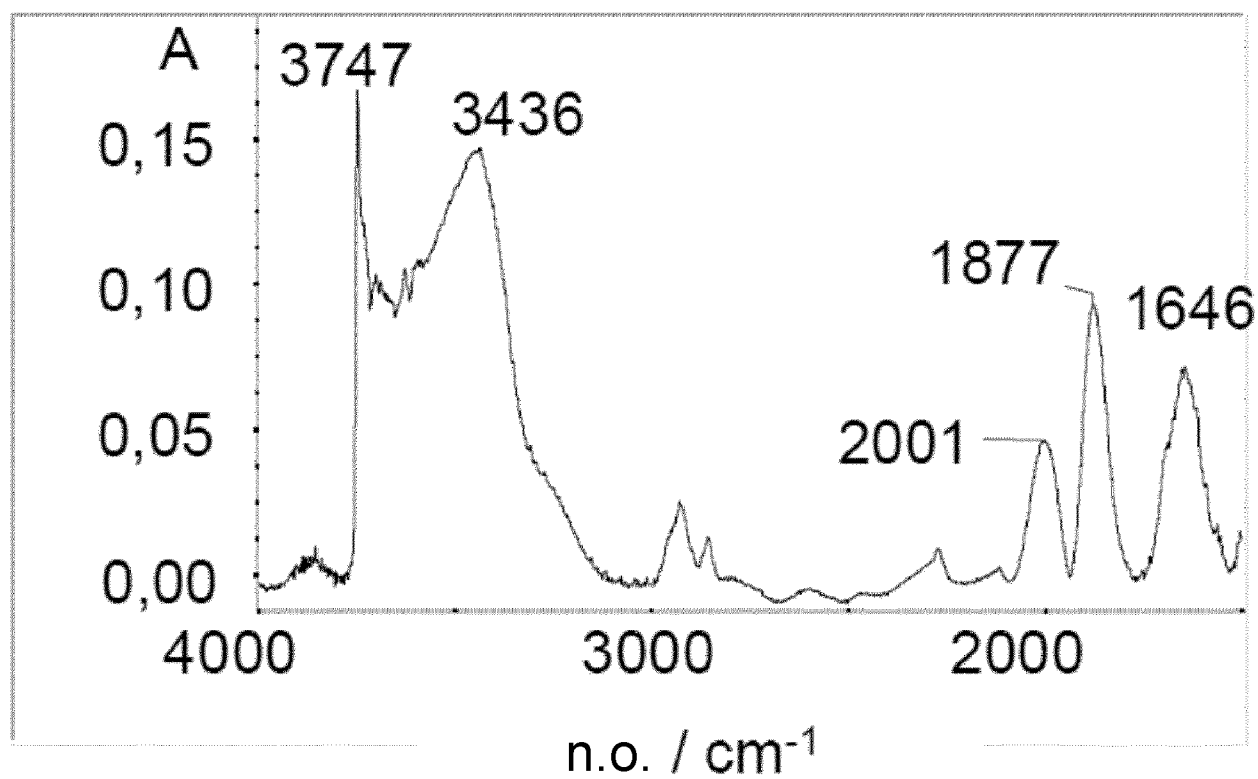


Figura 15

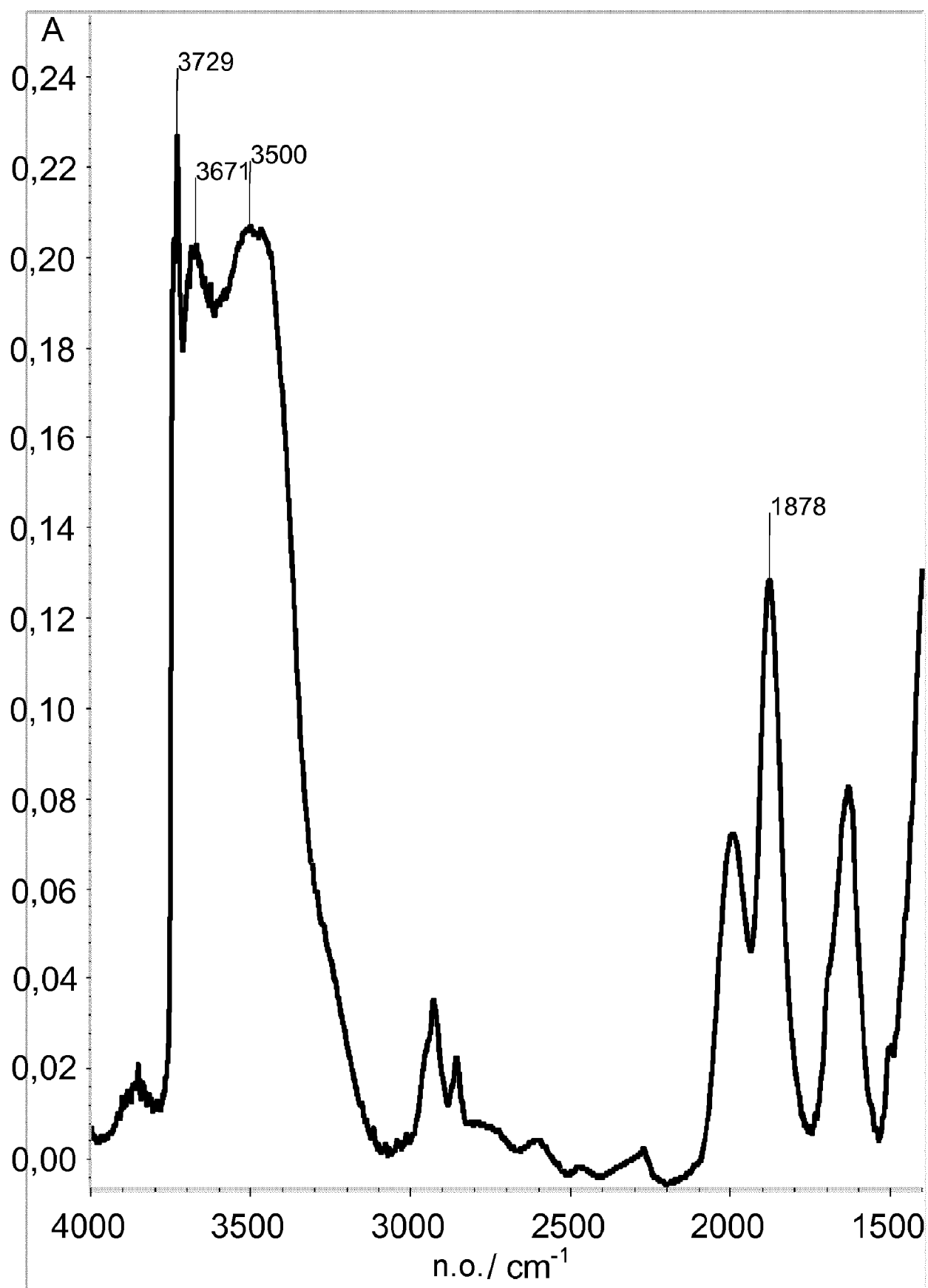


Figura 16

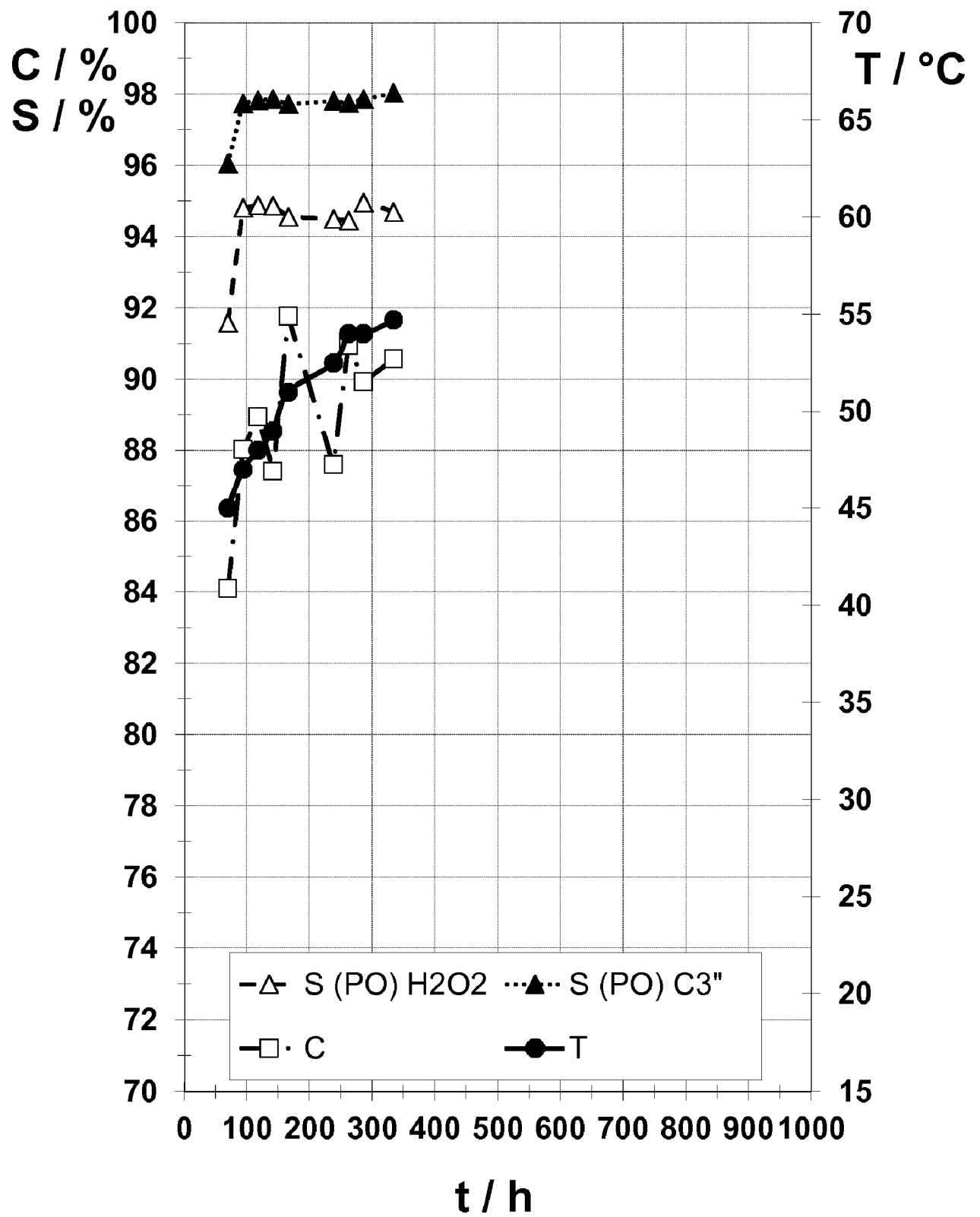


Figura 17

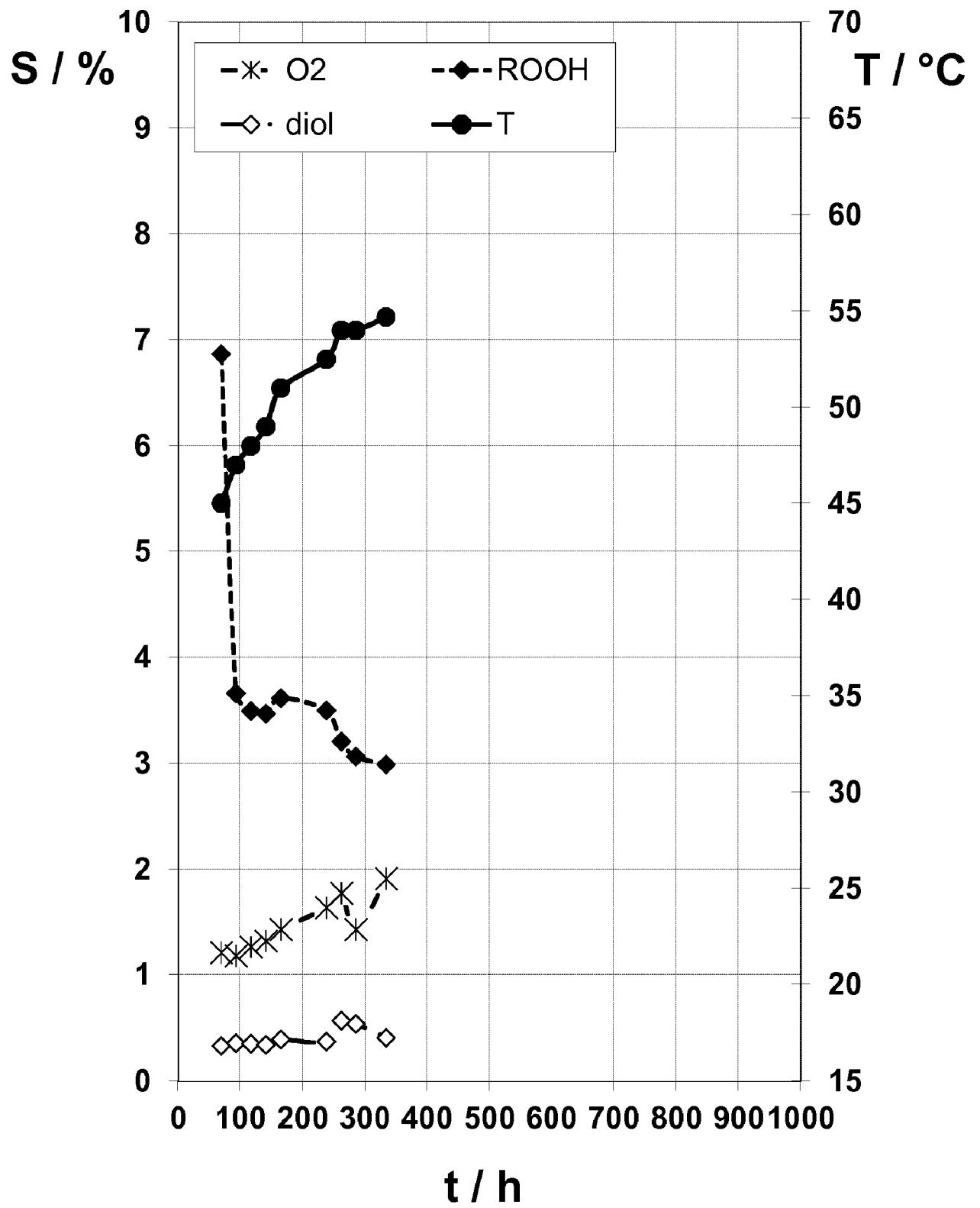


Figura 18

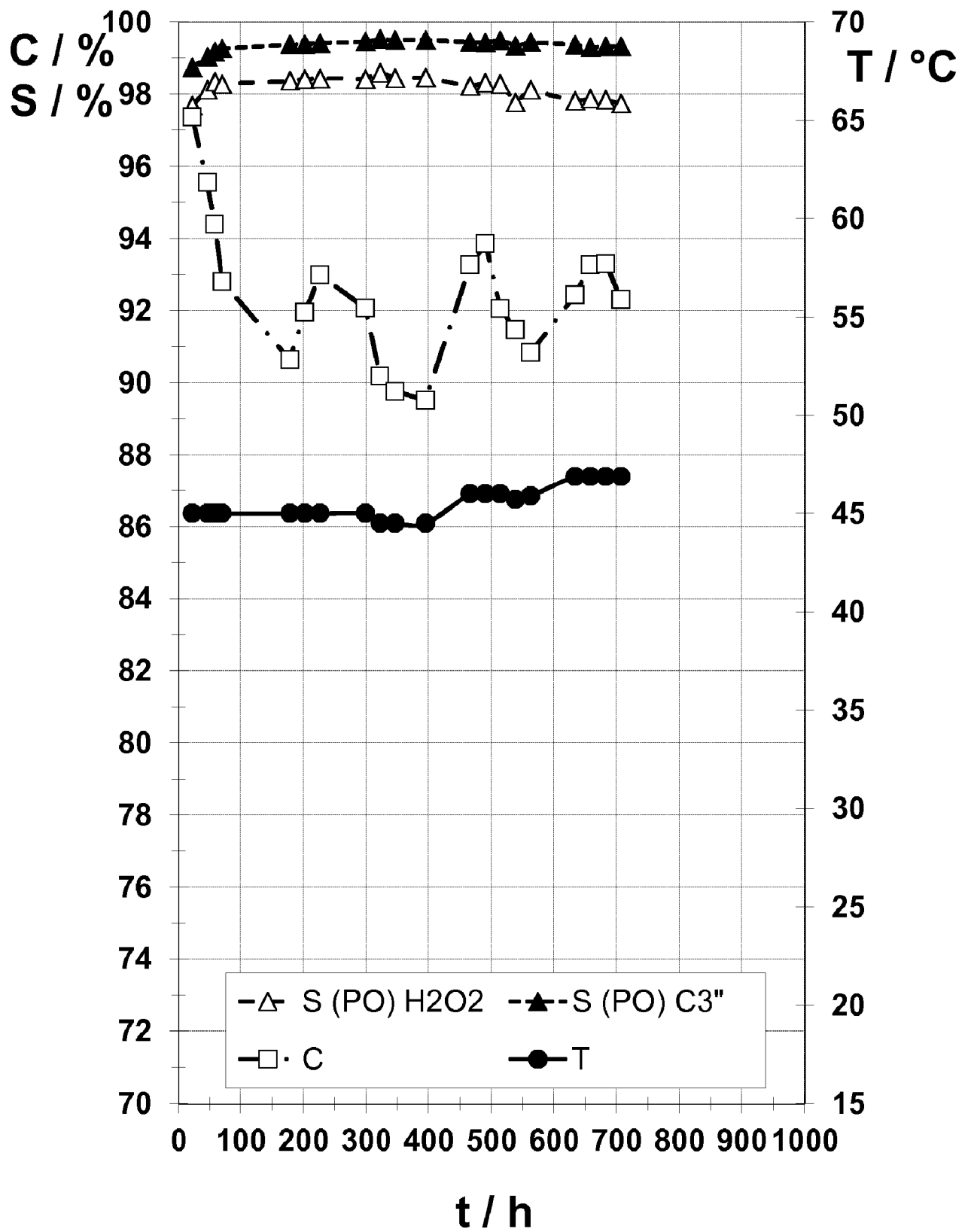


Figura 19

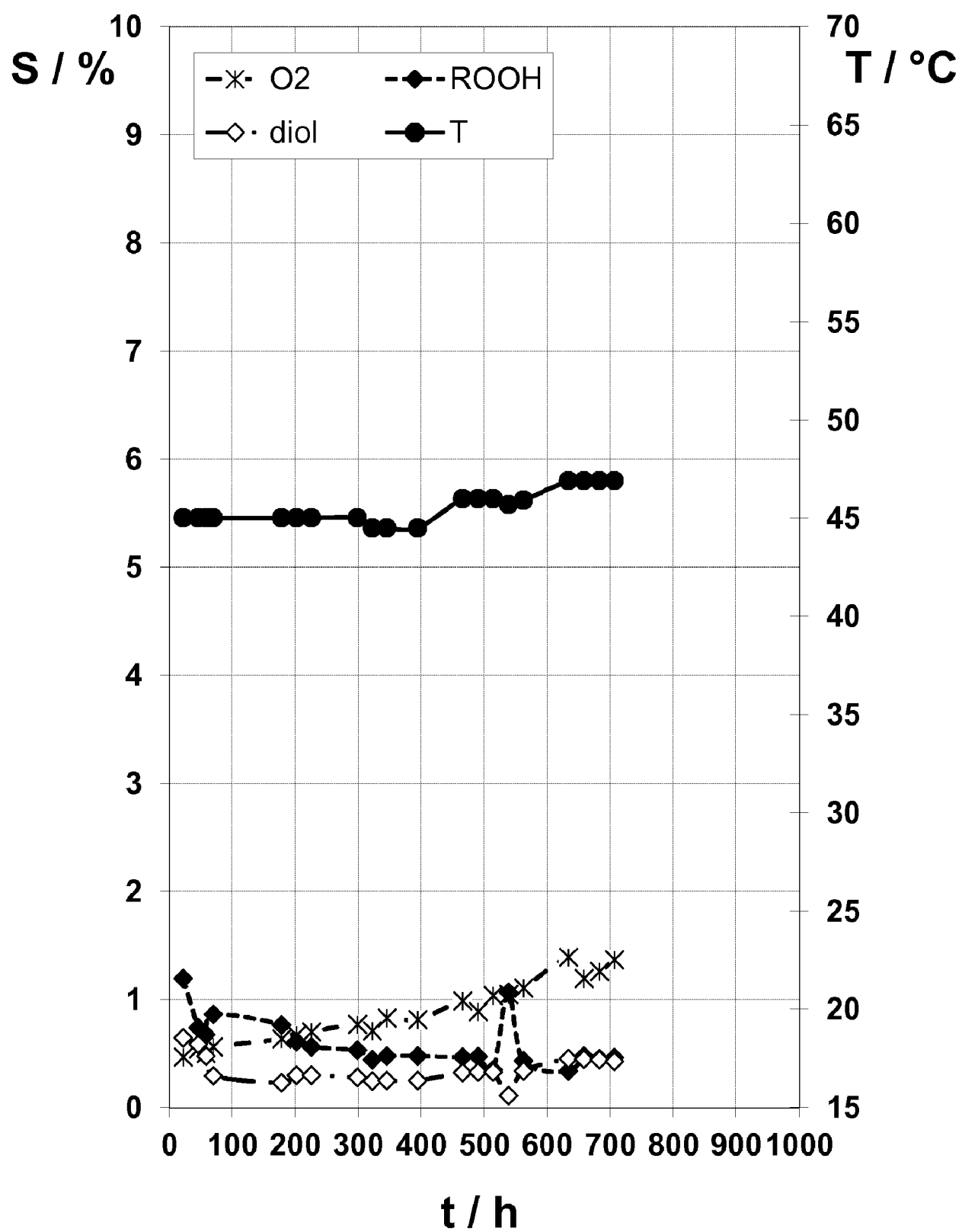


Figura 20

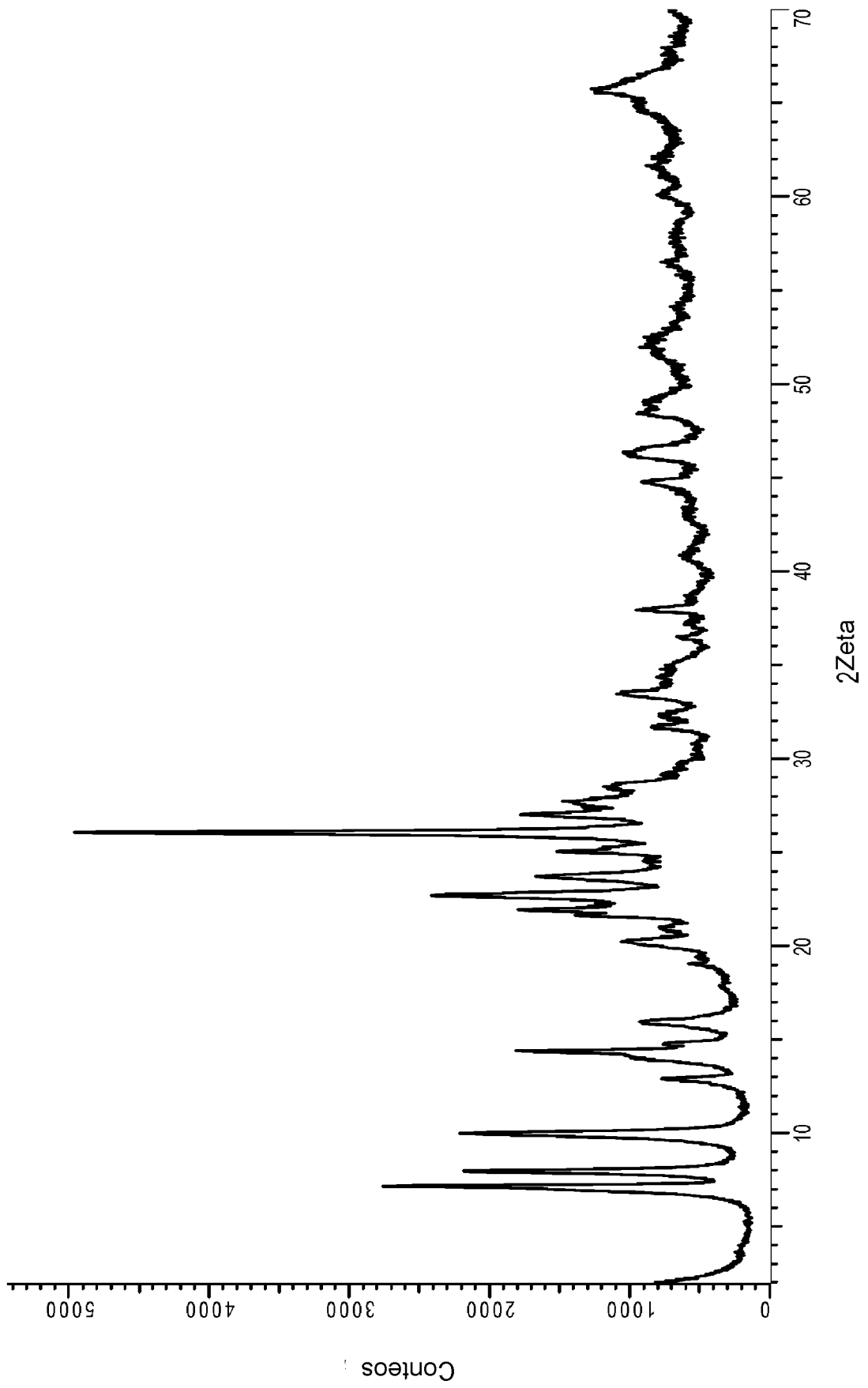


Figura 21

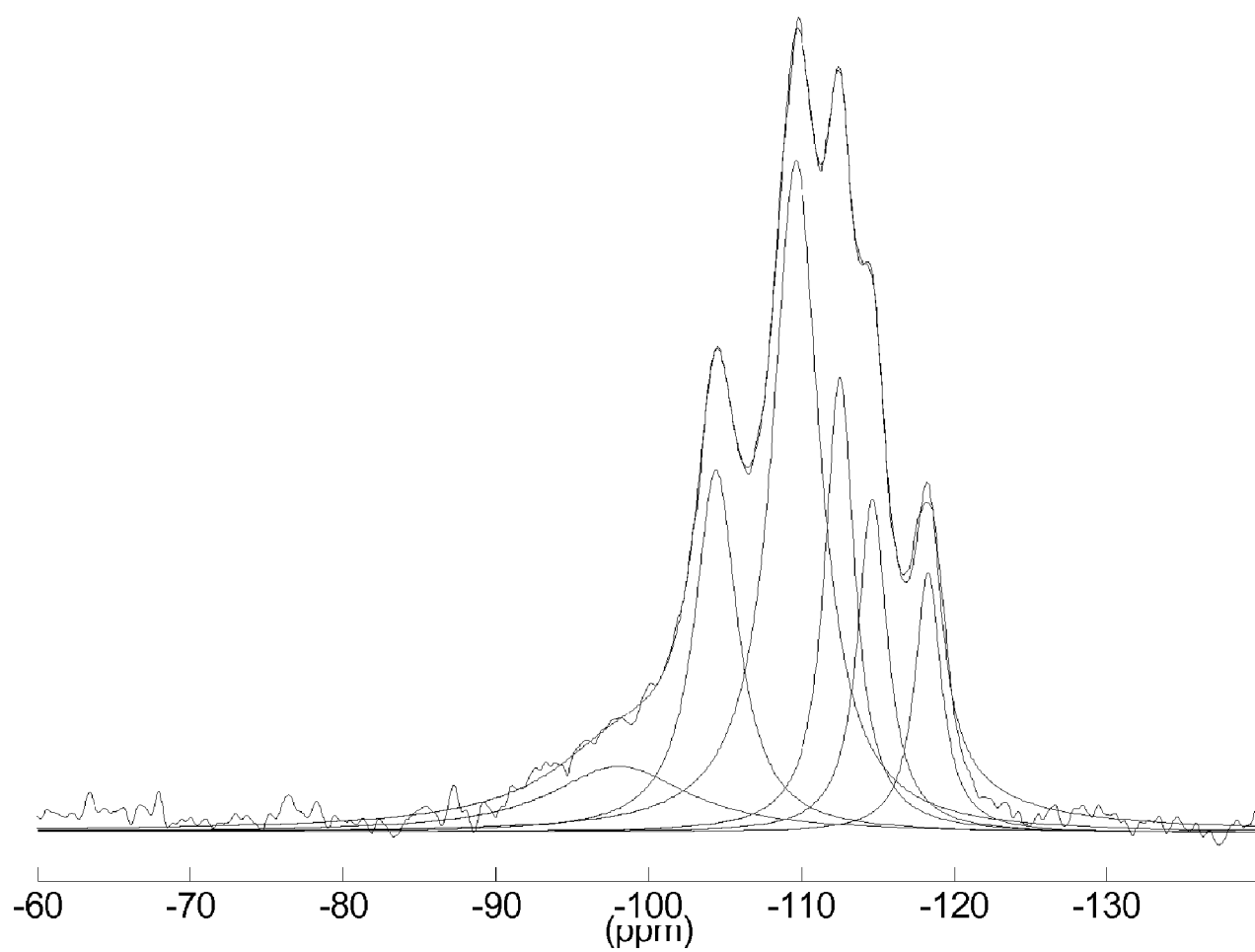


Figura 22

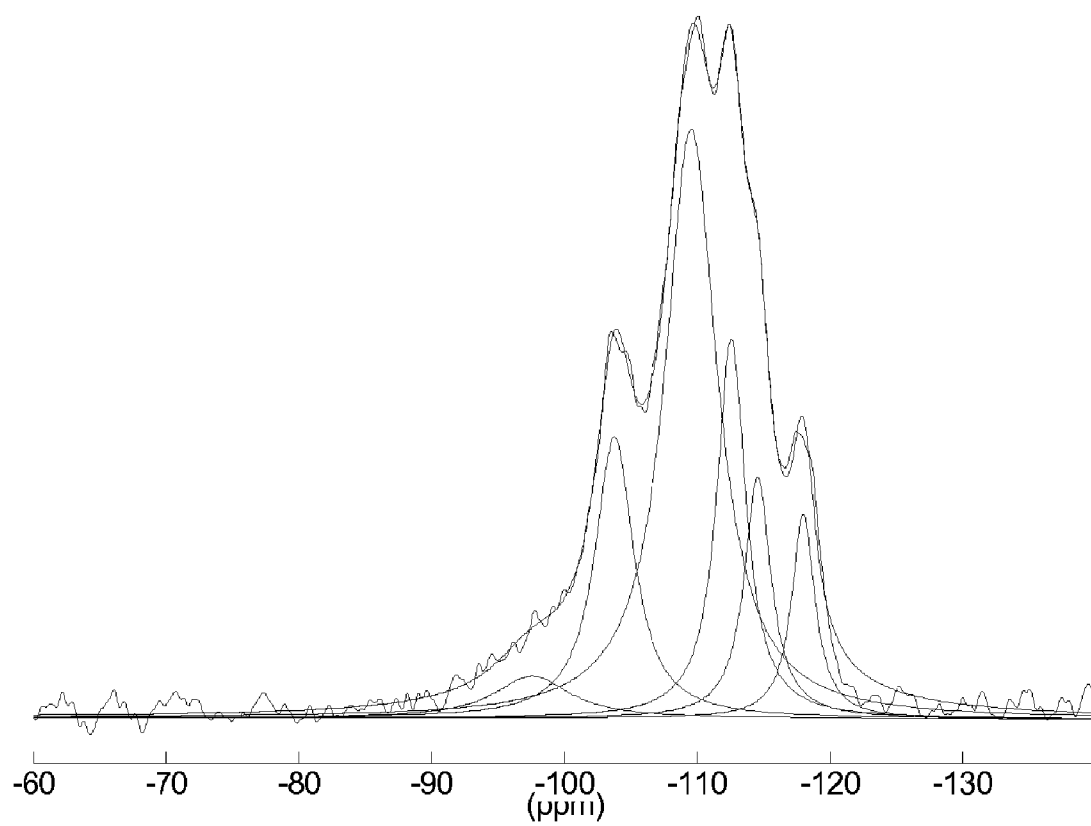


Figura 23

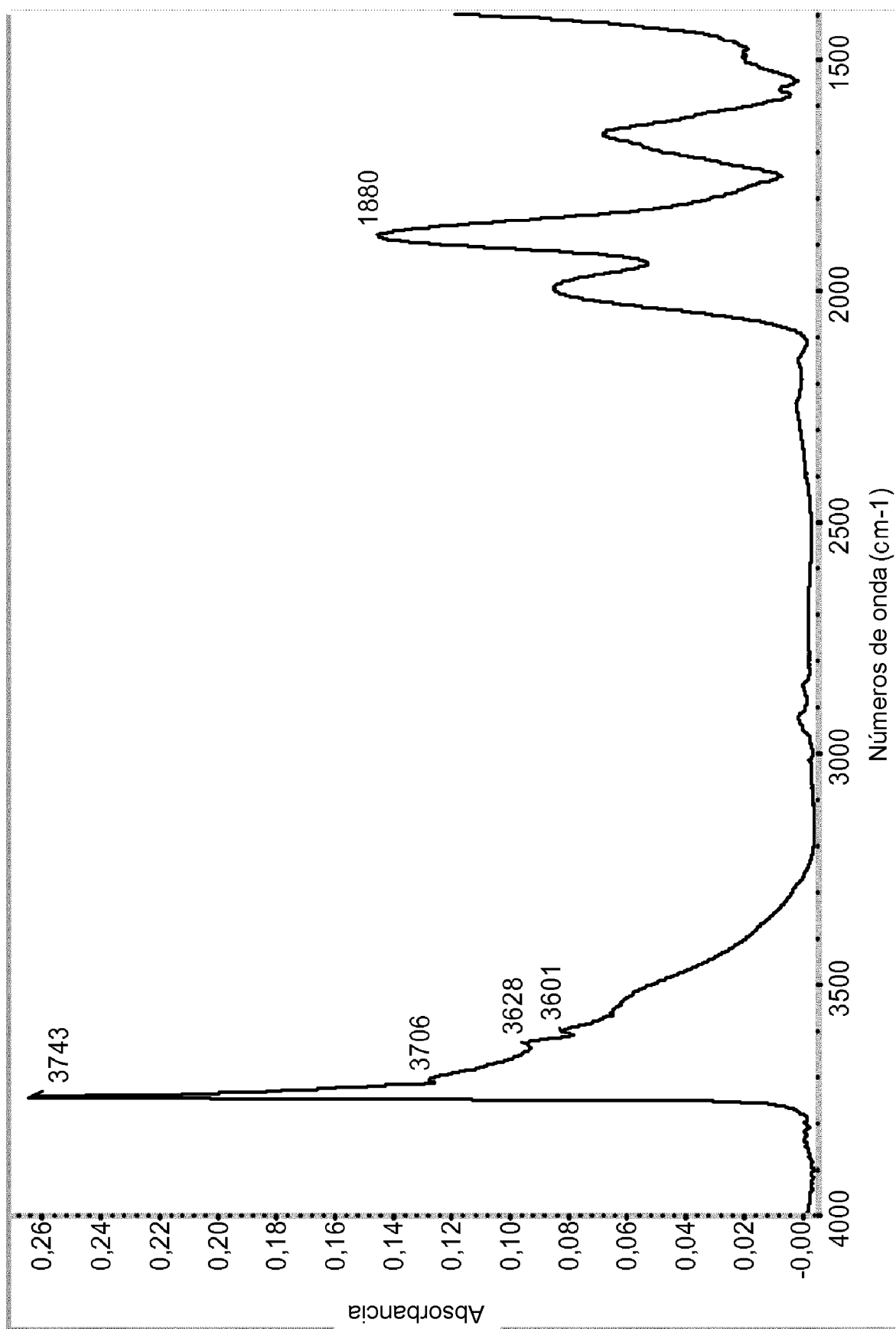


Figura 24

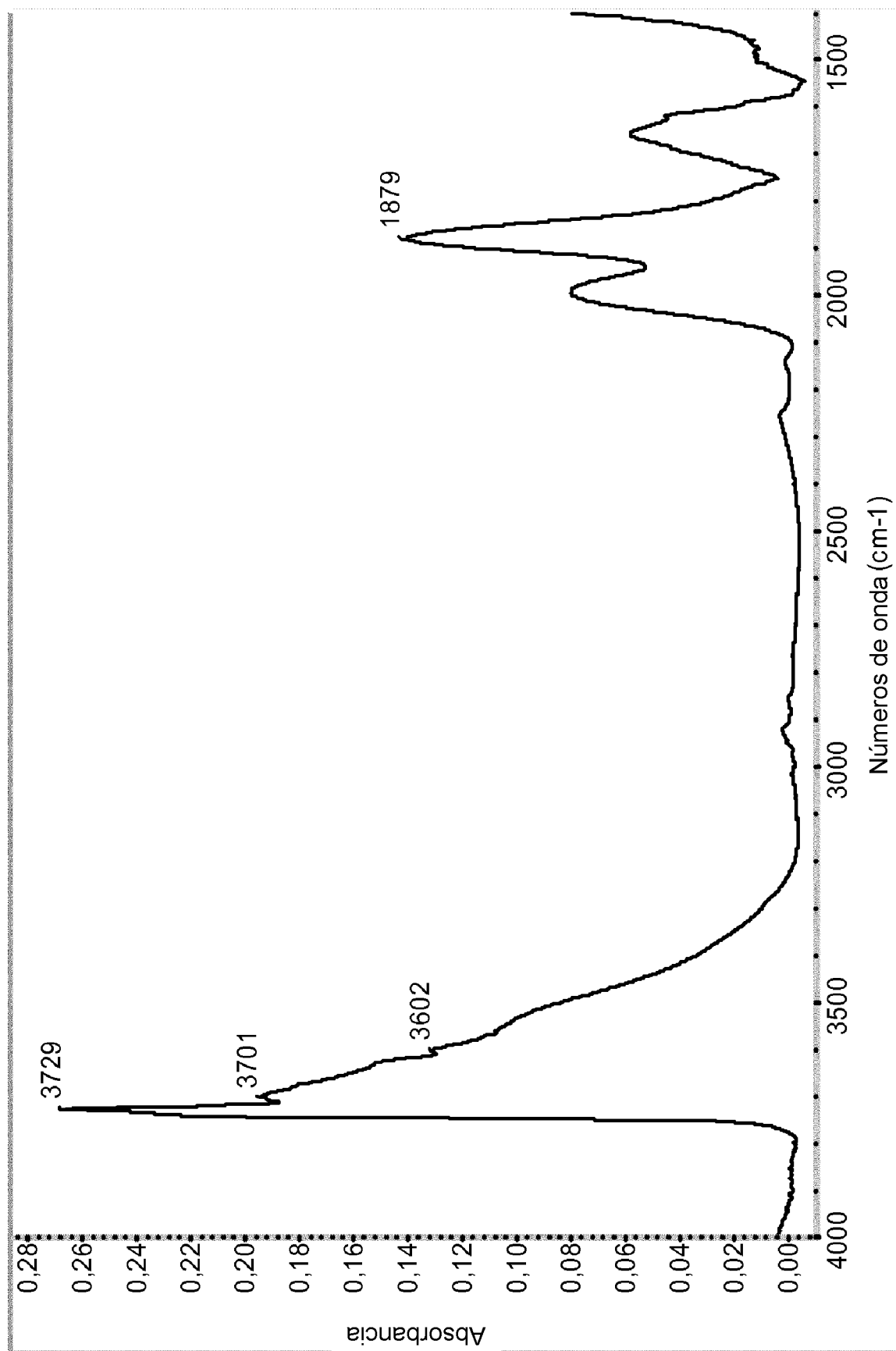


Figura 25

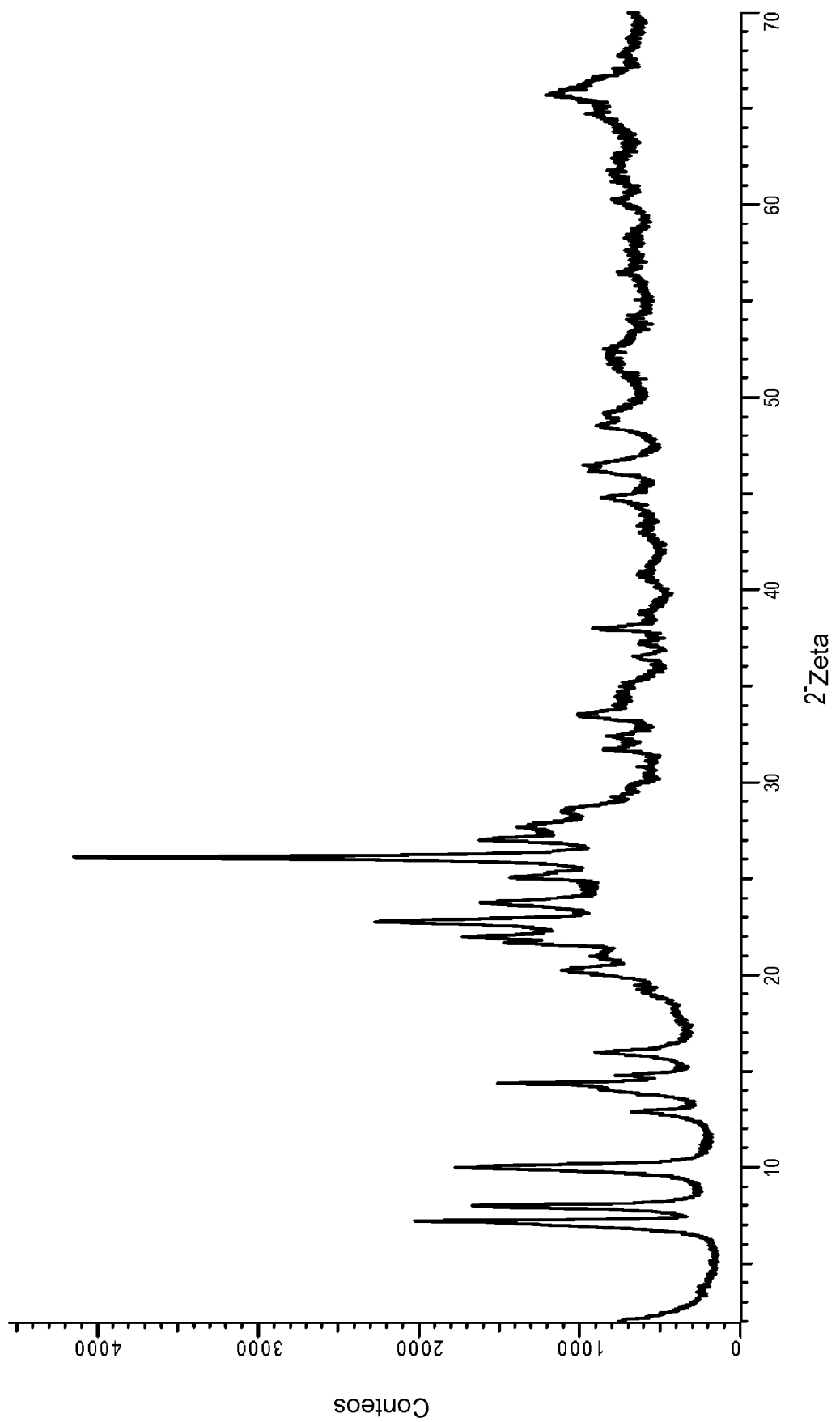


Figura 26

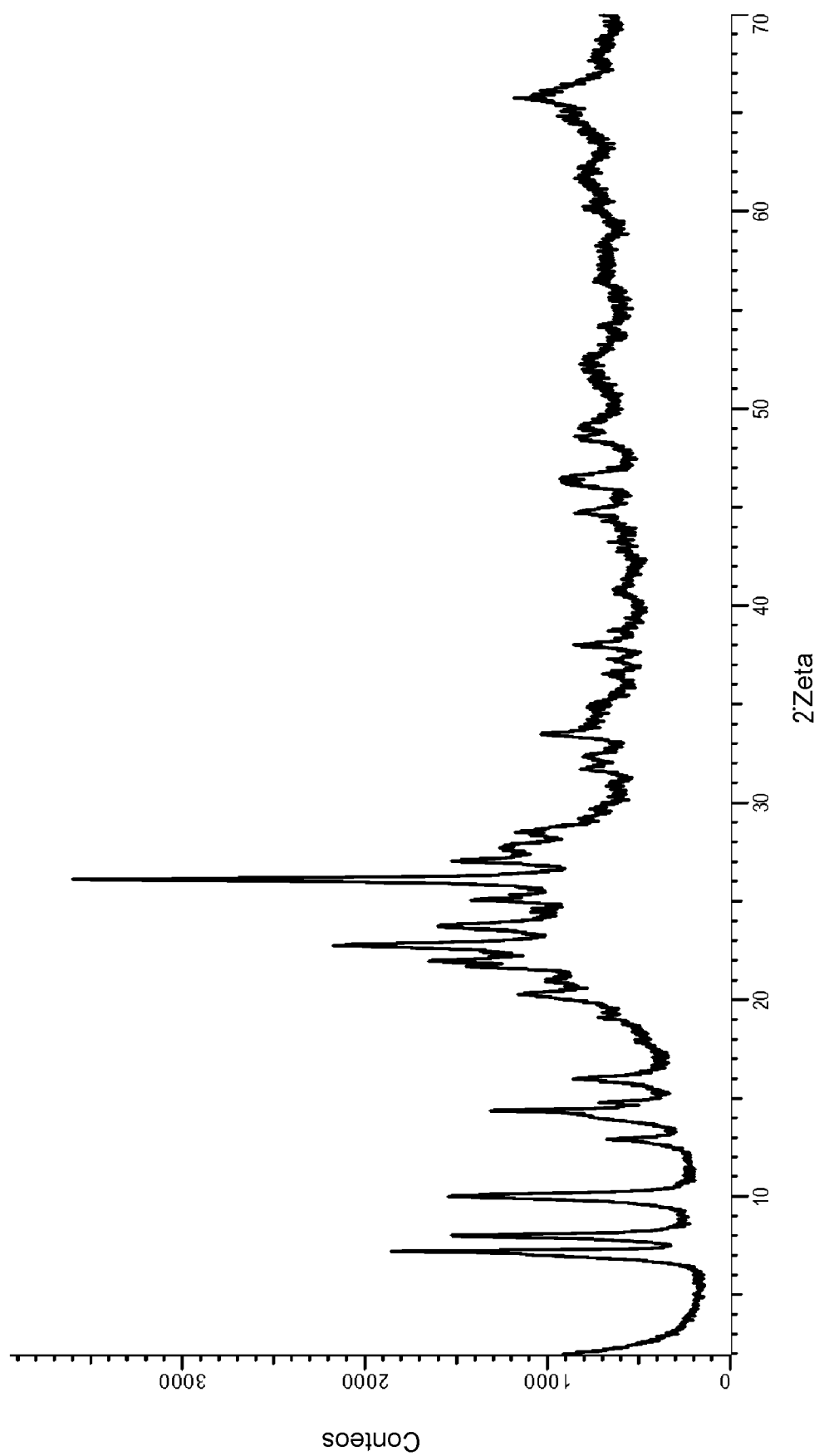


Figura 27

