

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 970 242**

(51) Int. Cl.:

<b>B01J 29/90</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/89</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/06</b>	(2006.01)		
<b>C07D 301/12</b>	(2006.01)		
<b>C07D 303/04</b>	(2006.01)		
<b>B01J 38/48</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 29/70</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)		

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2014 PCT/EP2014/065256**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010994**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2014 E 14741571 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023 EP 3024581**

---

(54) Título: **Regeneración de una zeolita que contiene titanio**

(30) Prioridad:

**24.07.2013 EP 13177916**

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

**27.05.2024**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;  
MÜLLER, ULRICH;  
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;  
SEELIG, BIANCA;  
KAMPE, PHILIP;  
WEBER, MARKUS;  
RESCH, PETER;  
BARTOSCH, CHRISTIAN;  
RIEDEL, DOMINIC;  
URBANCZYK, DANIEL;  
SCHRÖDER, ALEXANDER y  
WEGERLE, ULRIKE**

(74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 970 242 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

Regeneración de una zeolita que contiene titanio

5 La presente invención se refiere a un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso para la preparación de un óxido de olefina y tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo, dicho proceso para la regeneración comprende los pasos definidos en la reivindicación 1 adjunta.

10 En los últimos años, se han desarrollado varias zeolitas que contienen titanio que son útiles para catalizar reacciones orgánicas tales como la conversión de olefinas en epóxidos. Por ejemplo, WO-A 98/55229 y WO-A 2011/064191 describen la producción y además el uso de zeolitas heterogéneas que contienen titanio en la epoxidación.

15 Las zeolitas heterogéneas que contienen titanio son de gran interés industrial y, en este contexto, las consideraciones económicas y ambientales son de gran relevancia. Sería muy preferible una regeneración eficiente de dichas zeolitas para su posterior reutilización en la catálisis de reacciones orgánicas en lugar de su reemplazo con un catalizador nuevo.

20 EP-A 0 934 116 describe un proceso para la regeneración de un catalizador gastado compuesto de silicalita de titanio, resultante de la síntesis de un epóxido por reacción entre una olefina y peróxido de hidrógeno. El tratamiento del catalizador gastado comprende lavar con metanol, seguido de secado en una corriente de gas nitrógeno a 75 °C y seguido adicionalmente del paso de regeneración real, que se calienta a 300 °C durante 7 horas. El metanol, que debe proporcionarse en grandes cantidades y con una pureza suficientemente alta, es un compuesto orgánico valioso y requiere para su reutilización una recuperación costosa y que consume mucho tiempo.

25 EP-A 1 371 414 describe un proceso para la regeneración de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio después de la epoxidación de cumeno, que comprende hacer pasar propeno líquido a través del catalizador gastado a una temperatura no inferior a la reacción máxima de la reacción de epoxidación. El propeno es igualmente un compuesto orgánico valioso, y usarlo en grandes cantidades a escala industrial sería económicamente desfavorable.

30 EP-A 1 221 442 describe la regeneración de un catalizador de zeolita de titanio utilizado en una epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno, el proceso comprende realizar la reacción de epoxidación, en donde la regeneración del catalizador gastado se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno en presencia de la olefina, por lo que la reacción de epoxidación continúa y en donde la regeneración se logra mediante la inversión de la dirección de alimentación del peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno también es un educto valioso y, como tal, difícil de manejar debido a su tendencia a descomponerse espontáneamente.

35 WO-A 2005/000827 describe la regeneración de un catalizador de silicalita de titanio después de un proceso para la epoxidación continua de propeno con peróxido de hidrógeno. El catalizador se regenera periódicamente con un disolvente de metanol a una temperatura de al menos 100 °C. Como se indicó anteriormente, el metanol es un compuesto orgánico valioso que requiere una recuperación costosa y que consume mucho tiempo. Además, después de la regeneración, la epoxidación debe reiniciarse a una temperatura más alta en comparación con el catalizador nuevo en WO-A 2005/000827.

40 WO-A 2007/013739 describe la regeneración de un tamiz molecular que contiene titanio en donde, después de un pretratamiento del catalizador gastado con agua o alcohol, el catalizador pretratado de este modo se pone en contacto con una mezcla que comprende peróxido de hidrógeno, agua y alcohol. Por lo tanto, este proceso incluye dos pasos obligatorios y posteriores en los que el catalizador gastado se pone en contacto con dos soluciones diferentes.

45 US 2003/0187284 A1 describe un método para producir un epóxido en presencia de un catalizador de zeolita y la regeneración del catalizador tratándolo con una solución que comprende un ácido con un valor de pKa inferior a 6.

50 US 2012/142950 A1 describe un proceso continuo para la producción de óxido de propileno que comprende hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en solución metanólica en presencia de un catalizador de silicalita-1 de titanio para obtener óxido de propileno.

55 WO 2011/115234 A1 describe un método para regenerar catalizadores de titaniosilicato.

US 2004/058798 A1 describe un método para la regeneración de catalizadores de óxido de silicona que contienen titanio calentando los catalizadores usados a una temperatura de al menos 400 °C en presencia de una corriente de gas que contiene oxígeno.

60 US 5 916 835 A describe un método para regenerar catalizadores heterogéneos no zeolíticos usados.

Por lo tanto, fue un objeto de la presente invención proporcionar un proceso simple y rentable para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo utilizado en una epoxidación de olefinas. Un objeto adicional de la presente invención fue proporcionar un catalizador regenerado que

comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo que puede reutilizarse fácilmente en la catálisis de la epoxidación de olefinas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso para la preparación de un óxido de olefina que comprende

(i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelto;

(ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de olefina, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo;

dicho proceso para la regeneración que comprende

(a) separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador;

(b) lavar el catalizador obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 75 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C;

(c) opcionalmente secar el catalizador obtenido de (b) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura inferior a 300 °C;

(d) calcinar el catalizador obtenido de (b) o (c) en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura de al menos 300 °C, en donde la zeolita que contiene titanio tiene una estructura de marco MFI o estructura de marco MWW.

Sorprendentemente, de acuerdo con el proceso de regeneración de la presente invención, que comprende lavar el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio con un sistema acuoso líquido, combinado con secado opcional y calcinación adicional, se obtiene un catalizador regenerado que comprende una zeolita que contiene titanio con excelentes propiedades catalíticas que se puede reutilizar fácilmente, por ejemplo, en el proceso para la preparación de un óxido de olefina.

A este respecto, los inventores descubrieron que después de someter el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo a la regeneración de la presente invención, su actividad y selectividad es a largo plazo comparable con la actividad del catalizador fresco respectivo que comprende una zeolita que contiene titanio. Dicho resultado favorable se puede obtener después de realizar solo un ciclo de los pasos de regeneración (a) a (d).

Además, se encontró sorprendentemente que incluso los ciclos repetidos de los pasos (a) a (b) no afectaron la actividad y selectividad del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo de una manera desfavorable. La regeneración de acuerdo con los pasos (a) a (b) de la presente invención ha demostrado ser un proceso suave al que el mismo material catalítico puede someterse repetidamente, ya que no se ha observado ningún efecto de deterioro en la actividad catalítica y, por lo tanto, presumiblemente, en la estructura zeolítica después de varias repeticiones de los pasos (a) a (b).

#### Paso (a)

El primer paso de regeneración (a) requiere separar la mezcla de reacción resultante de la reacción de epoxidación de una olefina del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo.

Esta separación de la mezcla de reacción del catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio se puede lograr de cualquier manera adecuada, tal como bombeo, drenaje, decantación, filtración y similares. Preferentemente, en caso de que la reacción de epoxidación se lleve a cabo en modo discontinuo, se prefiere separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador gastado por filtración. En caso de que la reacción de epoxidación se lleve a cabo en modo continuo, se prefiere separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador agotado deteniendo para someter la mezcla proporcionada en (i) a condiciones de epoxidación de acuerdo con (ii) y someter el catalizador agotado al paso de regeneración (b) una vez que toda la mezcla obtenida de (ii) haya salido del reactor en el que se había llevado a cabo la epoxidación, ya sea en el reactor o en cualquier otro recipiente adecuado después de haber sacado el catalizador agotado del reactor.

Si el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio se retira del reactor siguiendo los pasos (i) y (ii) y se regenera en un recipiente separado, solo se puede realizar una breve interrupción del proceso de producción, ya que el reactor se puede llenar rápidamente con una segunda carga de catalizador que permite que la reacción de epoxidación se reinicie inmediatamente.

#### Paso (b)

Después de la separación en (a), el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio se lava con un sistema acuoso líquido de acuerdo con (b).

El sistema acuoso líquido empleado en (b) contiene al menos 75 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso,

más preferentemente al menos 95 % en peso, más preferentemente al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido. De acuerdo con una realización de la presente invención, el sistema acuoso líquido empleado en (b) es agua, preferentemente agua desionizada.

5 En el presente proceso, las condiciones de temperatura y presión en el paso (b) se eligen de modo que el sistema acuoso se mantenga en un estado líquido de la materia durante al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 %, más preferentemente al menos el 99 % del tiempo de lavado. Preferentemente, el sistema acuoso está en su estado líquido durante el tiempo de lavado.

10 Preferentemente, el lavado en (b) con un sistema acuoso líquido se realiza a una presión en el intervalo de 0,5 a 2 bar, más preferentemente de 0,8 a 1,5 bar, más preferentemente de 1,0 a 1,4 bar. El lavado en (b) con un sistema acuoso líquido se realiza a una temperatura del sistema acuoso líquido en el intervalo de 40 a 90 °C, más preferentemente de 60 a 80 °C. Más preferentemente, el lavado en (b) con un sistema acuoso líquido se realiza a una presión en el intervalo de 15 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C. Más preferentemente, el lavado en (b) con un sistema acuoso líquido se realiza a una presión en el intervalo de 1,0 a 1,4 bar y una temperatura en el intervalo de 60 a 80 °C.

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido a partir de (a) se lava con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C.

25 25 En general, el pH del sistema acuoso líquido de acuerdo con (b) no está sujeto a restricciones específicas. Dependiendo del contenido de agua preferido del sistema acuoso líquido, el valor de pH puede estar en el intervalo de 4 a 10, preferentemente en el intervalo de 5 a 9, más preferentemente en el intervalo de 6 a 8. Preferentemente, el pH está en el intervalo de 6,5 a 7,5, más preferentemente de 6,6 a 7,4, más preferentemente de 6,7 a 7,3, más preferentemente de 6,8 a 7,2. Debe entenderse que el pH se determina utilizando un electrodo de vidrio sensible al pH en el que el sistema acuoso líquido está en una atmósfera inerte que evita, por ejemplo, que el sistema acuoso líquido entre en contacto con el dióxido de carbono atmosférico que, si se absorbe en el sistema acuoso líquido, reduciría el pH.

30 35 No se lleva a cabo ningún tratamiento ácido del catalizador en (b). Por lo tanto, el sistema acuoso líquido comprende menos de 0,1 % en peso de dichos compuestos, preferentemente menos de 0,01 % en peso, preferentemente menos de 0,001 % en peso, más preferentemente menos de 0,0001 % en peso, más preferentemente menos de 0,00001 % en peso y más preferentemente menos de 0,000001 % en peso.

40 40 No se lleva a cabo ningún tratamiento ácido del catalizador en todo el proceso para la regeneración de acuerdo con la presente invención. Por lo tanto, no se emplean compuestos con un valor de pKa de 8 o menos, preferentemente de 6 o menos, en todo el proceso para la regeneración de acuerdo con la presente invención.

45 Preferentemente, el sistema acuoso líquido en (b) comprende menos del 10 % en peso de metanol, más preferentemente menos del 5 % en peso de metanol, más preferentemente menos del 1 % en peso de metanol, preferentemente menos del 0,1 % en peso de metanol, más preferentemente menos del 0,01 % en peso de metanol y más preferentemente menos del 0,001 % en peso de metanol, basado en el peso total del sistema acuoso líquido.

50 50 Sorprendentemente, se descubrió que en estas condiciones del paso (b), el lavado del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio con un sistema acuoso no produce esencialmente ningún cambio en la estructura zeolítica de la zeolita que contiene titanio. Por lo tanto, se encontró que el contacto de acuerdo con (b) no tiene efectos desventajosos sobre la actividad catalítica del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio.

### **Modo continuo**

55 55 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el lavado en (b) se realiza en modo continuo en donde el catalizador se pone en contacto continuamente con una corriente del sistema acuoso líquido que se pasa sobre el catalizador.

60 60 Preferentemente, el lavado en modo continuo se realiza a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) en el intervalo de 1 a 20 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 5 a 15 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 5 a 10 h<sup>-1</sup>. La velocidad espacial horaria en peso en (b) se define por el caudal másico del sistema acuoso líquido dividido por la masa del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio sometida a regeneración.

65 65 De acuerdo con esta realización, es posible llevar a cabo el lavado del catalizador en el reactor en el que se llevó a cabo la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii). En este caso, como se mencionó anteriormente, se prefiere detener para someter la mezcla proporcionada en (i) a condiciones de epoxidación de acuerdo con (ii) y someter el catalizador gastado

al paso de regeneración (b) en modo continuo una vez que toda la mezcla obtenida de (ii) ha salido del reactor en el que se había llevado a cabo la epoxidación en el reactor. También es posible retirar el catalizador gastado, una vez que toda la mezcla obtenida de (ii) ha salido del reactor, del reactor, llenar el catalizador en otro recipiente adecuado en el que se pueda llevar a cabo un lavado continuo y someter el catalizador a un lavado continuo de acuerdo con (b).

5

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido de (a) se lava en modo continuo con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos, y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C, en donde el lavado en modo continuo se lleva a cabo en el reactor de acuerdo con (ii).

10

#### Modo por lotes

15

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el lavado en (b) se realiza en modo discontinuo en donde el catalizador se pone en contacto una o varias veces con una cantidad específica de sistema líquido. Por ejemplo, se prefiere que el lavado en (b) se realice sumergiendo el catalizador en el sistema acuoso líquido. Durante la regeneración, es posible someter la mezcla obtenida en (ii), incluido o excluido el catalizador, a agitación. Es concebible que cuando el lavado en (b) se realiza en modo discontinuo, el sistema acuoso líquido se pueda reemplazar una o más veces.

20

De acuerdo con esta realización, es posible llevar a cabo el lavado del catalizador en el reactor en el que se llevó a cabo la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii). En este caso, como se mencionó anteriormente, se prefiere detener para someter la mezcla proporcionada en (i) a condiciones de epoxidación de acuerdo con (ii) y someter el catalizador gastado al paso de regeneración (b) en modo discontinuo una vez que toda la mezcla obtenida de (ii) haya salido del reactor en el que se había llevado a cabo la epoxidación en el reactor. También es posible retirar el catalizador gastado, una vez que toda la mezcla obtenida de (ii) ha salido del reactor, del reactor, llenar el catalizador en otro recipiente adecuado en el que se pueda llevar a cabo un lavado por lotes y someter el catalizador a un lavado por lotes de acuerdo con (b).

25

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido de (a) se lava en modo discontinuo con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos, y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C, en donde el lavado en modo discontinuo se lleva a cabo fuera del reactor de acuerdo con (ii).

30

Preferentemente, el lavado de acuerdo con (b) se realiza hasta que el contenido de potasio del sistema acuoso líquido después de haberse puesto en contacto con el catalizador sea como máximo 1000 ppm en peso, preferentemente como máximo 250 ppm en peso, más preferentemente como máximo 25 ppm en peso.

35

Preferentemente, el lavado de acuerdo con (b) se realiza hasta que el contenido de potasio del sistema acuoso líquido después de haber sido puesto en contacto con el catalizador en relación con el contenido de potasio del sistema acuoso líquido antes de haber sido puesto en contacto con el catalizador sea como máximo 333: 1, preferiblemente como máximo 100 : 1, más preferiblemente como máximo 10 : 1, más preferiblemente 1,2 : 1.

40

Generalmente, si se usa agua desionizada como sistema acuoso líquido, se prefiere someter el catalizador a lavado de acuerdo con (b) hasta que la conductividad del sistema acuoso líquido después de haber estado en contacto con el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo sea como máximo 500 microSiemens, preferiblemente como máximo 400 microSiemens, más preferiblemente como máximo 300 microSiemens.

#### Paso (c)

45

Después del lavado de acuerdo con (b), el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio obtenida se puede secar opcionalmente en un paso (c) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura inferior a 300 °C.

50

Preferentemente, la temperatura está en el intervalo de 20 a 200 °C, preferentemente de 25 a 100 °C, más preferentemente de 30 a 50 °C.

55

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (c), el secado se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C. Además, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido de (a) se lava con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos, y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del

sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C, y en donde en (c), el catalizador obtenido de (b) se seca en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C.

5 La duración del secado en (c) depende de la cantidad de catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio a secar en la corriente de gas que comprende un gas inerte a temperaturas elevadas. Es concebible que grandes cantidades de catalizador que comprenden una zeolita que contiene titanio requieran un período de tiempo más largo en comparación con una pequeña cantidad de catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio. Se prefiere que el secado en  
10 (c) se realice durante un período de tiempo en el intervalo de 5 a 350 horas, preferentemente de 10 a 250 horas, más preferentemente de 12 a 100 horas.

15 La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de la corriente de gas que comprende un gas inerte en (c) no está sujeta a restricciones específicas y está típicamente en el intervalo de 100 a 2000 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 500 a 1500 h<sup>-1</sup>, más preferiblemente de 500 a 1000 h<sup>-1</sup>. La velocidad espacial horaria en peso en (c) se define por el caudal másico de la corriente de gas que comprende un gas inerte dividido por la masa del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio en el reactor.

20 Preferentemente, al menos el 90 % en volumen, preferentemente al menos el 95 % en volumen, más preferentemente al menos el 99 % en volumen de la corriente de gas que comprende un gas inerte de acuerdo con (c) consiste en al menos un gas inerte. Preferentemente, el al menos un gas inerte se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, helio, argón y una mezcla de dos o más de tres de los mismos. Preferentemente, al menos el 90 % en volumen, preferentemente al menos el 95 % en volumen, más preferentemente al menos el 99 % en volumen, más preferentemente al menos el 99,9 % en volumen de la corriente de gas que comprende un gas inerte de acuerdo con (c) consiste en nitrógeno,  
25 preferentemente de nitrógeno técnico.

30 Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (c), el secado se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C. Además, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido de (a) se lava con un sistema acuoso líquido que contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C, y en donde en (c), el catalizador obtenido de (b) se seca en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura en el intervalo  
35 de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C en donde al menos 99 % en volumen, preferentemente al menos 99,9 % en volumen de la corriente de gas consiste en nitrógeno, preferentemente nitrógeno técnico.

40 Para obtener resultados satisfactorios, es preferible realizar el secado de acuerdo con (c) hasta que el contenido de agua en la corriente de gas que comprende un gas inerte después de haber sido puesto en contacto con el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio sea similar al contenido de agua de la corriente de gas que comprende un gas inerte antes de haber sido puesto en contacto con el catalizador. Preferentemente, el secado en (c) se realiza hasta que el contenido de agua de la corriente de gas que comprende un gas inerte después de haber estado en contacto con el catalizador en relación con el contenido de agua de la corriente de gas que comprende un gas inerte antes de haber estado en contacto con el catalizador sea como máximo 1,10 : 1, preferiblemente como máximo 1,08 : 1, más preferiblemente como máximo 1,05 : 1, más preferiblemente como máximo 1,03 : 1.  
45

50 En la alternativa, el secado en (c) puede realizarse preferentemente hasta que la fracción de volumen de agua en la corriente de gas que comprende un gas inerte después de haberse puesto en contacto con el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio sea como máximo 500 ppmV, preferiblemente como máximo 400 ppmV, preferiblemente como máximo 300 ppmV, más preferiblemente como máximo 250 ppmV con respecto al volumen total de la corriente de gas que comprende un gas inerte.

#### **Paso (d)**

55 De acuerdo con el paso (d), el catalizador obtenido de (b) o (c), preferentemente de (c), se somete a calcinación en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura de al menos 300 °C.

60 Preferentemente, la calcinación de acuerdo con (d) se realiza a una temperatura en el intervalo de 300 a 600 °C, preferentemente de 325 a 575 °C, más preferentemente de 350 a 550 °C, más preferentemente de 375 a 525 °C, más preferentemente de 400 a 500 °C.

65 Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (c), el secado se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C. Además, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido de (a) se lava con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos, y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al

menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferiblemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferiblemente de 60 a 80 °C, en donde en (c), el catalizador obtenido de (b) se seca en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C, y en donde en (d), el catalizador obtenido de (c) se calcina en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura en el intervalo de 375 a 525 °C, preferiblemente de 400 a 500 °C.

Preferentemente, la corriente de gas que comprende oxígeno empleada en (d) tiene un contenido de oxígeno de al menos 1 % en volumen, tal como al menos 5 % en volumen, al menos 10 % en volumen, al menos 15 % en volumen o al menos 20 % en volumen. Más preferentemente, la corriente de gas que comprende oxígeno empleada en (d) tiene un contenido de oxígeno en el intervalo de 1 a 50 % en volumen, más preferentemente de 3 a 40 % en volumen, más preferentemente de 5 a 30 % en volumen. Si la corriente de gas que comprende oxígeno empleada en (d) tiene un contenido de oxígeno de menos de 100 % en volumen, la corriente de gas puede contener uno o más gases adicionales tales como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, vapor de agua o una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferentemente, la corriente de gas que comprende oxígeno empleada para la calcinación del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio en (d) es aire o aire pobre.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (c), el secado se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C. Además, la presente invención se refiere preferentemente al proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), el catalizador obtenido de (a) se lava con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos, y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99% en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferiblemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferiblemente de 60 a 80 °C, en donde en (c), el catalizador obtenido de (b) se seca en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C, y en donde en (d), el catalizador obtenido de (c) se calcina en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura en el intervalo de 375 a 525 °C, preferiblemente de 400 a 500 °C, donde la corriente de gas que comprende oxígeno empleada en (d) contiene oxígeno en el intervalo de 3 a 40 % en volumen, preferentemente de 5 a 50 % en volumen.

Se prefiere que la velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de la corriente de gas que comprende oxígeno en (d) esté en el intervalo de 100 a 2000 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 500 a 1500 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 500 a 1000 h<sup>-1</sup>. La velocidad espacial horaria en peso en (d) se define por el caudal mísico de la corriente de gas que comprende oxígeno dividido por la masa del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio en el reactor

Preferentemente, de acuerdo con (d), el catalizador, obtenido a partir de (c) o (d), preferentemente a partir de (c), se calienta a la temperatura de calcinación a una velocidad en el intervalo de 0,5 a 5 K/min, preferentemente de 1 a 4 K/min, más preferentemente de 2 a 3 K/min.

Preferentemente, la calcinación en (d) se realiza durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 15 horas, más preferentemente de 2 a 10 horas, más preferentemente de 3 a 7 horas.

El secado de acuerdo con (c), así como la calcinación de acuerdo con (d) se pueden llevar a cabo en el reactor de acuerdo con (ii) o fuera del reactor de acuerdo con (ii). Si el lavado de acuerdo con (b) se lleva a cabo en el reactor de acuerdo con (ii), puede ser ventajoso realizar el secado de acuerdo con (c), si se lleva a cabo, también en el reactor de acuerdo con (ii). Con respecto a la calcinación de acuerdo con (d), puede ser ventajoso realizarla en el reactor de acuerdo con (ii) si el lavado de acuerdo con (b) y el secado de acuerdo con (c), si se lleva a cabo, también se realizan en el reactor de acuerdo con (ii), posiblemente dependiendo del material y la disposición del reactor.

De acuerdo con la presente invención, los pasos (b) a (d) se pueden repetir al menos una vez. Por lo tanto, después de la calcinación de acuerdo con (d), el catalizador calcinado se puede someter a (b) nuevamente para otras secuencias de los pasos (b), opcionalmente (c) y (d). En un ciclo dado, las condiciones respectivas de los pasos se pueden cambiar en comparación con otro ciclo. Por lo tanto, por ejemplo, en una secuencia dada (b) a (d), el secado de acuerdo con (c) se lleva a cabo mientras que en otra secuencia (b) a (d), dicho secado de acuerdo con (c) no se lleva a cabo. De acuerdo con la presente invención, la secuencia de los pasos (b) a (d) se puede repetir de 1 a 5 veces, tal como una vez, dos veces, tres veces, cuatro veces, de cinco veces, en las mismas o diferentes condiciones en los respectivos pasos (b) a (d). Debido a las condiciones de regeneración suaves de acuerdo con la presente invención, se descubrió que incluso repetir la secuencia de los pasos (b) a (d) varias veces no tiene un impacto negativo en la estructura zeolítica del catalizador, y dicha repetición puede conducir a una eliminación muy eficaz de potasio del catalizador.

De acuerdo con la presente invención, en el curso de una secuencia (a) a (d), el catalizador gastado se lava con el sistema acuoso líquido de acuerdo con (b), en donde este lavado en el paso (b) es el único tratamiento con un sistema líquido. En comparación con WO-A 2007/013739, no existe tal combinación de un paso de pretratamiento y un tratamiento posterior con otra mezcla líquida. En particular, de acuerdo con el proceso preferido de la presente invención, el sistema acuoso líquido empleado en el paso (b) consiste esencialmente en agua, y en comparación con el proceso de WO-A

2007/013739, el tratamiento de agua como único tratamiento con una mezcla líquida es una regeneración extremadamente más suave que un tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde el lavado de acuerdo 5 con (b) es el único tratamiento con un sistema líquido durante el proceso de regeneración que comprende (a), (b), opcionalmente (c) y (d).

#### Paso (i)

10 De acuerdo con la presente invención, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de regeneración (a) a (d) se obtiene mediante un proceso para la preparación de un óxido de olefina, que comprende:

15 (i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelto;

(ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de olefina, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo.

20 Los disolventes orgánicos que se emplearán en (i) son, en principio, todos los disolventes conocidos para este propósito. Se da preferencia al uso de disolventes orgánicos tales como alcoholes, nitrilos y mezclas de los mismos, opcionalmente también agua. Se prefiere particularmente que el disolvente orgánico se seleccione del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo.

25 Las cantidades de disolvente orgánico utilizadas se pueden variar dentro de amplios límites. Las posibles cantidades de disolvente orgánico utilizadas son de 5 a 25 g de disolvente orgánico por gramo de agente de epoxidación utilizado. Por ejemplo, el disolvente orgánico se usa en una cantidad de 8 a 16 g de disolvente orgánico por gramo de agente de epoxidación usado, o de 10 a 14 g de disolvente orgánico por gramo de agente de epoxidación usado.

30 La olefina empleada en (i) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en etano, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, butadieno, pendenes, piperíleno, hexenos, hexadienos, heptenos, octenos, diisobuteno, trimetilpenteno, nonenos, dodeceno, trideceno, tetradeceno a eicosenos, tripropeno, tetrapropeno, polibutadienos, poliisobutenenos, isoprenos, terpenos, geraniol, linalool, acetato de linalilo, metíleno ciclopropano, ciclopenteno, ciclohexeno, norborneno, ciclohepteno, vinilciclohexano, viniloxirano, vinilciclohexeno, estireno, cicloocteno, ciclooctadieno, vinilnorborneno, indeno, tetrahidroindeno, metilestireno, diclopentadieno, divinilbenceno, ciclododeceno, ciclododecatrieno, estilbeno, difeildbutadieno, vitamina A, betacaroteno, fluoruro de vinilideno, haluros de alilo, cloruro de crotilo, cloruro de metalilo, diclorbuteno, alcohol alílico, alcohol metalílico, butenoles, butenedioles, ciclopentenodioles, pentenoles, octadienoles, tridecenoles, esteroides insaturados, etoxieteno, isoeugenol, anetol, ácidos carbocíclicos insaturados como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido vinilacético, ácidos grasos insaturados como el ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico, grasas y aceites naturales, y mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente 40 que la olefina sea propeno.

50 Se prefiere que el agente de epoxidación empleado en (i) sea peróxido de hidrógeno. Se prefiere además que el peróxido de hidrógeno sea una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, donde la solución comprende preferentemente de 30 a 50 % en peso de peróxido de hidrógeno con respecto a la cantidad total de agua. También es posible que el peróxido de hidrógeno se forme *in situ* en la mezcla de reacción a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador o sistema catalítico adecuado, por ejemplo, en presencia de una zeolita que contiene titanio que contiene adicionalmente uno o más metales nobles, o una zeolita que contiene titanio y un catalizador adicional que contiene uno o más metales nobles, por ejemplo, soportado sobre un soporte adecuado tal como carbón vegetal o un óxido inorgánico adecuado o mezcla de óxidos inorgánicos.

55 Para la preparación del peróxido de hidrógeno empleado en (i) se puede utilizar el proceso de antraquinona. Este proceso se basa en la hidrogenación catalítica de un compuesto de antraquinona para formar el correspondiente compuesto de antrahydroquinona, la posterior reacción de este con oxígeno para formar peróxido de hidrógeno y la posterior extracción del peróxido de hidrógeno formado. El ciclo se completa mediante la rehidrogenación del compuesto de antraquinona que se ha formado nuevamente en la oxidación. Una revisión del proceso de antraquinona se da en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5<sup>a</sup> edición, volumen 13, páginas 447 a 456.

60 Como alternativa, es concebible obtener peróxido de hidrógeno por oxidación anódica de ácido sulfúrico con evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo para producir ácido peroxodisulfúrico. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico forma primero ácido peroxosulfúrico y luego peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, que se recupera así.

En una alternativa adicional, el peróxido de hidrógeno se puede preparar directamente a partir de los elementos hidrógeno y oxígeno.

65 Por lo tanto, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de regeneración (a) a (d) se obtiene preferentemente mediante un proceso para la preparación de óxido de propileno, que

comprende:

(i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, propeno, peróxido de hidrógeno y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo;

5 (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de propileno, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo.

#### 10 La sal de potasio

Con respecto a la naturaleza química de la al menos una sal de potasio, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica.

15 Las sales inorgánicas que comprenden potasio preferidas incluyen, de modo no taxativo, haluros de potasio tales como cloruro de potasio o bromuro de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, hidróxido de potasio, perclorato de potasio, sales de potasio que comprenden fósforo tales como dihidrogenofosfato de potasio o hidrogenofosfato de dipotasio o fosfato de potasio o pirofosfatos de potasio tales como pirofosfato de potasio monobásico o pirofosfato de potasio dibásico o pirofosfato de potasio tribásico o pirofosfato de potasio tetrabásico, o etidronatos de potasio tales como etidronato de potasio monobásico o etidronato de potasio dibásico o etidronato de potasio tribásico o etidronato de potasio tetrabásico, cianato de potasio, óxidos de potasio tales como óxido de potasio ( $K_2O$ ) o superóxido de potasio ( $KO_2$ ) o peróxido de potasio ( $K_2O_2$ ).

20 25 Las sales orgánicas preferidas que comprenden potasio incluyen, pero no se limitan a, carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), hidrogenocarbonato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos saturados alifáticos tales como ácidos monocarboxílicos que tienen preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos que tienen preferiblemente de 2 a 6, más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido artárico, ácidos tricarboxílicos que tienen preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono tales como ácido cítrico o ácido isocítrico o ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, o ácidos tetracarboxílicos. Preferentemente, la sal de potasio orgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de potasio de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos que tienen preferentemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio. Más preferentemente, la sal de potasio orgánica se selecciona del grupo que consiste en formiato de potasio, acetato de potasio, propionato de potasio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio. Más preferentemente, la sal de potasio orgánica se selecciona del grupo que consiste en formiato de potasio, acetato de potasio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.

30 35 40 45 Por lo tanto, la sal que comprende potasio se selecciona preferentemente del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, perclorato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio o hidrogenofosfato de dipotasio o fosfato de potasio o pirofosfatos de potasio tales como pirofosfato de potasio monobásico o pirofosfato de potasio dibásico o pirofosfato de potasio tribásico o pirofosfato de potasio tetrabásico, o etidronatos de potasio tales como etidronato de potasio monobásico o etidronato de potasio dibásico o etidronato de potasio tribásico o etidronato de potasio tetrabásico, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en sales de potasio de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos que tienen preferentemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio, y una combinación de al menos una de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una de al menos una sal de potasio orgánica.

50 55 60 Más preferentemente, la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en dihidrogenofosfato de potasio o hidrogenofosfato de dipotasio o fosfato de potasio, hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, perclorato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en formiato de potasio, acetato de potasio, propionato de potasio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio, y una combinación de al menos una de la al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una de la al menos una sal de potasio orgánica.

Especialmente preferentemente, la sal que comprende potasio de acuerdo con (i) es dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio o formiato de potasio. Por lo tanto, si de acuerdo con (i), se emplea una sola sal de potasio, la sal que comprende potasio es más preferentemente dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio o formiato de potasio. Si de acuerdo con (i) se emplean dos o más sales que comprenden potasio, una sal de potasio es dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio o formiato de potasio.

65 Por lo tanto, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de regeneración (a) a (d) se obtiene preferentemente mediante un proceso para la preparación de óxido de propileno, que comprende:

- (i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, propeno, peróxido de hidrógeno y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde el solvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo y en donde la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno dipotásico, formiato de potasio y una mezcla de dos o más de los mismos;
- 5 (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de propileno, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo.
- 10 De acuerdo con (i), se proporciona una mezcla que comprende la sal que comprende potasio. Con respecto a la concentración de la sal que comprende potasio en la corriente de alimentación líquida, no existen restricciones específicas. Preferentemente, la concentración de la sal que comprende potasio en la mezcla proporcionada en (i) es al menos 10 %, preferentemente en el intervalo de 10 a 100 %, preferentemente de 20 a 100 %, más preferentemente de 30 a 100 %, más preferentemente de 40 a 100 % del límite de solubilidad de la sal que comprende potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i). El término "límite de solubilidad de la al menos una sal de potasio en la corriente de alimentación líquida" como se usa en el contexto de la presente invención se refiere a la concentración de saturación de la sal que comprende potasio en la corriente de alimentación líquida, donde al agregar más de la sal que comprende potasio, la concentración de la sal que comprende potasio como soluto en la mezcla no aumenta y la sal que comprende potasio comenzaría a precipitar. El límite de solubilidad de la sal que comprende potasio en la mezcla dependerá de la composición de la mezcla y las condiciones tales como la temperatura a la cual, y la presión bajo la cual se proporciona la mezcla en (i). Determinar el límite de solubilidad de la sal que comprende potasio en la mezcla es una tarea fácil y directa para el experto en la técnica que conoce dichas condiciones y dicha composición de una mezcla dada. Un procedimiento simple para evaluar si la cantidad de la sal que comprende potasio que se agrega está por encima del límite de solubilidad es pasar la mezcla antes de someterla a las condiciones de epoxidación en (ii) a través de un filtro y medir la caída de presión a través del filtro. Si la caída de presión a través del filtro aumenta con el tiempo en la corriente y la sal que contiene potasio se encuentra en el filtro cuando se desconecta, la cantidad de sal que contiene potasio que se agrega ya está por encima del límite de solubilidad.
- 15
- 20
- 25
- 30 Preferiblemente en (i), la proporción molar de potasio comprendido en la sal que comprende potasio con respecto al agente de epoxidación, preferiblemente peróxido de hidrógeno, comprendido en la mezcla está en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}:1$  a  $1500 \times 10^{-6}:1$ , preferiblemente de  $20 \times 10^{-6}:1$  a  $1300 \times 10^{-6}:1$ , más preferiblemente de  $30 \times 10^{-6}:1$  a  $1000 \times 10^{-6}:1$ . La cantidad molar del potasio comprendido en la sal que comprende potasio se refiere a la cantidad molar total de potasio comprendido en todas las sales que comprenden potasio empleadas en (i), si se emplean dos o más sales que comprenden potasio.
- 35 Más preferentemente en (i), la proporción molar de potasio con respecto al agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno, en la mezcla está en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}:1$  a  $1500 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $20 \times 10^{-6}:1$  a  $1300 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}:1$  a  $1000 \times 10^{-6}:1$ .
- 40 Por lo tanto, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de regeneración (a) a (d) se obtiene preferentemente mediante un proceso para la preparación de óxido de propileno, que comprende:
- 45 (i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, propeno, peróxido de hidrógeno y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde el solvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo y, en donde la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno dipotásico, formiato de potasio y una mezcla de dos o más de los mismos;
- 50 (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de propileno, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo,
- 55 en donde la mezcla de acuerdo con (i) contiene la sal que comprende potasio con una proporción molar de potasio comprendida en la sal que comprende potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}:1$  a  $1500 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $20 \times 10^{-6}:1$  a  $1300 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}:1$  a  $1000 \times 10^{-6}:1$ . Preferentemente, el proceso para la preparación de un óxido de olefina de acuerdo con la presente invención es un proceso continuo. Por lo tanto, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de regeneración (a) a (d) se obtiene preferentemente mediante un proceso para la preparación de óxido de propileno, que comprende:
- 60 (i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende un disolvente orgánico, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta;
- (ii) hacer pasar la corriente de alimentación proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo, y someter la corriente de alimentación a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una mezcla de reacción que comprende el disolvente orgánico y el óxido de olefina, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo.
- 65 Más preferentemente, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de regeneración (a) a (d) se obtiene preferentemente mediante un proceso para la preparación de óxido de propileno, que

comprende:

- (i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende un disolvente orgánico, propeno, peróxido de hidrógeno y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo y, en donde la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno dipotásico, formiato de potasio y una mezcla de dos o más de los mismos;
- 5 (ii) hacer pasar la corriente de alimentación proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo, y someter la corriente de alimentación a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de propileno, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo,
- 10 en donde la mezcla de acuerdo con (i) contiene la sal que comprende potasio con una proporción molar de potasio comprendida en la sal que comprende potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}:1$  a  $1500 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $20 \times 10^{-6}:1$  a  $1300 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}:1$  a  $1000 \times 10^{-6}:1$ .
- 15

Preferentemente, la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está libre de dihidrógeno fosfato de amonio. Más preferentemente, la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), está libre de fosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio y dihidrogenofosfato de amonio. Más 20 preferentemente, la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está libre de carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de amonio, fosfato de amonio, hidrogenopirofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio y acetato de amonio. Más preferentemente, la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), está 25 libre de una sal de amonio. El término "libre de" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una concentración de un compuesto respectivo de como máximo 2 ppm en peso, preferentemente como máximo 1 ppm en peso, basado en el peso total de la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida.

Preferentemente, la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), contiene sodio en una proporción molar de sodio con respecto al agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno en el 30 intervalo de  $1 \times 10^{-6}:1$  a  $250 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $5 \times 10^{-6}:1$  a  $50 \times 10^{-6}:1$ . Preferentemente, la mezcla, preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), no comprende dihidrogenofosfato de sodio disuelto ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), más preferentemente ni dihidrogenofosfato de sodio disuelto ni hidrogenofosfato de disodio disuelto ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), más preferentemente ni dihidrogenofosfato de sodio disuelto ni hidrogenofosfato de disodio disuelto ni fosfato de sodio disuelto ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

### Corriente de alimentación líquida

En general, la corriente de alimentación líquida se puede proporcionar en (i) de acuerdo con cualquier método concebible. Preferentemente, la corriente de alimentación líquida se proporciona en (i) combinando al menos cuatro corrientes individuales donde una primera corriente comprende el agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno, una segunda corriente comprende la olefina, preferentemente propeno y opcionalmente propano, una tercera corriente comprende el disolvente orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo, y opcionalmente agua, y una cuarta corriente comprende la sal que comprende potasio.

45 Estos al menos cuatro flujos individuales se pueden combinar en cada orden adecuado. Preferentemente, la corriente que comprende la sal que comprende potasio se combina con la corriente que comprende el agente de epoxidación, y la corriente combinada resultante se combina con una corriente que resulta de combinar la corriente que comprende el disolvente orgánico y la corriente que comprende la olefina. La corriente así obtenida es la corriente líquida proporcionada en (i).

50 Preferentemente, la corriente que comprende propeno comprende adicionalmente propano en donde 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 99,9 % en peso de la corriente consiste en propeno y propano. Preferentemente, la proporción en peso de propeno con respecto al propano en la corriente es de al menos 7:3. Por ejemplo, se puede emplear propeno disponible comercialmente que puede ser un propeno de calidad polimérica o un propeno de calidad química. Típicamente, el propeno de calidad polimérica tiene un contenido de propeno en el intervalo de 99 a 99,8 % en peso y un contenido de propano en el intervalo de 0,2 a 1 % en peso. El propeno de grado químico típicamente tiene un contenido de propeno en el intervalo de 92 a 98 % en peso y un contenido de propano en el intervalo de 2 a 8 % en peso. Preferentemente, se emplea una corriente que tiene un contenido de propeno en el intervalo de 99 a 99,8 % en peso y un contenido de propano en el intervalo de 0,2 a 1 % en peso.

65 Preferentemente, la corriente que comprende olefina, preferentemente propeno y opcionalmente propano está libre de cationes de potasio ( $\text{K}^+$ ) y libre de fósforo (P) en forma de aniones de al menos un oxiácido de fósforo. El término "libre de cationes de potasio ( $\text{K}^+$ )" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una corriente que comprende olefina, que contiene cationes de potasio ( $\text{K}^+$ ) en una cantidad de menos de 1 ppm en peso, preferentemente menos de 0,1 ppm en peso, basado en el peso total de la corriente. El término "libre de fósforo (P) en forma de aniones

de al menos un oxiácido de fósforo" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una corriente que comprende la olefina, que contiene fósforo (P) en forma de aniones de al menos un oxiácido de fósforo en una cantidad de menos de 1 ppm en peso, preferentemente menos de 0,1 ppm en peso, basado en el peso total de la corriente.

- 5 La corriente que comprende peróxido de hidrógeno se puede preparar de acuerdo con todos los métodos concebibles. Es conceivable obtener la corriente que comprende peróxido de hidrógeno convirtiendo ácido sulfúrico en ácido peroxydisulfúrico por oxidación anódica con desprendimiento simultáneo de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxydisulfúrico luego conduce a través del ácido peroxymonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico que, por lo tanto, se obtiene de nuevo. También es conceivable la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los 10 elementos. Dependiendo del método de preparación específico, la corriente que comprende peróxido de hidrógeno puede ser, por ejemplo, una corriente de peróxido de hidrógeno acuosa o acuosa/metanólica, preferentemente una corriente de peróxido de hidrógeno acuosa. En caso de que se emplee una alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno, el contenido de la corriente con respecto al peróxido de hidrógeno está generalmente en el intervalo de 3 a 85 % en peso, preferentemente de 25 a 75 % en peso, más preferentemente de 30 a 50 % en peso, tal como de 30 a 40 % en peso o de 15 35 a 45 % en peso de 40 a 50 % en peso. Preferentemente, al menos el 25 % en peso, más preferentemente al menos el 30 % en peso, más preferentemente al menos el 35 % en peso de la corriente que comprende peróxido de hidrógeno consiste en agua y peróxido de hidrógeno. Los intervalos preferidos son de 30 a 80 % en peso o de 35 a 75 % en peso o de 40 a 70 % en peso.
- 20 Se prefiere emplear una corriente que comprende peróxido de hidrógeno que se obtiene como solución de peróxido de hidrógeno en bruto mediante la extracción de una mezcla que resulta de un proceso conocido como proceso de antraquinona por medio del cual se produce prácticamente toda la producción mundial de peróxido de hidrógeno (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>a</sup> edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466), en donde 25 se usa una solución de una antraquinona que contiene un grupo alquilo que tiene preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferentemente al menos 5 átomos de carbono, tal como 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono y donde el disolvente usado generalmente consiste en una mezcla de dos disolventes diferentes. Esta solución de la antraquinona generalmente se conoce como la solución de trabajo. En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado en el curso del proceso de antraquinona generalmente se separa por extracción de la solución de trabajo respectiva 30 después de un ciclo de hidrogenación/reoxidación. Dicha extracción se puede realizar preferentemente con agua esencialmente pura, y se obtiene la solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno. Si bien generalmente es posible purificar adicionalmente la solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno así obtenida por destilación, se prefiere, de acuerdo con la presente invención, usar dicha solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno que no se ha sometido a purificación por destilación. Además, generalmente es posible someter la solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno 35 a una etapa de extracción adicional en donde se utiliza un agente de extracción adecuado, preferentemente un disolvente orgánico. Más preferentemente, el disolvente orgánico utilizado para esta etapa de extracción adicional es el mismo disolvente que se utiliza en el proceso de antraquinona. Preferentemente, la extracción se realiza utilizando solo uno de los disolventes en la solución de trabajo y, lo más preferentemente, utilizando solo el disolvente más no polar de la solución de trabajo. En caso de que la solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno se someta a dicha etapa de extracción adicional, se obtiene una denominada solución bruta de peróxido de hidrógeno lavado. De acuerdo con una realización 40 preferida de la presente invención, la solución de peróxido de hidrógeno lavada bruta se utiliza como alimentación de peróxido de hidrógeno. La producción de una solución cruda se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 1 122 249 A1. En cuanto al término "agua esencialmente pura", se hace referencia al párrafo 10, página 3 de EP 1 122 249 A1 que se incorpora por referencia.
- 45 Con el fin de proporcionar una estabilidad suficiente del peróxido de hidrógeno durante la extracción con agua, preferentemente agua esencialmente pura, generalmente se agregan agentes estabilizantes adecuados al agua, preferentemente el agua esencialmente pura utilizada. En particular, se deben mencionar ácidos inorgánicos fuertes y/o agentes quelantes. De acuerdo con los procesos de extracción preferidos, se agregan pequeñas cantidades de nitratos y/o fosfatos y pirofosfatos, respectivamente, como agentes estabilizantes, ya sea como ácidos o como sales de sodio. 50 Estos agentes estabilizantes generalmente se agregan en cantidades de modo que la solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno contenga de 50 a 400 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 700 ppm en peso de fósforo calculado como fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y de 50 a 400 ppm en peso de aniones nitrato, en cada caso calculado con respecto al peróxido de hidrógeno contenido en la solución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, de 55 50 a 200 ppm en peso o de 50 a 100 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 500 ppm en peso o de 100 a 300 ppm en peso de fósforo, y de 50 a 200 ppm en peso o de 50 a 100 ppm en peso de nitrato. Además, es conceivable que se utilicen otros agentes estabilizantes tales como estannitos como el estannito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ ) y/o ácidos fosfónicos orgánicos, en particular ácidos difosfónicos orgánicos como el ácido etidrónico. Preferentemente, la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno comprende sodio con una proporción molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}:1$  a  $250 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $5 \times 10^{-6}:1$  a  $50 \times 10^{-6}:1$ .
- 60 En general, la proporción molar de agua con respecto al disolvente orgánico en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) no está sujeta a ninguna restricción específica. Preferentemente, en particular en caso de que el disolvente orgánico sea acetonitrilo, la relación molar de agua con respecto al disolvente orgánico es como máximo 1:4, más preferentemente en el intervalo de 1:50 a 1:4, preferentemente de 1:15 a 1:4, más preferentemente de 1:10 a 1:4, 65 más preferentemente de 1:5 a 1:4.
- Por lo tanto, el catalizador gastado que comprende una zeolita que contiene titanio que se someterá a los pasos de

regeneración (a) a (d) se obtiene preferentemente mediante un proceso para la preparación de óxido de propileno, que comprende:

- (i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende un disolvente orgánico, propeno, opcionalmente propano, peróxido de hidrógeno, agua y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol y acetonitrilo y, en donde la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno dipotásico, formiato de potasio y una mezcla de dos o más de los mismos;
  - (ii) hacer pasar la corriente de alimentación proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo, y someter la corriente de alimentación a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico óxido de propileno, agua, opcionalmente propeno, opcionalmente propano, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo, en donde la mezcla de acuerdo con (i) contiene la sal que comprende potasio con una proporción molar de potasio comprendido en la sal que comprende potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}:1$  a  $1500 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $20 \times 10^{-6}:1$  a  $1300 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}:1$  a  $1000 \times 10^{-6}:1$ .
- En caso de que se use acetonitrilo como disolvente, la mezcla proporcionada en (i), preferentemente la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), preferentemente comprende
- el acetonitrilo en una cantidad de 60 a 75 % en peso, preferentemente de 60 a 65 % en peso, basado en el peso total de la corriente de alimentación líquida;
  - el peróxido de hidrógeno en una cantidad de 6 a 10 % en peso, preferentemente de 7 a 9 % en peso, basado en el peso total de la corriente de alimentación líquida;
  - el agua en una proporción molar de agua con respecto al acetonitrilo de como máximo 1:4, preferentemente en el intervalo de 1:50 a 1:4, preferentemente de 1:15 a 1:4, más preferentemente de 1:10 a 1:4,2;
  - el propeno con una proporción molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida en el intervalo de 1:1 a 1,5:1, preferentemente de 1,1:1 a 1,4:1; y
  - opcionalmente, el propano con una proporción molar de propano con respecto a la suma de propeno y propano en el intervalo de 0,0001:1 a 0,15:1, preferentemente de 0,001:1 a 0,05:1;
- en donde al menos 95 % en peso, preferentemente de 95 a 100 % en peso, más preferentemente de 98 a 100 % en peso de la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, acetonitrilo, agua, la sal que comprende potasio y opcionalmente propano.

#### Paso (ii)

La mezcla proporcionada en (i) se somete en (ii) en un reactor adecuado a condiciones de epoxidación adecuadas en presencia del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo.

#### El catalizador comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo

En cuanto a los códigos de tres letras y sus definiciones, se hace referencia al "Atlas of Zeolite Framework Types", 5<sup>a</sup> edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001)."

La zeolita que contiene titanio tiene una estructura de marco MFI o una estructura de marco MWW. Más preferentemente, la zeolita que contiene titanio es una zeolita conocida como "TS-1" (silicalita de titanio-1) o TiMWW.

Preferiblemente, en particular en caso de que la zeolita que contiene titanio sea TiMWW, la zeolita que contiene titanio comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, En, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, preferiblemente del grupo que consiste en B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, En, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, más preferiblemente del grupo que consiste en Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, En, Sn, Pb, Pd, Pt, Au. Más preferentemente, la zeolita que contiene titanio comprende Zn adicional.

El término "zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW" como se usa en el contexto de la presente invención, también denominado "TiMWW", se refiere a una zeolita de estructura de marco MWW que contiene titanio como elemento de sustitución isomorfo en el marco zeolítico. Preferiblemente, el marco zeolítico está esencialmente libre de aluminio y consiste esencialmente en silicio, titanio y oxígeno. Preferiblemente, al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,5 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso del marco zeolítico consiste en silicio, titanio y oxígeno. Opcionalmente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW puede comprender titanio extra-marco que debe entenderse como todas las especies de titanio que no forman parte del marco zeolítico MWW. La preparación de catalizadores TiMWW se describe, por ejemplo, en US 2007043226 A1, en particular en los Ejemplos 3 y 5 de US 2007043226 A1.

El contenido de titanio de la zeolita de titanio de estructura de armazón tipo MWW no está sujeto a ninguna restricción específica. Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 4 % en peso, más preferentemente de 0,5 a 3 % en peso, más preferentemente de 1 a 2 % en

peso, basado en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene titanio, calculado como titanio elemental, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 2 % en peso, de silicio, basado en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW.

Además del titanio, la zeolita de titanio de estructura estructural tipo MWW puede comprender al menos un elemento adicional distinto de titanio, silicio y oxígeno. En general, es concebible que este al menos un elemento adicional sea un elemento de sustitución isomorfo que sea parte de la estructura de marco zeolítico MWW. Preferentemente, este al menos un elemento adicional no es un elemento de sustitución isomorfo. Dicho elemento adicional que no es un elemento de sustitución isomorfo se puede aplicar a la zeolita mediante, por ejemplo, un proceso de pulverización, un proceso de impregnación húmeda tal como un proceso de humedad incipiente, o cualquier otro proceso adecuado. Preferentemente, el al menos un elemento adicional se selecciona del grupo que consiste en Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una combinación de dos o más, preferentemente del grupo que consiste en Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, 15 W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, y una combinación de dos o más. Más preferentemente, la zeolita de titanio de estructura estructural tipo MWW contiene zinc como elemento adicional además de titanio, silicio y oxígeno. Más preferentemente, la zeolita de titanio de estructura estructural tipo MWW contiene zinc como único elemento adicional además de titanio, silicio y oxígeno. Más preferentemente, la zeolita de titanio de estructura estructural tipo MWW contiene zinc como único elemento adicional además de titanio, silicio y oxígeno, donde al menos el 99 % en peso, más 20 preferentemente al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 % en peso de la estructura estructural zeolítica consiste en silicio, titanio y oxígeno. Más preferentemente, en caso de que la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW contenga zinc como único elemento adicional, al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,5 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW consiste en zinc, titanio, silicio y oxígeno; esta zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW que contiene zinc como 25 único elemento adicional también se denomina "ZnTiMWW".

#### Catalizador ZnTiMWW

El contenido de zinc de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW no está sujeto a ninguna restricción 30 específica. Preferentemente, la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida en el catalizador en (ii) contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 4 % en peso, más preferentemente de 0,5 a 3 % en peso, más preferentemente de 1 a 2 % en peso, basado en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW comprendida 35 en el catalizador en (ii) contiene zinc, calculado como zinc elemental, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 2 % en peso, basado en el peso total de la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW.

El catalizador de acuerdo con (ii), que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, puede consistir 40 en la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, preferiblemente consiste en TiMWW o ZnTiMWW como se describe. En tales casos, el catalizador puede ser la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW en forma de polvo zeolítico que se puede moldear, por ejemplo, como gránulos, una microesfera tal como una microesfera obtenida por secado por pulverización o por granulación por pulverización, un cuerpo conformado que tiene, por ejemplo, la forma de un gránulo, un comprimido, un cilindro, una rueda, una estrella, una esfera, etc.

45 Preferentemente, el catalizador de acuerdo con (ii), que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, preferentemente el TiMWW o el ZnTiMWW, se prepara como una moldura que comprende la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW, preferentemente el TiMWW o el ZnTiMWW, mezclando adecuadamente la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MWW con al menos un aglutinante y/o con al menos un precursor de aglutinante, y opcionalmente al menos un agente formador de poros y/o al menos un agente plastificante. Las molduras pueden estar conformadas 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. Los ejemplos de dichos aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr y Mg, prefiriéndose SiO<sub>2</sub>. Los agentes formadores 50 de poros tales como los agentes formadores de mesoporos incluyen compuestos de vinilo poliméricos, tales como poli(óxidos de alqueno) como poli(óxidos de etileno), poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres. Los agentes de empastado incluyen polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como carbohidratos como celulosa, derivados de celulosa, tales como metilcelulosa, y almidón, tal como almidón de patata, yeso para papel pintado, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polisobuteno o politetrahidrofurano. Se 55 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, el catalizador de acuerdo con (ii), se emplea como una pieza moldeada que tiene la forma de un extruido, preferentemente un extruido que tiene una longitud preferentemente de 1 a 10 mm, más preferentemente de 1 a 7 mm, más preferentemente de 1 a 5 mm, y un diámetro preferentemente de 0,1 a 5 mm, más preferentemente de 0,2 a 4 mm, más preferentemente de 0,5 a 2 mm. En particular, en lo que respecta al catalizador preferido de acuerdo con (ii) que comprende el ZnTiMWW, se prefiere emplear este catalizador en forma de un micropolvo 60 o en forma de una moldura, en donde la moldura contiene preferiblemente dicho micropolvo.

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

- 5     1. Un micropolvo, cuyas partículas 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 que comprende, basado en el peso del micropolvo, al menos 95 % en peso de un material zeolítico libre de aluminio microporoso de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Se entiende que el valor de Dv10 se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,1 de la presente invención.
- 10    2. El micropolvo de la realización 1, que tiene un valor Dv10 en el intervalo de 2 a 5,5 micrómetros, preferentemente de 3 a 5,5 micrómetros.
- 15    3. El micropolvo de la realización 1 o 2, que tiene un valor Dv50 en el intervalo de 7 a 25 micrómetros y opcionalmente un valor Dv90 en el intervalo de 26 a 85 micrómetros. Se entiende que los valores de Dv50 y Dv90 se determinan de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,1 de la presente invención.
- 20    4. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde los mesoporos tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferentemente de 15 a 40 nm, más preferentemente de 20 a 30 nm, según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.
- 25    5. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro de poro promedio (4V/A) en el intervalo de más de 50 nm, dichos macroporos tienen preferentemente un diámetro de poro promedio en el intervalo de 0,05 a 3 micrómetros, según lo determinado por porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.
- 30    6. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde los microporos del ZnTiMWW 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.
- 35    7. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende, en función del peso del micropolvo, al menos 99% en peso, preferentemente al menos 99,7 % en peso del ZnTiMWW.
- 40    8. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,9 % en peso, calculado como Zn y basado en el peso del ZnTiMWW.
- 45    9. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el ZnTiMWW contiene titanio en una cantidad de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,8 % en peso, calculado como Ti y basado en el peso del ZnTiMWW.
- 50    10. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, que tiene una cristalinidad, según se determina mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), de al menos (80 +/- 10) %, preferentemente de al menos (85 +/- 10) %. Se entiende que la cristalinidad se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,7 de la presente invención.
- 55    11. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, que comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0,001 % en peso, 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.
- 60    12. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, que comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.1 % en peso, preferentemente menos de 0.01% en peso de boro.
- 65    13. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, que tiene una densidad aparente en el intervalo de 80 a 100 g/ml.
- 70    14. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que es un polvo de pulverización, preferentemente obtenible u obtenido mediante secado por pulverización.

Además, dicho catalizador utilizado de acuerdo con el paso (ii) de la presente invención en forma de una moldura, que comprende el ZnTiMWW, se caracteriza preferentemente por las siguientes características y realizaciones, incluidas las combinaciones de realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:

- 50    1. Una moldura, que comprende un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), dicha moldura comprende preferiblemente un micropolvo que comprende, basado 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), dicha moldura comprende más preferiblemente el micropolvo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de micropolvo 1 a 14 como se describió anteriormente, la moldura comprende preferiblemente además al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
- 55    2. El molde de la realización 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.
- 60    3. El molde de la realización 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) %. Se entiende que la cristalinidad se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,7 de la presente invención.
- 65    4. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, que comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo de 70 a 80 % en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad de 30 a 20 % en peso, el micropolvo junto con el aglutinante de sílice constituye al menos 99 % en peso del moldeado, en donde el moldeado 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  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. Se entiende que la concentración de los grupos silanol se determina de

- acuerdo con el Ejemplo de referencia 5.2 de la presente invención.
5. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que es una hebra que tiene una sección transversal circular y un diámetro en el intervalo de 1,5 a 1,7 mm y que tiene una resistencia al aplastamiento de al menos 5 N, preferentemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferentemente en el intervalo de 12 a 20 N, la resistencia al aplastamiento se determina mediante la máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método como se describe en el Ejemplo de referencia 5,3 de la presente invención.
6. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN de dicho moldeado comprende seis picos en la siguiente posición
- 10 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,
- 15 siendo x en cualquiera de los picos 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5, en donde Q que se define como  $Q = 100 * \{ [a_1+a_2] / [a_4+a_5+a_6] \} / a_3$  es como máximo 2,5, preferiblemente como máximo 1,6, preferiblemente como máximo 1,4, donde  $[a_1+a_2]$  es la suma de las áreas de los picos de los picos 1 y 2, y  $[a_4+a_5+a_6]$  es la suma de las áreas de los picos de los picos 4, 5 y 6, y  $a_3$  es el área del pico del pico 3. Se entiende que estas características de  $^{29}\text{Si}$ -RMN se determinan de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,4 de la presente invención.
- 20 7. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8 % en peso, preferentemente de 4 a 7 % en peso. Se entiende que la absorción de agua se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,5 de la presente invención.
8. La moldura de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, donde el espectro infrarrojo de dicha moldura comprende una banda en la región de (3700 - 3750) +/- 20  $\text{cm}^{-1}$  y una banda en la región de (3670 - 3690) +/- 20  $\text{cm}^{-1}$ , donde la proporción de intensidad de la banda en la región de (3700 - 3750) +/- 20  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a la banda en la región de (3670 - 3690) +/- 20  $\text{cm}^{-1}$  es como máximo 1,5, preferentemente como máximo 1,4. Se entiende que estas características de IR se determinan de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5,6 de la presente invención.
- 30 9. Además, un proceso preferido para la preparación de dicho catalizador de acuerdo con (ii) en forma de micropollo y/o moldeo, que comprende el ZnTiMWW, se caracteriza por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:
1. Un proceso que comprende
- 35 (a) proporcionar una suspensión que contiene un material zeolítico libre de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW);  
 (b) someter la suspensión proporcionada en (a) a secado por pulverización para obtener un micropollo;  
 (c) calcinar opcionalmente el micropollo obtenido en (b), en donde el micropollo obtenido en (b) o (c), preferiblemente en (c), es preferiblemente el micropollo de acuerdo con cualquiera de dichas realizaciones de micropollo 1 a 14 como se describió anteriormente.
- 40 2. El proceso de la realización 1, en donde la suspensión proporcionada en (a) tiene un contenido sólido en el intervalo de 5 a 25 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso, siendo la suspensión preferentemente una suspensión acuosa.
3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde el ZnTiMWW de acuerdo con (a) contiene zinc en una cantidad de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,9 % en peso, calculado como Zn, y titanio en una cantidad de 1,0 a 2,0 % en peso, preferentemente de 1,2 a 1,8 % en peso, calculado como Ti y basado en el peso del ZnTiMWW.
- 45 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en (b), 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 componentes, dicha boquilla tiene un diámetro en el intervalo de 3,5 a 4,5 mm.
5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (b), se usa un aparato de pulverización, preferentemente una torre de pulverización, para secar por pulverización la suspensión, donde dicho aparato funciona 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, donde dicho gas de boquilla es preferentemente un gas inerte, más preferentemente nitrógeno técnico, y dicho gas de secado es preferentemente un gas inerte, más preferentemente nitrógeno técnico.
- 55 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en (c), el micropollo se calcina a una temperatura en el intervalo de 600 a 700 °C durante una duración en el intervalo de 0,5 a 6 h.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende, además
- 60 (d) dar forma al micropollo obtenido en (b) o (c) para obtener una moldura;  
 (e) opcionalmente secar y/o calcinar la moldura obtenida en (d).
8. El proceso de la realización 7, en donde la conformación de acuerdo con (d) comprende
- 65 (aa) mezclar el micropollo con un aglutinante o un precursor de aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice o un precursor de aglutinante de sílice, en donde la proporción en peso del ZnTiMWW contenido en el micropollo con respecto a la sílice contenida en o resultante del aglutinante de sílice está en el intervalo de 3:7 a 1:4, para obtener una

- mezcla;
- (bb) conformar la mezcla obtenida en (aa) para obtener la moldura, dicha conformación comprende preferentemente someter la mezcla obtenida en (aa) a extrusión a partir de la cual se obtienen preferentemente hebras que tienen un diámetro preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 mm, más preferentemente de 1,5 a 1,7 mm.
- 5 9. El proceso de la realización 8, en donde en (aa), se agrega un carbohidrato y/o agua como agente de empastado.
- 10 10. El proceso de la realización 8 o 9, en donde la mezcla en (aa) se lleva a cabo durante una duración en el intervalo de 15 a 60 min, preferentemente de 30 a 55 min, más preferentemente de 40 a 50 min.
- 10 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 10, en donde en (d), no se agrega ningún agente formador de mesoporos seleccionado del grupo que consiste en óxidos de polialquíleno tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.
- 15 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 11, en donde en (e), el moldeado se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C durante una duración en el intervalo de 10 a 20 h y se calcina a una temperatura en el intervalo de 500 a 600 °C durante una duración en el intervalo de 0,5 a 2 h.
- 15 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 12, que comprende, además
- 15 (f) someter la moldura obtenida en (d) o (e), preferiblemente en (e), a un tratamiento de agua;
- (g) opcionalmente secar y/o calentar la moldura tratada con agua, en donde el moldeo obtenido en (f) o (g), preferiblemente en (g), es preferiblemente el moldeo de acuerdo con cualquiera de dichas realizaciones de moldeo 1 a 8 como se describió anteriormente.
- 20 14. El proceso de la realización 13, en donde en (f), el tratamiento con agua comprende tratar el moldeado con agua líquida en una 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.
- 20 15. El proceso de la realización 13 o 14, en donde en (f), la proporción en peso de la moldura con respecto al agua está en el intervalo de 0,02 a 0,08, preferentemente de 0,03 a 0,07, más preferentemente de 0,04 a 0,06.
- 25 16. El proceso de cualquiera de las realizaciones 13 a 15, en donde en (g), el moldeado tratado con agua se seca a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C durante una duración en el intervalo de 10 a 20 h y se calcina a una temperatura en el intervalo de 400 a 500 °C durante una duración en el intervalo de 1 a 3 h.
- 25 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 7 a 16, en donde el moldeado no se somete a vaporización. Con respecto a dicho proceso preferido para la preparación de dicho catalizador de acuerdo con (b) en forma de un micropollo y/o una moldura, que comprende el ZnTiMWW, descrito anteriormente por las realizaciones 1 a 17, el ZnTiMWW basado en el cual se proporciona la suspensión en la realización 1. (a), se puede preparar de acuerdo con todos los métodos concebibles. Por ejemplo, es posible preparar un material zeolítico 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 sin 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 del marco tipo MWW, se introduce Ti y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Zn, o se introduce Zn y el material resultante se somete a un tratamiento adecuado para incorporar Ti, o se introducen tanto Zn como Ti. Como métodos concebibles para la preparación de TiMWW, los procesos como se describen, por ejemplo, en US 6,114,551, o en Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 774-775 Pueden mencionarse. 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. Más preferiblemente, el ZnTiMWW se prepara de acuerdo con un proceso que comprende
- 45 (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;  
 50 (V) someter el TiMWW a impregnación de zinc (Zn) para obtener el ZnTiMWW.
- Preferentemente, en la etapa (I), el B-MWW se prepara mediante un proceso cuyos pasos y condiciones preferidas se definen mediante las siguientes realizaciones 1 a 28 y las respectivas dependencias como se indica:
- 55 1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene boro libre de aluminio que comprende la estructura de marco MWW (B-MWW), que comprende
- (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 licor madre, teniendo el licor madre un pH superior a 9;
- 60 (b) ajustar el pH del licor madre, obtenido en (a) y que contiene el precursor de B-MWW, a un valor en el intervalo de 6 a 9;
- (c) separar el precursor de B-MWW del licor madre con pH ajustado obtenido en (b) mediante filtración en un dispositivo de filtración.
- 65 2. El proceso de la realización 1, 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 de plantilla.

3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde en (a), la fuente de silicio se selecciona del grupo que consiste en sílice pirógena, sílice coloidal y una mezcla de estas, la fuente de silicio preferentemente es sílice coloidal, más preferentemente sílice estabilizada con amóniaco, 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 estos, la fuente de boro preferentemente es ácido bórico y el compuesto plantilla MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina, N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pantanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido de N, N, N-trimetil-1-adamantil-amonio y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto plantilla MWW preferentemente es piperidina.
- 5 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, en una proporción 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 proporción 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 proporción 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.
- 10 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a menos de 180 °C, 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.
- 15 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en (a), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo al menos parcialmente bajo agitación.
- 20 7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en (a), la mezcla de síntesis contiene adicionalmente un material de siembra, preferentemente un material zeolítico que comprende la estructura marco MWW, más preferentemente un material zeolítico que contiene boro que comprende la estructura marco MWW.
- 25 8. El proceso de la realización 7, donde la mezcla de síntesis contiene el material de siembra, con respecto a la fuente de silicio, en una proporción 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 siembra en kg con respecto al silicio contenido en la fuente de silicio calculada como dióxido de silicio en kg.
- 30 9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el pH del licor madre obtenido de (a) es superior a 10, preferentemente en el intervalo de 10,5 a 12, más preferentemente de 11 a 11,5.
10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde en (b), el pH del licor madre obtenido en (a) se ajusta a un valor en el intervalo de 6,5 a 8,5, preferentemente de 7 a 8.
- 35 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde en (b), el pH se ajusta mediante un método que comprende(aa) agregar un ácido al licor madre obtenido de (a) que contiene el precursor de B-MWW, en donde la adición se lleva a cabo preferentemente al menos parcialmente bajo agitación.
12. El proceso de la realización 11, donde en (aa), 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.
- 40 13. El proceso de la realización 11 o 12, en donde en (aa), el ácido es un ácido inorgánico, preferentemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico.
14. El proceso de la realización 13, 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, donde el ácido inorgánico es preferentemente ácido nítrico.
- 45 15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 11 a 14, donde el método comprende adicionalmente (bb) agitar las aguas madres a las que se agregó el ácido de acuerdo con (aa), donde durante (bb), no se agrega ácido a las aguas madres.
16. El proceso de la realización 15, donde en (bb), 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.
- 50 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en donde en (b), el tamaño de las partículas contenidas en el licor madre, expresado por el valor respectivo de Dv10, Dv50 y Dv90, aumenta en al menos 2 %, preferentemente al menos 3 %, más preferentemente al menos 4,5 % con respecto a Dv10, en al menos 2 %, preferentemente al menos 3 %, más preferentemente al menos 4,5 % con respecto a Dv50, y en al menos 5 %, preferentemente al menos 6 %, más preferentemente al menos 7 % con respecto a Dv90.
18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en donde el licor 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 del licor madre con pH ajustado obtenido de (b).
- 55 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, donde el licor madre con pH ajustado obtenido de (b) tiene una resistencia a la filtración en el intervalo de 10 a 50 mPa\*s/m<sup>2</sup>, preferentemente de 15 a 45 mPa\*s/m<sup>2</sup>, más preferentemente de 20 a 40 mPa\*s/m<sup>2</sup>.
20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, que comprende además (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.
- 60 21. El proceso de la realización 20, en donde en (d), la torta de filtro obtenida de (c) tiene una resistencia al lavado en el intervalo de 10 a 50 mPa\*s/m<sup>2</sup>, preferentemente de 15 a 45 mPa\*s/m<sup>2</sup>, más preferentemente de 20 a 40 mPa\*s/m<sup>2</sup>.
22. El proceso de la realización 20 o 21, en donde el lavado se lleva a cabo hasta que la conductividad del filtrado es como máximo 300 microSiemens/cm, preferentemente como máximo 250 microSiemens/cm, más preferentemente como máximo 200 microSiemens/cm.
- 65 23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, que comprende además (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, donde el secado se lleva a cabo preferentemente sometiendo el B-MWW a una corriente de gas, preferentemente una corriente de nitrógeno.

**24.** El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, 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.

**25.** El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, que comprende, además (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;

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

15 **15.** (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.

**26.** El proceso de la realización 25, 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 en aerosol por h.

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

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

Preferentemente, la etapa (II) se lleva a cabo mediante un proceso cuyas etapas y condiciones preferidas se definen mediante las siguientes realizaciones 1 a 7 y las respectivas dependencias como se indica:

**30.** **1.** Un proceso para la preparación de un material zeolítico, que comprende (a) proporcionar el material zeolítico que contiene boro de estructura tipo MWW (B-MWW) obtenido de acuerdo con la etapa (I);

(b) desboronar el B-MWW tratando el B-MWW con un sistema de disolvente líquido, obteniendo así un B-MWW (MWW) desboronado;

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

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

**3.** El proceso de la realización 1 o 2, en donde el sistema 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, preferentemente agua.

**4.** El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde el tratamiento de acuerdo con (b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125 °C.

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

**6.** El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde el tratamiento de acuerdo con (b) se lleva a cabo en al menos 2 pasos separados, en donde entre al menos 2 pasos de tratamiento, el MWW se seca, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.

**50.** **7.** El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende además (c) tratar posteriormente el MWW obtenido de (b) mediante un proceso que comprende

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

(c.2) secar preferentemente el MWW separado, preferentemente mediante secado por pulverización;

55 (c.3) opcionalmente calcinar el MWW obtenido de (c.1) o (c.2), preferentemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 700 °C.

En lo que respecta a la etapa (III), preferiblemente una mezcla de partida adecuada, preferiblemente una mezcla acuosa, que contiene el MWW y un precursor que contiene Ti, y preferiblemente 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 siembra adecuado. Como precursor que contiene Ti adecuado, se pueden mencionar tetraalquilortotitanatos tales como ortotitanato de tetrabutilo a modo de ejemplo. Como agente formador de microporos adecuado, se pueden mencionar piperidina, hexametilenimina o mezclas de piperidina y hexametilenimina 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 obtenido TiMWW se separa preferentemente de forma adecuada del licor madre. Todos los métodos para separar el TiMWW de sus licores madres 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 TiMWW se separa preferiblemente de su líquido madre por filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a lavado, preferiblemente 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 licor madre, es posible aumentar el contenido de TiMWW del licor madre concentrando la suspensión. Si se aplica lavado, se prefiere continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1000 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 sus licores madres, 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 pobre, preferentemente en aire o aire pobre. Dicho secado se puede lograr, por ejemplo, mediante secado por pulverización. Después del secado, el TiMWW se puede someter 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 pobre, preferentemente en aire o aire pobre. Preferentemente, no se lleva a cabo ninguna calcinación de acuerdo con (III).

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

1. Un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW que comprende
  - (a) proporcionar el material zeolítico cristalino desboronado MWW obtenido de acuerdo con la etapa (II);
  - (b) incorporar titanio en el material zeolítico proporcionado en (a) que comprende
    - (b.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico proporcionado en (i), un compuesto de plantilla MWW y una fuente de titanio, en donde la proporción molar del compuesto de plantilla MWW con respecto al Si, calculada como  $\text{SiO}_2$  y contenida en el material zeolítico proporcionado en (a), está en el intervalo de 0,5 : 1 a 1,4: 1;
    - (b.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (b.1), obteniendo un licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW;
    - (c) secar por pulverización el licor madre obtenido de (b.2) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW.
2. El proceso de la realización 1, en donde en (b.1), el compuesto de plantilla de MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametilenimina, ion N,N,N,N',N'',N'-hexametil-1,5-pantanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinum)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio y una mezcla de dos o más de los mismos, el compuesto de plantilla de MWW es preferentemente piperidina.
3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde en (b.1), la fuente de titanio se selecciona del grupo que consiste en ortotitanato de tetrabutilo, ortotitanato de tetraisopropilo, ortotitanato de tetraetilo, dióxido de titanio, tetracloruro de titanio, terc-butóxido de titanio y una mezcla de dos o más de los mismos, la fuente de titanio es preferentemente ortotitanato de tetrabutilo.
4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (b.1), la proporción molar de Ti, calculada como  $\text{TiO}_2$  y contenida en la fuente de titanio, con respecto a Si, calculada como  $\text{SiO}_2$  y contenida en el material zeolítico que tiene una proporción molar  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$  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 preferentemente de 0,02: 1 a 0,06 : 1.
5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (b.1), la proporción molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto al Si, calculada como  $\text{SiO}_2$  y contenida en el material zeolítico que tiene una proporción molar  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$  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 preferentemente de 12: 1 a 16: 1.
6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en la mezcla de síntesis acuosa en (b.1), la proporción molar del compuesto de plantilla MWW con respecto a Si, calculada como  $\text{SiO}_2$  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 preferentemente de 1,0: 1 a 1,3: 1.
7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en (b.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, más preferentemente de 160 a 180 °C.
8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde en (b.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 10 a 100 h, más preferentemente de 20 a 80 h, más preferentemente de 40 a 60 h.
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde en (b.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde ni durante (b.2), ni despues de (b.2) y antes de (c), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW se separa de su licor madre.

11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde el licor madre sometido a (c) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de 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 del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio.
- 5 12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en donde durante el secado por pulverización en (c), 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.
- 10 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde el material zeolítico que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (c) 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.
14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que comprende además (d) 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.
- 15 15. El proceso de la realización 14, en donde después de (c) y antes de (d), el material zeolítico que contiene titanio secado por aspersión que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (c) no se somete a calcinación.
16. El proceso de la realización 14 o 15, en donde en (d), la proporción 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 preferentemente de 18 : 1 a 22 : 1.
- 20 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 16, en donde en (d), 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 estos, la solución acuosa comprende preferentemente ácido nítrico.
18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 17, en donde en (d), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3, más preferentemente de 0 a 2.
- 25 19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 18, en donde en (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de 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.
- 20 20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 19, en donde en (d), el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de 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.
- 30 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 20, en donde el tratamiento de acuerdo con (d) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
22. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 21, que comprende además (e) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (d) de la solución acuosa, opcionalmente seguido de lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene un marco MWW.
- 35 23. El proceso de la realización 22, en donde (e) comprende secar el material zeolítico que contiene titanio separado y opcionalmente lavado que tiene una estructura de marco MWW.
24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 23, que comprende además (f) preparar una suspensión, preferentemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (d), preferentemente de (e), 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.
- 40 25. El proceso de la realización 24, 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.
26. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 25, que comprende además (g) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW obtenida de (d), preferentemente de (e), más preferentemente de (f), 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.
- 50 27. El proceso de la realización 26, en donde en (vii), la calcinación se lleva a cabo en modo continuo, preferentemente con una tasa 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.
- 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 (a). 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

adeuada 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. De acuerdo con la presente invención, 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, puede ser preferible continuar el proceso de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1000 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.

Si se usa TiMWW o ZnTiMWW como material catalíticamente activo de acuerdo con la presente invención, se prefiere que el disolvente orgánico comprenda, preferentemente consista esencialmente en acetonitrilo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW que comprende opcionalmente zinc, como material catalíticamente activo, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso para la preparación de un óxido de olefina que comprende

(i) proporcionar una mezcla que comprende acetonitrilo, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta;

(ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende acetonitrilo y el óxido de olefina, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo;

dicho proceso para la regeneración que comprende

(a) separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador;

(b) lavar el catalizador obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 75 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C;

(c) opcionalmente secar el catalizador obtenido de (b) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura inferior a 300 °C;

(d) calentar el catalizador obtenido de (c) en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura de al menos 300 °C.

Especialmente preferentemente, la presente invención se refiere preferentemente a un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio que tiene una estructura de marco MWW que comprende opcionalmente zinc, como material catalíticamente activo, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno que comprende

(i) proporcionar una mezcla que comprende acetonitrilo, propeno, peróxido de hidrógeno, agua, opcionalmente propeno y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno dipotásico, formato de potasio y una mezcla de dos o más de los mismos;

(ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende acetonitrilo y el óxido de propileno, agua, opcionalmente propeno, opcionalmente propano, y obtener el catalizador que tiene la sal de potasio depositada sobre el mismo,

en donde la mezcla de acuerdo con (i) contiene la sal que comprende potasio con una proporción molar de potasio comprendida en la sal que comprende potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}:1$  a  $1500 \times 10^{-6}:1$ , preferentemente de  $20 \times 10^{-6}:1$  a  $1300 \times 10^{-6}:1$ , más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}:1$  a  $1000 \times 10^{-6}:1$ ,

dicho proceso para la regeneración que comprende

(a) separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador;

(b) lavar el catalizador obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C;

(c) opcionalmente secar el catalizador obtenido de (b) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C;

(d) calentar el catalizador obtenido de (b) o (c), preferentemente (c), en una corriente de gas que comprende oxígeno empleado en (d) contiene oxígeno en el intervalo de 3 a 40 % en volumen, preferentemente de 5 a 50 % en volumen basado en el volumen total de la corriente de gas a una temperatura de a una temperatura en el intervalo de 375 a 525 °C, preferentemente de 400 a 500 °C.

### **Catalizador TS-1**

De acuerdo con la presente invención, se puede emplear como catalizador un catalizador de silicalita-1 de titanio, preferentemente un catalizador de silicalita-1 de titanio de lecho fijo. La silicalita-1 de titanio es una zeolita microporosa

de estructura tipo MFI que no contiene aluminio y en la que el Si(IV) en la red de silicato se reemplaza parcialmente por titanio como Ti(IV). El término "microporos" como se usa en el contexto de la presente invención se refiere a poros que tienen un tamaño de poro menor que 2 nm, determinado de acuerdo con DIN 66134.

- 5 La zeolita de silicalita-1 de titanio del catalizador puede prepararse en principio por cualquier método concebible. Típicamente, la síntesis de la al menos una zeolita de titanio de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en sistemas hidrotérmicos que implican la combinación de una fuente activa de óxido de silicio y una fuente de titanio, tal como óxido de titanio, con al menos un compuesto de plantilla capaz de formar la zeolita de titanio deseada en una suspensión acuosa, por ejemplo, en una suspensión básica. Normalmente, se emplean plantillas orgánicas.
- 10 Preferentemente, la síntesis se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo, temperaturas en el intervalo de 150 a 200 °C, preferentemente de 160 a 180 °C.

En principio, se puede utilizar cualquier compuesto adecuado como fuente de óxido de silicio. Las fuentes típicas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice pirógena, tetraalcoxisilanos, hidróxidos de silicio, sílice precipitada y arcillas. Se pueden emplear tanto el llamado dióxido de silicio de "proceso húmedo" como el llamado dióxido de silicio de "proceso seco". En estos casos, el dióxido de silicio es particularmente preferentemente amorfo, en donde el tamaño de las partículas de dióxido de silicio está, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de dióxido de silicio está, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . El dióxido de silicio coloidal está, entre otros, disponible comercialmente como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. El dióxido de silicio de "proceso húmedo" está, entre otros, disponible comercialmente como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. El dióxido de silicio de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otros, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. También está dentro del alcance de la presente invención usar un compuesto precursor de dióxido de silicio como fuente de óxido de silicio. Por ejemplo, se pueden mencionar tetraalcoxisilanos, tales como, por ejemplo, tetraetoxisilano o tetrapropoxisilano, como compuesto precursor.

25 Como plantilla, se puede usar cualquier plantilla adecuada para proporcionar la estructura zeolítica MFI deseada. En particular, se emplea hidróxido de tetrapropilamonio, más preferentemente hidróxido de tetra-n-propilamonio. En una realización preferida, el al menos un agente formador de poros se elimina en un paso posterior mediante calcinación, como se describe a continuación.

30 Típicamente, la síntesis de la silicalita-1 de titanio se lleva a cabo por lotes en una autoclave de modo que la suspensión de reacción se somete a presión autógena durante varias horas o unos pocos días hasta que se obtiene la zeolita de silicalita-1 de titanio. De acuerdo con una realización preferida, la síntesis generalmente avanza a temperaturas elevadas en donde las temperaturas durante el paso de cristalización hidrotérmica están típicamente en el intervalo de 150 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 160 a 180 °C. Normalmente, la reacción se lleva a cabo durante un tiempo en el intervalo de unas pocas horas a varios días, preferentemente durante un tiempo en el intervalo de 12 h a 48 h, más preferentemente de 20 a 30 h. Además, es concebible agregar cristales de siembra a los lotes de síntesis.

40 De acuerdo con una realización, la silicalita-1 de titanio cristalina obtenida se separa de la suspensión de reacción, es decir, del licor madre, opcionalmente se lava y se seca.

Se pueden emplear todos los métodos conocidos para la separación de la silicalita-1 de titanio cristalino de la suspensión. *Entre otros*, se deben mencionar los métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación.

45 En caso de que se lave la silicalita-1 de titanio cristalina obtenida, dicho paso de lavado puede llevarse a cabo empleando cualquier sustancia de lavado adecuada, tal como, por ejemplo, agua, alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol o metanol y propanol, o etanol y propanol, o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, tal como, por ejemplo, agua y etanol o agua y metanol, o agua y etanol, o Eater y propanol, o agua y metanol y etanol, o agua y metanol y propanol, o agua y etanol y propanol o agua y etanol y metanol y propanol. Se utiliza agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, como sustancia de lavado.

50 El secado de la silicalita-1 de titanio cristalino se efectúa a temperaturas, en general, en el intervalo de 80 a 160 °C, preferentemente de 90 a 145 °C, particularmente preferentemente de 100 a 130 °C.

55 En lugar de los métodos de separación mencionados anteriormente, tales como, *entre otros*, métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación, la suspensión puede, de acuerdo con una realización alternativa, también someterse a métodos de pulverización, como por ejemplo granulación por pulverización y secado por pulverización.

60 Si la separación de la silicalita-1 de titanio cristalino se lleva a cabo por medio del método de pulverización, el paso de separación y secado se puede combinar en un solo paso. En tal caso, se puede emplear la suspensión de reacción como tal o una suspensión de reacción concentrada. Además, es posible agregar un aditivo adecuado como, por ejemplo, al menos un aglutinante adecuado y/o al menos un agente formador de poros a la suspensión, ya sea a la suspensión de reacción como tal o a la suspensión concentrada, antes del secado por pulverización o la granulación por pulverización. Los aglutinantes adecuados se describen en detalle a continuación. Como agente formador de poros se pueden usar todos los agentes formadores de poros descritos anteriormente. En caso de que la suspensión se seque por pulverización, el agente formador de poros, si se agrega, se puede agregar de dos maneras. En primer lugar, el agente formador de

poros se puede agregar a la mezcla de reacción antes del secado por pulverización. Sin embargo, también es posible agregar una porción del agente formador de poros a la mezcla de reacción antes del secado por pulverización, y el resto del agente formador de poros se agrega al material secado por pulverización.

- 5 En caso de que la suspensión se concentre primero para mejorar el contenido de silicalita de titanio-1 en la suspensión, la concentración se puede lograr, por ejemplo, mediante evaporación, como por ejemplo evaporación a presión reducida, o mediante filtración de flujo cruzado. Asimismo, la suspensión se puede concentrar separando dicha suspensión en dos fracciones, en donde el sólido contenido en una de ambas fracciones se separa por métodos de filtración, diafiltración, 10 ultrafiltración o centrifugación y se suspende después de un paso de lavado y/o paso de secado opcional en la otra fracción de la suspensión. La suspensión concentrada así obtenida se puede someter luego a métodos de pulverización, como por ejemplo granulación por pulverización y secado por pulverización.

De acuerdo con una realización alternativa, la concentración se logra separando la al menos una zeolita de titanio de la suspensión y resuspendiendo la zeolita de titanio, opcionalmente junto con al menos un aditivo adecuado como ya se describió anteriormente, en donde la zeolita de titanio puede someterse a al menos un paso de lavado y/o al menos un paso de secado antes de la resuspensión. La zeolita de titanio resuspendida se puede emplear para métodos de pulverización, preferentemente para el secado por pulverización.

20 El secado por pulverización es un método directo de secado de lechadas, suspensiones o soluciones mediante la alimentación de una lechada, suspensión o solución líquido-sólido bien dispersa, que a menudo contiene adicionalmente un aglutinante, a un atomizador y posteriormente el secado instantáneo en una corriente de aire caliente. El atomizador puede ser de varios tipos diferentes. Lo más común es la atomización de la 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 fluido individuales que dependen de la presión hidrostática para forzar la suspensión a través de una boquilla pequeña. 25 También se utilizan boquillas de múltiples fluidos, donde se utiliza la presión del gas para forzar la suspensión a través de la boquilla. El material pulverizado obtenido usando métodos de secado por pulverización y granulación por pulverización, como por ejemplo secado en lecho fluidizado, puede contener esferas sólidas y/o huecas y puede consistir sustancialmente en dichas esferas, que tienen, por ejemplo, un diámetro en el intervalo de 5 a 500 µm o 5 a 300 µm. Se 30 pueden utilizar boquillas de un solo componente o de múltiples componentes. También es concebible el uso de un pulverizador giratorio. Las posibles temperaturas de entrada para el gas portador usado están, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 600 °C, preferentemente en el intervalo de 300 a 500 °C. La temperatura de salida del gas portador está, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 200 °C. Las mezclas de aire, aire pobre 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 pueden mencionar como gases portadores. Los métodos de 35 pulverización se pueden llevar a cabo en flujo a contracorriente o a favor de corriente.

40 Preferentemente, la silicalita-1 de titanio se separa de la suspensión de reacción mediante filtración o centrifugación convencional, opcionalmente se seca y/o calcina, y se resuspende, preferentemente en una mezcla, preferentemente una mezcla acuosa de al menos un material aglutinante y/o un agente formador de poros. La suspensión resultante se somete preferiblemente a secado por pulverización o granulación por pulverización. El material pulverizado obtenido puede someterse a un paso de lavado adicional, dicho paso de lavado se lleva a cabo como se describió anteriormente. El material pulverizado opcionalmente lavado luego se seca y calcina, donde el secado y la calcinación se llevan a cabo preferiblemente como se describió anteriormente.

45 De acuerdo con una realización alternativa, la cristalización de la silicalita de titanio-1 se efectúa no antes de que la suspensión descrita anteriormente se haya secado por pulverización. Por lo tanto, primero se forma una suspensión que comprende la fuente de óxido de silicio, preferentemente dióxido de silicio, la fuente de óxido de titanio y el compuesto de plantilla capaz de formar la silicalita de titanio-1. Luego, la suspensión se seca por pulverización, en donde posteriormente, 50 opcionalmente se agrega un agente formador de poros adicional a la silicalita de titanio-1 secada por pulverización.

La silicalita de titanio-1 secada por pulverización obtenida de acuerdo con los procesos mencionados anteriormente puede, opcionalmente, someterse a al menos un proceso de lavado. Si se lleva a cabo al menos un proceso de lavado, preferiblemente sigue al menos un paso de secado y/o al menos un paso de calcinación.

55 La silicalita-1 de titanio, obtenida opcionalmente mediante métodos de pulverización, puede someterse además a al menos un paso de calcinación, que se lleva a cabo de acuerdo con una realización preferida de la invención posterior al paso de secado, o en lugar del paso de secado. El al menos un paso de calcinación se lleva a cabo a temperaturas en general en el intervalo de 350-750 °C, preferentemente de 400-700 °C, particularmente preferentemente de 450-650 °C.

60 La calcinación de la silicalita de titanio-1 se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en donde se prefiere aire y/o aire pobre. Además, las calcinaciones se llevan a cabo preferentemente en un horno de mufla, cono giratorio y/o un horno de calificación de cinta, en donde la calificación se lleva a cabo generalmente durante una hora o más, por ejemplo, durante un tiempo en el intervalo de 1 a 24 o de 4 a 12 horas. Es posible en el proceso de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, calentar la silicalita de titanio-1 una vez, dos veces o más a menudo durante en cada caso al menos una hora, por ejemplo, en cada caso de 4 h a 12 h, preferentemente de 4 h a 8 h, en donde es posible

mantener las temperaturas durante el paso de calcinación constante 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 los pasos individuales pueden ser diferentes o idénticas.

- 5 Por lo tanto, una realización preferida se refiere a un proceso como se describió anteriormente, en donde la silicalita de titanio-1 separada de la suspensión, por ejemplo, por filtración o secado por pulverización, se lava con una sustancia de lavado adecuada y posteriormente se somete a al menos un paso de secado. El secado se efectúa a temperaturas, en general, en el intervalo de 80 a 160 °C, preferentemente de 90 a 145 °C, particularmente preferentemente de 100 a 130 °C. Más preferentemente, después del secado, se realiza un paso de calcinación. El paso se lleva a cabo a temperaturas en general en el intervalo de 350-750 °C, preferentemente de 400-700 °C, particularmente preferentemente de 450-650 °C.

15 La silicalita-1 de titanio, preparada como se describió anteriormente, generalmente se puede emplear directamente como catalizador en el paso (ii). Sin embargo, se prefiere especialmente usar un catalizador de lecho fijo, es decir, emplear no el material zeolítico cristalino *per se* como catalizador, sino el material cristalino procesado para dar un moldeado que comprende la silicalita-1 de titanio. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, una moldura que comprende la silicalita-1 de titanio, como se describió anteriormente, se emplea como catalizador.

20 En general, en caso de que se emplee una moldura como catalizador, dicho catalizador puede comprender todos los compuestos adicionales concebibles además de la silicalita de titanio-1 de acuerdo con la invención, por ejemplo, *entre otros*, al menos un aglutinante y/o al menos un agente formador de poros. Además, el catalizador puede comprender al menos un agente de empastado en lugar del al menos un aglutinante y/o el al menos un agente formador de poros o además del al menos un aglutinante y/o el al menos un agente formador de poros.

25 Como aglutinante son adecuados todos los compuestos, que proporcionan adhesión y/o cohesión entre la silicalita de titanio-1 a conformar que va más allá de la fisisorción que puede estar presente sin un aglutinante. Los ejemplos de dichos aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{MgO}$  o arcillas o mezclas de dos o más de estos compuestos. Los minerales de arcilla y las alúminas de origen natural o producidas sintéticamente, tales como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores 30 inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcoxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, se prefieren particularmente como aglutinantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otros aglutinantes preferidos son compuestos anfílicos que tienen un resto polar y un resto no polar y grafito. Otros aglutinantes son, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, mont-morillonitas, caolines, metacaolina, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas.

35 Estos aglutinantes se pueden usar como tales. También está dentro del alcance de la presente invención usar compuestos a partir de los cuales se forma el aglutinante en al menos un paso adicional en la producción de las molduras. Los ejemplos de tales precursores aglutinantes son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxititanatos, tetraalcoxicirconatos 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 tetraalcoxicirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxicirconato o de al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxicirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxicirconato.

45 En el contexto de la presente invención, se prefieren muy particularmente los aglutinantes que comprenden completa o parcialmente  $\text{SiO}_2$ , o que son un precursor de  $\text{SiO}_2$ , a partir del cual se forma  $\text{SiO}_2$  en al menos un paso adicional. 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 50 a 500 m<sup>2</sup>/g.

La sílice coloidal, preferentemente como una solución alcalina y/o amoniaca, más preferentemente como una solución amoniaca, 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 amoniaca de sílice coloidal en la presente invención. Por consiguiente, la presente invención también describe un catalizador que contiene una moldura, como se describió anteriormente, dicha moldura comprende la silicalita de titanio-1 como se describió anteriormente y adicionalmente  $\text{SiO}_2$  como material aglutinante en donde el aglutinante utilizado de acuerdo con (I) es un aglutinante que comprende o forma  $\text{SiO}_2$ . Generalmente, la zeolita de titanio también se puede moldear sin usar un aglutinante.

Por lo tanto, el catalizador de silicalita de titanio-1 se obtiene dando forma a la silicalita de titanio-1 para dar una moldura que comprende la silicalita de titanio-1 y preferentemente al menos un aglutinante, en particular un aglutinante de sílice.

65 Si se desea, se puede agregar al menos un agente formador de poros a la mezcla de silicalita de titanio-1 y al menos un

aglutinante o al menos un aglutinante-precursor, para un procesamiento adicional y para la formación del cuerpo conformado de catalizador que se empleará como catalizador de lecho fijo. Los agentes formadores de poros que se pueden usar son todos los compuestos que, con respecto al moldeo producido, proporcionan un tamaño de poro específico y/o una distribución de tamaño de poro específica y/o ciertos volúmenes de poro. En particular, agentes formadores de poros que proporcionan, con respecto al moldeo producido, microporos y/o microporos, en particular mesoporos y microporos.

Por lo tanto, el catalizador de silicalita de titanio-1 se obtiene conformando la silicalita de titanio-1 para dar una moldura que comprende la silicalita de titanio-1 y preferiblemente al menos un aglutinante, en particular un aglutinante de silice, la moldura en particular tiene microporos y mesoporos.

Con respecto a los ejemplos de agentes formadores de poros que se pueden usar, se hace referencia a los agentes formadores de poros ya mencionados anteriormente. Preferentemente, los agentes formadores de poros utilizados en el proceso de conformación de la invención son polímeros que son dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o en mezclas de disolventes acuosos. Los polímeros especialmente preferidos son compuestos de vinilo poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquíleno, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, 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 son, por ejemplo, pulpa o grafito. Si se desea lograr la distribución del tamaño de poro, se puede usar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. En una realización particularmente preferida, como se describe a continuación, los agentes formadores de poros se eliminan mediante calcinación para dar el cuerpo poroso con forma de catalizador. Preferiblemente, los agentes formadores de poros que proporcionan mesoporos y/o microporos, particularmente preferiblemente mesoporos, se agregan a la mezcla de al menos un aglutinante y silicalita-1 de titanio para dar forma a la silicalita-1 de titanio. Generalmente, la silicalita-1 de titanio también se puede conformar para obtener un cuerpo con forma de catalizador sin usar un agente formador de poros.

Además del aglutinante y, opcionalmente, del agente formador de poros, también es posible agregar componentes adicionales, por ejemplo, al menos un agente de empastado, a la mezcla que se conforma para obtener el cuerpo con forma de catalizador.

Si se usa al menos un agente de empastado, dicho agente de empastado se usa en lugar de o además del al menos un agente formador de poros. En particular, los compuestos que también actúan como agentes formadores de poros se pueden usar como agentes de pegado. Los agentes de pegado que se pueden usar son todos los compuestos que se sabe que son adecuados para este propósito. Estos son preferiblemente polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como, por ejemplo, celulosa, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa, y almidón, tal como, por ejemplo, almidón de patata, yeso para papel pintado, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polisobuteno 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 pegado. Preferentemente, se usan 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 como agente de pegado. En una realización particularmente preferida, el al menos un agente de pegado se elimina mediante calcinación, como se describe adicionalmente a continuación, para proporcionar el moldeado.

De acuerdo con una realización adicional, se puede agregar al menos un aditivo ácido a la mezcla que se moldea para obtener el molde. Si se utiliza un aditivo ácido, se prefieren los compuestos ácidos orgánicos que se pueden eliminar mediante calcinación. En este contexto, se pueden mencionar ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido oxálico y/o ácido cítrico. También es posible utilizar dos o más de estos compuestos ácidos.

El orden de adición de los componentes a la mezcla que se moldea para obtener la moldura no es crítico. Si, por ejemplo, se emplea una combinación de un aglutinante, un agente formador de poros, un agente de pegado y opcionalmente al menos un compuesto ácido, es posible añadir primero el al menos un aglutinante, luego el al menos un agente formador de poros, el al menos un compuesto ácido y finalmente el al menos un agente de pegado e intercambiar la secuencia con respecto al al menos un aglutinante, el al menos un agente formador de poros, el al menos un compuesto ácido y el al menos un agente de pegado.

Después de la adición de al menos un aglutinante y/o al menos un agente de pegado y/o al menos un agente formador de poros y/o al menos un aditivo ácido a la mezcla que comprende la silicalita-1 de titanio, la mezcla se homogeneiza típicamente durante 10 a 180 minutos. Entre otras cosas, las amasadoras, molinos de bordes o extrusoras se usan de manera particularmente preferible para la homogeneización. La mezcla se amasa preferentemente. A escala industrial, se prefiere la molienda en un molino de bordes para la homogeneización. La homogeneización se lleva a cabo, por regla general, a temperaturas en el intervalo de alrededor de 10 °C al punto de ebullición del agente de pegado y presión atmosférica o presión ligeramente superatmosférica. Opcionalmente, se puede agregar al menos uno de los compuestos descritos anteriormente. La mezcla así obtenida se homogeneiza, preferiblemente se amasa, hasta que se forma un material plástico extruible.

A continuación, la mezcla homogeneizada se moldea para obtener una moldura. Se pueden emplear todos los métodos

de conformación adecuados conocidos, tales como extrusión, secado por pulverización, granulación por pulverización, briqueteado, es decir, compresión mecánica con o sin adición de aglutinante o granulación adicional, es decir, compactación mediante movimientos circulares y/o giratorios.

- 5 Los métodos de conformación preferidos son aquellos en los que se emplean extrusoras convencionales para conformar la mezcla que comprende la silicalita de titanio-1. Por lo tanto, por ejemplo, se obtienen extruidos que tienen un diámetro de 1 a 10 mm y preferiblemente de 2 a 5 mm. Además del uso de una extrusora, también se puede utilizar una prensa de extrusión para la preparación de las piezas moldeadas. La forma de las molduras producidas de acuerdo con la invención se puede elegir según se deseé. En particular, entre otras cosas, son posibles esferas, formas ovaladas, cilindros o tabletas. Del mismo modo, se pueden mencionar estructuras huecas, como por ejemplo cilindros huecos o estructuras en forma de panal o también geometrías en forma de estrella.

10 La conformación puede tener lugar a presión ambiente o a una presión superior a la presión ambiente, por ejemplo, en un intervalo de presión de 1 bar a varios cientos de bar. Además, la compactación puede tener lugar a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, en un intervalo de temperatura de 20 a 15 300 °C. Si el secado y/o la calcinación son parte del paso de conformación, se pueden concebir temperaturas de hasta 600 °C. Finalmente, la compactación puede tener lugar en una atmósfera ambiente o en una atmósfera controlada. Las atmósferas controladas son, por ejemplo, atmósferas de gas inerte, atmósferas reductoras y/o atmósferas oxidantes.

- 20 El paso de conformación va seguido preferiblemente de al menos un paso de secado. Este al menos un paso de secado se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de en general de 80 a 160 °C, preferentemente de 90 a 145 °C y particularmente preferentemente de 100 a 130 °C, normalmente durante 6 h o más, por ejemplo, en el intervalo de 6 a 24 h. Sin embargo, dependiendo del contenido de humedad del material a secar, también son posibles tiempos de secado más cortos, como, por ejemplo, alrededor de 1, 2, 3, 4 o 5 h.

25 Antes y/o después del paso de secado, el extruido obtenido preferentemente puede, por ejemplo, triturarse. Preferentemente, se obtienen gránulos o astillas que tienen un diámetro de partícula de 0,1 a 5 mm, en particular de 0,5 a 2 mm.

- 30 De acuerdo con una realización preferida, el secado de las molduras, respectivamente, va seguido preferiblemente de al menos un paso de calcinación. La calcinación se lleva a cabo a temperaturas en general en el intervalo de 350-750 °C, preferentemente de 400-700 °C, particularmente preferentemente de 450-650 °C. La calcinación se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en donde se prefieren aire y/o aire pobre. Además, la calcinación se lleva a cabo preferentemente en un horno de mufla, un horno rotatorio y/o un horno de calcinación de cinta, donde la duración de la calcinación es en general de 1 h o más, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 24 h o en el intervalo de 3 a 12 h. Por consiguiente, es posible, por ejemplo, calcinar el cuerpo con forma de catalizador una vez, dos veces o más a menudo durante en cada caso al menos 1 h, tal como, por ejemplo, en cada caso en el intervalo de 3 a 12 h, en donde es posible que las temperaturas durante un paso de calcinación permanezcan constantes o se cambien de forma continua o discontinua. Si la calcinación se efectúa dos veces o más a menudo, las temperaturas de calcinación en los pasos individuales pueden ser diferentes o idénticas.

35 De acuerdo con una realización particularmente preferida, el cuerpo en forma de catalizador se somete a un tratamiento hidrotérmico. El tratamiento hidrotérmico se puede llevar a cabo empleando cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica. Por lo tanto, el catalizador o catalizador conformado en general se pone en contacto con agua o vapor de agua. Típicamente, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo cargando el catalizador o de acuerdo con la invención junto con agua en una autoclave, calentando la suspensión a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 120 a 150 °C a una presión en el intervalo de 1,5 a 5 bar, preferentemente en el intervalo de 2 a 3 bar, durante un período en el intervalo de 1 a 48 horas, preferentemente en el intervalo de 24 a 48 horas. Típicamente, sigue al menos un paso de lavado, preferiblemente con agua como sustancia de lavado. Después del tratamiento con agua, el catalizador se seca y/o calcina preferentemente, en donde el secado y la calcinación se llevan a cabo como ya se describió anteriormente. De acuerdo con una realización preferida, el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo agitando el cuerpo en forma de catalizador en una autoclave, donde la tasa de agitación se ajusta a una tasa de agitación tal que se evite el desgaste en la medida de lo posible. Sin embargo, si el catalizador se usa en forma de extruidos cilíndricos, se desea algo de desgaste para lograr extruidos cilíndricos que tengan bordes redondeados. Con tales extruidos que tienen bordes redondeados, se puede lograr una mayor densidad aparente, por ejemplo, para el uso de los extruidos como catalizador de lecho fijo en un reactor de tubo R1 y/o en un reactor de eje R2. Además, se reduce la formación de polvo de dichos catalizadores en el proceso de epoxidación en las etapas (i) y (iii).

40 Ademáis, en el proceso de epoxidación de acuerdo con los pasos (i) y (ii) de la presente invención, se emplea un catalizador de silicalita de titanio-1 como se describió anteriormente, que tiene microporos y mesoporos, que comprende de 49,5 a 80 %, preferentemente 69,5 a 80 % en peso de silicalita de titanio-1, basado en el peso total del catalizador, y de 19,5 a 50 %, preferentemente de 19,5 a 30 % en peso de al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice, basado en el peso total del cuerpo conformado de catalizador.

- 45 50 55 60 65 Si se usa TS-1 como material catalíticamente activo en la presente invención, se prefiere que el disolvente orgánico comprenda, preferentemente consista esencialmente en metanol.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende TS-1 como material catalíticamente activo, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso para la preparación de un óxido de olefina que comprende

- 5     (i) proporcionar una mezcla que comprende metanol, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta;
- (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende metanol y el óxido de olefina, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo;
- 10    dicho proceso para la regeneración que comprende
  - (a) separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador;
  - (b) lavar el catalizador obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 75 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C;
- 15    (c) opcionalmente secar el catalizador obtenido de (b) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura inferior a 300 °C;
- (d) calcinar el catalizador obtenido de (c) en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura de al menos 300 °C.
- 20    Especialmente preferentemente, la presente invención se refiere preferentemente a un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende TS-1 como material catalíticamente activo, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno que comprende
- 25    (i) proporcionar una mezcla que comprende metanol, propeno, peróxido de hidrógeno, agua, opcionalmente propeno y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta, en donde la sal que comprende potasio se selecciona del grupo que consiste en fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno dipotásico, formiato de potasio y una mezcla de dos o más de los mismos;
- (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende metanol, el óxido de propileno, agua, opcionalmente propeno, opcionalmente propano, y obtener el catalizador que tiene la sal de potasio depositada sobre el mismo,
- 30    en donde la mezcla de acuerdo con (i) contiene la sal que comprende potasio con una proporción molar de potasio comprendida en la sal que comprende potasio con respecto al peróxido de hidrógeno en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}$ :1 a  $1500 \times 10^{-6}$ :1, preferentemente de  $20 \times 10^{-6}$ :1 a  $1300 \times 10^{-6}$ :1, más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}$ :1 a  $1000 \times 10^{-6}$ :1, dicho proceso para la regeneración que comprende
- (a) separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador;
- 35    (b) lavar el catalizador obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 99,9 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,99 % en peso de agua, más preferentemente al menos 99,999 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido, a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C;
- 40    (c) opcionalmente secar el catalizador obtenido de (b) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 30 a 50 °C;
- (d) calcinar el catalizador obtenido de (b) o (c), preferentemente (c), en una corriente de gas que comprende oxígeno empleado en (d) contiene oxígeno en el intervalo de 3 a 40 % en volumen, preferentemente de 5 a 50 % en volumen basado en el volumen total de la corriente de gas a una temperatura de a una temperatura en el intervalo de 375 a 525 °C, preferentemente de 400 a 500 °C.

#### **La reacción de epoxidación**

La reacción se puede realizar en un modo por lotes o en un modo continuo, donde se prefiere el modo continuo. Convenientemente, el reactor comprende el catalizador heterogéneo dispuesto en el mismo y está equipado con medios para controlar la temperatura de reacción, como una camisa de enfriamiento.

- 50   Convenientemente, la tasa de conversión del educto se puede controlar ajustando la temperatura, la presión, la WHSV de los eductos y similares. A modo de ejemplo, la temperatura de reacción se puede ajustar de modo que se convierta al menos el 90 % del agente de epoxidación. Las cantidades de educto presentes en la mezcla de reacción antes y después de la reacción de epoxidación se pueden analizar mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo, cromatografía.
- 55   Como se explicará con más detalle más adelante, una disminución gradual en la actividad del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo puede compensarse durante un cierto período de tiempo aumentando la temperatura de reacción. La temperatura de reacción en (ii) está típicamente en el intervalo de 20 a 50 °C, dependiendo de la actividad momentánea del catalizador utilizado.
- 60   Generalmente, la reacción de epoxidación continua en (ii) se puede llevar a cabo de cualquier manera apropiada. Preferiblemente, la reacción en (ii) se lleva a cabo en al menos un reactor operado continuamente tal como un reactor de tubo o un reactor de haz de tubos que preferiblemente contiene al menos una camisa de enfriamiento que rodea el al menos un tubo. Si la reacción en (ii) se lleva a cabo en dicho reactor que contiene al menos una camisa de enfriamiento, el término "temperatura de reacción", tal como se usa en este documento, se refiere a la temperatura del medio de enfriamiento cuando entra en la camisa de enfriamiento.

- El catalizador que comprende la zeolita de titanio se puede emplear en todas las formas concebibles descritas anteriormente, incluyendo un polvo, un micropollo, preferentemente un polvo de pulverización, como una moldura que comprende un polvo, o como una moldura que comprende micropollo, preferentemente un polvo de pulverización.
- 5 Preferentemente, el catalizador que comprende la zeolita de titanio se emplea como una pieza moldeada que comprende un polvo o un micropollo, preferentemente un polvo de pulverización, más preferentemente como una pieza moldeada que comprende un micropollo, preferentemente un polvo de pulverización.
- 10 El catalizador utilizado en el paso (ii) de la presente invención se puede disponer en el reactor de todas las maneras concebibles. Preferentemente, el catalizador se dispone como lecho fluidizado o como lecho fijo, más preferentemente como lecho fijo.
- 15 Como se mencionó anteriormente, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se pasa al reactor en (i) que contiene el catalizador preferiblemente presente como lecho fijo. Durante la reacción de epoxidación, la carga de catalizador se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,05 a 1,25 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 0,1 a 1 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 0,2 a 0,7 h<sup>-1</sup>, en donde la carga de catalizador se define como la proporción de la tasa de flujo másico en kg/h del agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno, contenido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio comprendida en el reactor de epoxidación en (ii). El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto 20 de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en el paso (ii) en donde en al menos 90 %, preferentemente al menos 95 % del lecho de catalizador en el reactor y durante al menos 90 %, preferentemente al menos 95 % del tiempo de reacción total, la carga de catalizador está en los intervalos definidos anteriormente.
- 25 Durante la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción en el reactor se controla preferentemente, más preferentemente se mantiene en intervalos preferidos. Con el fin de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, se pueden utilizar medios de control de temperatura internos y/o externos. El término "medio de control de temperatura interno" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a medios que están dispuestos en el reactor. El término "medio de control de temperatura externo" como se usa en este contexto de la presente 30 invención se refiere a medios que están dispuestos fuera del reactor. Preferentemente, la temperatura de la mezcla de reacción se controla mediante medios de control de temperatura externos, más preferentemente a través de un medio de transferencia de calor que se hace pasar preferentemente a través de una camisa adecuada, camisa que rodea preferentemente el reactor. En caso de que se utilice un reactor de haz de tubos como reactor, la camisa rodea preferiblemente todos los tubos del haz de tubos.
- 35 Preferentemente, durante la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de reacción está en el intervalo de 20 a 100 °C, más preferentemente de 25 a 90 °C, más preferentemente de 30 a 80 °C, más preferentemente de 35 a 70 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C. El término "temperatura de reacción" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a la temperatura del medio de transferencia de calor antes de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente a la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa del reactor 40 de epoxidación, a través de cuya camisa se pasa el medio de transferencia de calor. Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden, preferentemente consisten en una temperatura de reacción de epoxidación en el intervalo de 20 a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C, en donde la temperatura de reacción de epoxidación se define como 45 la temperatura del medio de transferencia de calor antes de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, preferentemente como la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) en donde para al menos 98 %, preferentemente al menos 99 %, más preferentemente al menos 99,9 % del tiempo de reacción total, la temperatura de reacción está en los 50 intervalos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción total" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción que se usa un lecho de catalizador dado antes de que se deseche o se someta a regeneración. En particular, al comienzo de una reacción de epoxidación en (ii) cuando el catalizador es nuevo, es decir, al inicio de la reacción de epoxidación en (ii), la temperatura de reacción puede estar fuera de los intervalos mencionados anteriormente durante un corto período de tiempo. Preferentemente, el caudal del medio de transferencia de calor se elige de modo que la diferencia de temperatura entre su temperatura de entrada y su temperatura de salida sea como máximo de 3 K, más preferentemente como máximo de 2 K, más preferentemente como máximo de 1 K.
- 55 Preferentemente, durante la reacción de epoxidación en (ii), la presión de reacción de epoxidación está en el intervalo de 14 a 100 bar, más preferentemente de 14,5 a 50 bar, más preferentemente de 15 a 32 bar, más preferentemente de 15 a 25 bar. El término "presión de reacción de epoxidación" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a la presión a la salida del reactor de epoxidación donde el efluente se retira del reactor de acuerdo con (iii). Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden, preferiblemente consisten en una presión de reacción de epoxidación en el intervalo de 14 a 60 100 bar, preferiblemente de 15 a 32 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en la etapa (ii) en donde para al menos 98 %, preferentemente al menos 99 %, más preferentemente al menos 99,9 % del tiempo de reacción total, la temperatura de reacción está en los intervalos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción

total" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción que se usa un lecho de catalizador dado antes de que se deseche o se someta a regeneración.

Preferentemente, la reacción de epoxidación de acuerdo con el paso (ii) de la presente invención se lleva a cabo a una conversión de agente de epoxidación esencialmente constante, preferentemente conversión de peróxido de hidrógeno. Preferentemente, con el fin de determinar la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno, el caudal de flujo molar del agente de epoxidación, preferentemente el peróxido de hidrógeno en la corriente efluente eliminada en (iii), denominada en este documento  $m_{fuera}$ , se compara con el caudal molar del agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), denominada en este documento  $m_{in}$ , y en donde la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno se define como  $100 \times (1 - m_{out}/m_{in})$ . Preferentemente, la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor descrito anteriormente se ajusta en los intervalos preferidos mencionados anteriormente para mantener la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante en el intervalo de 80 a 100 %, más preferentemente de 90 a 100 %, más preferentemente de 95 a 100 %, más preferentemente de 99 a 100 %, más preferentemente de 99,5 a 100 %, más preferentemente de 99,9 a 100 %. El término "las condiciones de epoxidación comprenden" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una reacción de epoxidación en el paso (ii) en donde para al menos 98 %, preferentemente al menos 99 %, más preferentemente al menos 99,9 % del tiempo de reacción total, la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno está en los intervalos definidos anteriormente. El término "tiempo de reacción total" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere al tiempo de reacción que se usa un lecho de catalizador dado antes de que se deseche o se someta a regeneración. En particular, al comienzo de una reacción de epoxidación en (ii) cuando el catalizador es nuevo, es decir, al inicio de la reacción de epoxidación en (ii), la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno puede estar fuera de los intervalos mencionados anteriormente durante un corto período de tiempo. Preferentemente, la temperatura de reacción no se mantiene constante durante la reacción, sino que se ajusta de forma continua o por pasos para permitir una conversión constante del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno. En general, debido a una determinada desactivación del catalizador, la temperatura de reacción aumenta de forma continua o escalonada. Preferentemente, la temperatura de reacción se aumenta de forma continua o escalonada en 1 K/d (Kelvin/día) como máximo, más preferentemente en menos de 1 K/d.

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

En general, el reactor utilizado en el paso (ii) de la presente invención puede disponerse horizontal o verticalmente. Preferentemente, el reactor está dispuesto verticalmente. En el reactor dispuesto preferentemente de forma vertical, la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) se puede hacer pasar en modo de flujo ascendente o en modo de flujo descendente, prefiriéndose el modo de flujo ascendente. Preferentemente, en comparación con la dirección del flujo de la corriente de alimentación líquida, el medio de transferencia de calor se hace pasar a través de la camisa en modo de corriente paralela.

En general, la reacción de epoxidación en (ii) se puede llevar a cabo en uno o más reactores, donde estos reactores se pueden disponer en paralelo o en serie. Preferentemente, la reacción en (ii) se lleva a cabo en un reactor o en al menos dos reactores, preferentemente dos reactores, que están dispuestos en serie, donde entre dos reactores dispuestos en serie, se puede llevar a cabo un tratamiento intermedio adecuado. Si la reacción se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie, se prefiere que el primer reactor funcione como se describió anteriormente, es decir, como reactor isotérmico, y el segundo reactor, es decir, el reactor aguas abajo, funcione como reactor adiabático o esencialmente adiabático. El término "reactor", tal como se usa en este documento, también abarca dos o más reactores dispuestos en paralelo, donde una corriente de alimentación que se hace pasar se divide en dos o más subcorrientes, cada subcorriente se hace pasar a un reactor y las corrientes efluentes retiradas de los reactores se combinan para obtener la corriente efluente general. Por lo tanto, la reacción de epoxidación se puede llevar a cabo en al menos un primer reactor tal como dos o más primeros reactores, por ejemplo 2, 3, 4 primeros reactores, que están dispuestos en paralelo y que son preferentemente reactores isotérmicos, y en al menos un segundo reactor tal como dos o más segundos reactores, por ejemplo 2, 3, 4 segundos reactores, que están dispuestos en paralelo y que son preferentemente reactores adiabáticos o esencialmente adiabáticos.

Si la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en dos reactores dispuestos en serie, se prefiere que en el primer reactor que es preferentemente un reactor isotérmico, la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno se mantenga esencialmente constante en un intervalo de 80 a 99 %, preferentemente de 85 a 98 %, más preferentemente de 90 a 97 %, y en el segundo reactor que está diseñado preferentemente como reactor adiabático o esencialmente adiabático, la conversión global del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno, es decir, la conversión del agente de epoxidación, preferentemente la conversión de peróxido de hidrógeno teniendo en cuenta la conversión en el primer y el segundo reactor, se lleva a un valor de más de 99 %, preferentemente al menos 99,5 %, más preferentemente al menos 99,9 %.

El catalizador gastado

Típicamente, después de un período de tiempo prolongado de uso de un catalizador recién producido que comprende una zeolita que contiene titanio en un proceso para la preparación de un óxido de olefina, se observa una disminución de su actividad catalítica en comparación con el catalizador recién preparado. Dicha disminución gradual de la actividad catalítica puede compensarse en cierta medida aumentando la temperatura de reacción. La actividad catalítica puede ser seguida por la determinación de la tasa de conversión de al menos un educto en el curso de la reacción a la temperatura dada. En caso de que se observe una caída de la tasa de conversión durante el proceso, se aumentará la temperatura de reacción. Por consiguiente, el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio puede someterse a regeneración cuando la temperatura de reacción ha alcanzado un límite de temperatura superior establecido, por encima del cual el proceso se vuelve ineficiente desde el punto de vista ambiental y económico. Por ejemplo, el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio puede someterse a regeneración cuando la temperatura de reacción en (ii) requerida para mantener la tasa de conversión para uno de los eductos anteriores, por ejemplo, 90 %, es 70 °C o superior, preferentemente 60 °C o superior, más preferentemente 50 °C o superior.

Como alternativa, un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio que tiene potasio depositado en ella después de los pasos (i) y (ii), puede someterse a la regeneración de acuerdo con las etapas (a) a (d), cuando su selectividad se desvía en más de un cierto porcentaje con respecto a la selectividad del catalizador fresco que comprende una zeolita que contiene titanio. Aquí, la selectividad del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio se define por la conversión general de un educto dividido por la conversión de dicho educto en el producto deseado. Por ejemplo, un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio puede someterse a regeneración siguiendo los pasos (i) y (ii), cuando su selectividad del catalizador con respecto al óxido de olefina determinada en (ii) se desvía en un 2 % o más de la selectividad respectiva del catalizador fresco que comprende una zeolita que contiene titanio en condiciones de reacción por lo demás idénticas.

De acuerdo con la presente invención, se descubrió que un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio destinada a la regeneración que cumple uno de los criterios descritos anteriormente siguiendo los pasos (i) y (ii) tiene típicamente un contenido de potasio superior al 0,5 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,6 a 1,3 % en peso. Aún más, se encontró que después de una secuencia de los pasos (a) a (d) de acuerdo con la presente invención, el catalizador regenerado que comprende una zeolita que contiene titanio obtenida de (d) tiene un contenido de potasio de como máximo 0,5 % en peso, preferiblemente como máximo 0,4 % en peso, más preferiblemente como máximo 0,3 % en peso, basado en el peso total del catalizador y determinado mediante análisis elemental.

El catalizador regenerado obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede emplear para cada uso. Preferentemente, el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio obtenida de (d) se emplea en un proceso para la preparación de un óxido de olefina, preferentemente en un proceso de epoxidación de olefinas que comprende

(i') proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, una olefina, un agente de epoxidación y un compuesto que contiene fosfato;  
 (ii') someter la mezcla proporcionada en (i') en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador obtenido de (d), obteniendo una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de olefina.  
 Las realizaciones preferidas de los pasos (i') y (ii') se llevan a cabo como se describe en detalle para los pasos (i) y (ii) anteriores.

Se prefiere que el catalizador regenerado de acuerdo con el proceso de la presente invención exhiba en el proceso para la preparación de un óxido de olefina, una temperatura de conversión diferencial de como máximo 5 K, en donde la temperatura de conversión diferencial se define como la diferencia absoluta entre

(A1) la temperatura a la que se logra una conversión predeterminada del agente de epoxidación en dicho proceso para la preparación de un óxido de olefina en el que el catalizador regenerado se usa como catalizador, y  
 (B1) la temperatura a la que se logra dicha conversión predeterminada del agente de epoxidación en dicho proceso para la preparación de un óxido de olefina en el que el catalizador fresco respectivo se usa como catalizador en condiciones de reacción de epoxidación por lo demás idénticas.

Ya se ha indicado que después de un cierto tiempo de operación se observa una disminución en la actividad catalítica de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo en una reacción de epoxidación. La actividad catalítica reducida está directamente relacionada con una tasa de conversión reducida para al menos uno de los eductos, es decir, la olefina y/o el agente de epoxidación, en donde la tasa de conversión reducida puede compensarse aumentando la temperatura de reacción general. Esto implica que con la operación continua del catalizador se requiere un aumento gradual de la temperatura de reacción en relación con la temperatura de partida, lo que hace que el proceso de epoxidación sea cada vez más ineficaz.

Sin embargo, al someter un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio gastada en una reacción de epoxidación al proceso de regeneración de la presente invención, se puede restaurar su actividad catalítica inicial. La actividad catalítica inicial se refiere aquí a la actividad catalítica del catalizador recién preparado. Dado que la actividad catalítica está convenientemente relacionada directamente con la temperatura de reacción en condiciones de reacción por lo demás idénticas, la eficiencia de una regeneración de un catalizador gastado se puede deducir de la temperatura

de reacción requerida para mantener una tasa de conversión establecida. En el presente caso, el catalizador regenerado de acuerdo con la presente invención exhibe favorablemente en el proceso para la preparación de un óxido de olefina, una temperatura de conversión que se desvía como máximo 5 K de la temperatura de conversión del catalizador fresco en condiciones de epoxidación por lo demás idénticas.

5

Se prefiere además que el catalizador regenerado de acuerdo con el proceso de la presente invención exhiba en el proceso para la preparación de un óxido de olefina, una selectividad diferencial de como máximo 2, en donde la selectividad diferencial se define como la diferencia absoluta en % entre

10 (A2) la selectividad basada en el agente de epoxidación en dicho proceso para la preparación de un óxido de olefina en el que el catalizador regenerado se utiliza como catalizador, y

(B2) la selectividad basada en el agente de epoxidación en dicho proceso para la preparación de un óxido de olefina en el que el catalizador fresco respectivo se usa como catalizador en condiciones de reacción de epoxidación por lo demás idénticas,

15

en donde la selectividad basada en el agente de epoxidación se define como moles de epóxido producidos divididos por moles de agente de epoxidación consumidos x 100.

La calidad del catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio regenerada de acuerdo con el proceso de la presente invención también se puede cuantificar comparando la selectividad del catalizador regenerado con la selectividad del catalizador fresco en condiciones de epoxidación por lo demás idénticas. Después de un uso prolongado, también se observa típicamente una disminución de la selectividad del catalizador. Favorablemente, en el presente caso, después de haber sido sometido al proceso de regeneración de la presente invención, un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio tiene una selectividad que se desvía como máximo 2 puntos porcentuales de la selectividad del catalizador fresco en condiciones de reacción de epoxidación por lo demás idénticas.

25

## Descripción de las figuras

Figura 1

muestra la cantidad de potasio y fósforo depositados en el catalizador gastado en relación con el contenido total de silicio. La fracción 1 es una muestra tomada del primer medidor en el fondo de un tubo de reactor, la fracción 2 es una muestra tomada de 1 a 2 m de distancia del fondo de un tubo de reactor y la fracción 3 es una muestra tomada de 2 a 3 m de distancia del fondo de un tubo de reactor.

Figura 2

muestra la cantidad de carbono y nitrógeno depositados en el catalizador gastado en relación con el contenido total de silicio. La fracción 1 es una muestra tomada del primer medidor en el fondo de un tubo de reactor, la fracción 2 es una muestra tomada de 1 a 2 m de distancia del fondo de un tubo de reactor y la fracción 3 es una muestra tomada de 2 a 3 m de distancia del fondo de un tubo de reactor.

Figura 3

muestra el rendimiento catalítico del catalizador gastado regenerado de acuerdo con un método de la técnica anterior en comparación con el rendimiento catalítico del catalizador fresco en condiciones de epoxidación por lo demás idénticas.

40

Se indican la tasa de conversión basada en peróxido de hidrógeno, las selectividades normalizadas basadas en peróxido de hidrógeno y propeno del catalizador gastado y el catalizador nuevo y, además, la temperatura de reacción (°C) del catalizador gastado, así como del catalizador nuevo.

Figura 4

muestra un espectro FT-IR de catalizador fresco. El eje x muestra el número de onda (wn) en cm<sup>-1</sup>, el eje y muestra la absorbancia (A).

Figura 5

muestra un espectro de FT-IR del catalizador gastado después de los ciclos de regeneración, cada ciclo comprende los pasos (a) a (b) de acuerdo con la invención. El eje x muestra el número de onda (wn) en cm<sup>-1</sup>, el eje y muestra la absorbancia (A).

50

Figura 6

muestra el rendimiento catalítico del catalizador gastado que se ha sometido a cinco ciclos de regeneración que comprenden los pasos (a) a (b) de acuerdo con la invención en comparación con el rendimiento catalítico del catalizador nuevo en condiciones de epoxidación por lo demás idénticas. Se indican la tasa de conversión de peróxido de hidrógeno, las selectividades normalizadas basadas en peróxido de hidrógeno y basadas en propeno del catalizador regenerado y el catalizador nuevo y, además, la temperatura de reacción (°C) aplicada cuando se usa el catalizador regenerado y el catalizador nuevo.

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

60

## Ejemplos

**Ejemplo de Referencia 1: Preparación de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio (ZnTiMWW);**

65

### 1.1 Preparación de MWW que contiene boro

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. 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. 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. La torta de filtro así obtenida se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización utilizando nitrógeno técnico como gas de secado. 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.

### 1.2 Preparación de MWW desboronado

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. 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 tasa 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. 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. 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.

A partir de la torta de filtro secada con nitrógeno que tiene un contenido de humedad residual del 79 % obtenida anteriormente, 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 utilizando nitrógeno técnico como gas de secado. 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. 54,16 kg del material zeolítico desboronado de estructura tipo MWW se transfirieron 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 tetrabutilortotitanato 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.). 24,00 kg de agua desionizada se llenaron 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 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 las aguas madres separadas se transfirieron a la descarga de aguas residuales. La torta de filtro se lavó cuatro veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 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, teniendo la suspensión un contenido de sólidos del 15 % en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización utilizando nitrógeno técnico como gas de secado. 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.

### 1.4 Tratamiento ácido de TiMWW

El material de TiMWW secado por pulverización obtenido en la sección 1.3 anterior se sometió a tratamiento ácido, seguido de secado por pulverización y calcinación como se describe a continuación. 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 tasa de agitación se aumentó a 70 r.p.m. En 1 h, la mezcla en el recipiente se calentó a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura y bajo presión autógena durante 20 h 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 2,5 bar. Después del último paso de lavado, la torta de filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. El agua de lavado después del sexto paso de lavado tenía un pH de alrededor de 2,7. Se obtuvieron 225,8 kg de torta de filtro seca. A partir de la torta de filtración obtenida, 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 utilizando nitrógeno técnico como gas de secado. 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. 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 66131 fue de 612 m<sup>2</sup>/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 442 m<sup>2</sup>/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 (millilitro/gramo), el área de poro total respectiva 104,6 m<sup>2</sup>/g. El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 80 %, el tamaño promedio de los cristalitos fue de 31 nm.

## 20 1.5 Impregnación de TiMWW con Zn

El material tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado obtenido de acuerdo con 1,4 se sometió luego a una etapa de impregnación. La impregnación se llevó a cabo en 3 lotes a) a c) de la siguiente manera:

- 25 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 calzado obtenido de acuerdo con 1.4. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La tasa de agitación se aumentó a 70 r.p.m.
- 30 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 calzado obtenido de acuerdo con 1.4. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La tasa de agitación se aumentó a 70 r.p.m.
- 35 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 calzado obtenido de acuerdo con 1.4. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en funcionamiento el condensador de reflujo. La tasa 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 h a una tasa 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 las aguas madres se transfirieron a la descarga de aguas residuales.

40 La torta de filtro se lavó cinco veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 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.

## 1.6 Preparación de una moldura

- 50 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 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: Se sometieron 3,4 kg de ZnTiMWW y 0,220 kg de Walocel a amasado en un molino de borde 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 extruible. A partir de entonces, la masa amasada se sometió a extrusión a 65-80 bar, en 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:**

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 a través de XRD fue 74 +/- %, el tamaño promedio de los cristalitos 38,0 nm +/- 10 %. La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 499 m<sup>2</sup>/g, el área de superficie específica BET de múltiples puntos determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 361 m<sup>2</sup>/g. El volumen total de intrusión (explique) 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 m<sup>2</sup>/g.

15 **1.7 Posttratamiento de la moldura**

Partiendo de los filamentos calcinados obtenidos de acuerdo con la sección 1.6, 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 los moldes calcinados obtenidos de acuerdo con el Ejemplo 2. 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 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 27,5 kg.

**Caracterización de las hebras obtenidas:**

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. 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 inventivo prácticamente no tiene influencia en las características de mesoporo de la moldura (cf. la moldura como se describió anteriormente, que tiene un diámetro de poro promedio respectivo de 20,1 nm). Los macroporos del micropolvo tuvieron un diámetro de poro promedio (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 macroporo de la moldura (cf. la moldura como se describió anteriormente, que tiene un diámetro de poro promedio respectivo de 46,8 nm). El grado de cristalización determinado mediante XRD fue del 64 % +/- 10 %, el tamaño promedio de los cristalitos fue de 39,4 nm +/- 10 %. La superficie de Langmuir se determina mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 418,1 m<sup>2</sup>/g, el área de superficie específica BET multipunto determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 299,8 m<sup>2</sup>/g. El volumen total de intrusión determinado de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 fue de 1,1322 ml/g (mililitro/gramo), el área de poro total respectiva 92,703 m<sup>2</sup>/g.

45 **Ejemplo de Referencia 2: Producción de óxido de propileno a gran escala utilizando el catalizador ZnTiMWW**

Se llevó a cabo una epoxidación de propeno a óxido de propileno usando el catalizador ZnTiMWW obtenido como se describe en el Ejemplo de referencia 1 como se describe en el Ejemplo de referencia 3. La alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno se mezcló con 390 micromoles de aditivo K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> por 1 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la corriente (3). La reacción se llevó a cabo adicionalmente con la condición de que la tasa de conversión de peróxido de hidrógeno fuera de al menos 91 % en todo momento, lo que requirió que la temperatura de reacción aumentara gradualmente.

Aquí, para compensar la pérdida de actividad del catalizador ZnTiMWW, la temperatura inicial de enfriamiento con agua, es decir, la temperatura de reacción, de 30 °C se aumentó gradualmente a 55 °C mientras se realizaba la reacción. La epoxidación se llevó a cabo durante 2100 horas en total.

Después de 2100 horas, el catalizador ZnTiMWW se retiró de los tubos del reactor y se tomaron 12 muestras para el análisis elemental. Se tomó una muestra del catalizador ubicado en cada medidor del reactor.

60 Las muestras 1 a 12 se analizaron utilizando la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP). La Figura 1 muestra las cantidades de potasio y fósforo depositadas en el catalizador gastado representadas como relaciones molares en relación con el contenido de silicio, este último que esencialmente no cambia en el curso de la reacción. Esto corresponde a aprox. 0,5 a 2 % en peso de potasio y aprox. 0,5 a 2 % en peso de fósforo con respecto a la cantidad total de catalizador. La Figura 2 muestra las cantidades de carbono y nitrógeno depositadas en el catalizador gastado graficadas como proporciones molares en relación con el contenido de silicio.

**Ejemplo de Referencia 3: Configuración de la reacción de epoxidación (a gran escala)**

De acuerdo con una configuración a gran escala, la reacción de epoxidación se llevó a cabo de la siguiente manera:

**5 a) Epoxidación en un reactor principal de epoxidación (unidad de epoxidación A)**

El reactor principal A era un reactor de haz de tubos montado verticalmente con 5 tubos (longitud de los tubos: 12 m, diámetro interno del tubo: 38 mm), cada tubo está equipado con un termopar multipunto colocado axialmente con 10 puntos de medición equidistantes encerrados en un termopozo adecuado con un diámetro de 18 mm. Cada tubo se cargó con 17,5 kg de las piezas moldeadas de catalizador ZnTiMWW preparadas de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, sección 1.7 (piezas moldeadas postratadas). El espacio libre que finalmente quedó se llenó con esferas de esteatita (diámetro de 3 mm). El calor de reacción se eliminó haciendo circular un medio de transferencia de calor termoestabilizado (mezcla de agua/glicol) en el lado de la carcasa en corriente paralela a la alimentación. El caudal del medio de transferencia de calor se ajustó para que la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida no superara los 1 °C. La temperatura de reacción a la que se hace referencia a continuación se definió como la temperatura del medio de transferencia de calor que ingresa a la carcasa del reactor. A la salida del reactor, la presión se controló mediante un regulador de presión y se mantuvo constante a 20 bar.

El reactor se alimentó desde abajo con una corriente monofásica líquida (1). La corriente 1 se preparó mezclando tres corrientes (2), (3) y (4). La temperatura de la corriente (1) no se controló activamente, pero generalmente estaba en el intervalo de 20 a 40 °C:

Corriente (2) con un caudal de 85 kg/h. Al menos 99,5 % en peso de la corriente (2) consistió en acetonitrilo, propeno y agua. Esta corriente (2) provino de los fondos de la unidad de destilación de reciclaje de acetonitrilo (J).

La corriente (3) que tenía un caudal de 15 kg/h era una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tenía una concentración de peróxido de hidrógeno del 40 % en peso (grado "crudo/lavado" de Solvay con un COT en el intervalo de 100 a 400 mg/kg). La solución acuosa de peróxido de hidrógeno se suministró desde un tanque de almacenamiento, lo que permitió una alimentación continua, y se alimentó utilizando una bomba dosificadora adecuada.

La corriente (4) fue una corriente de reposición de acetonitrilo puro (grado químico, de Ineos, pureza de alrededor de 99,9 %, que contiene entre 70-180 ppm en peso de propionitrilo, 5-20 ppm en peso de acetamida y menos de 100 ppm en peso de agua como impurezas). Se agregó suficiente acetonitrilo fresco para compensar las pérdidas en el proceso. En condiciones regulares, se agregó un promedio de 100 a 150 g/h de acetonitrilo de reposición.

La corriente de salida que sale de la unidad de epoxidación A se muestreó cada 20 minutos para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno utilizando el método de sulfato de titanilo y para calcular la conversión de peróxido de hidrógeno. La conversión de peróxido de hidrógeno se definió como  $100 \times (1 - m_{\text{out}}/m_{\text{in}})$  donde  $m_{\text{in}}$  es el caudal molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la alimentación del reactor y  $m_{\text{out}}$  es el caudal molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la salida del reactor. Con base en los valores de conversión de peróxido de hidrógeno obtenidos respectivamente, la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor se ajustó para mantener la conversión de peróxido de hidrógeno esencialmente constante en el intervalo de 90 a 92 %. La temperatura de entrada del medio de transferencia de calor se estableció en 30 °C al comienzo de una ejecución dada con un lote nuevo del catalizador de epoxidación y se aumentó, si es necesario, para mantener la conversión de peróxido de hidrógeno en el intervalo mencionado. El aumento de temperatura requerido fue generalmente inferior a 1 °C/d.

**45 b) Eliminación intermedia de óxido de propileno (unidad de destilación B)**

Después de la liberación de presión, el efluente de la unidad de epoxidación A (corriente (5)) se envió a una columna intermedia de eliminación de óxido de propileno (unidad de destilación B) que funcionaba a alrededor de 1,1 bar. La columna tenía 6 m de altura, un diámetro de 200 mm y estaba equipada con 30 bandejas de burbujas, un evaporador y un condensador. La alimentación a la columna ingresó por encima de la bandeja de burbujas 25 (contada desde la parte superior). La corriente de cabeza que salía de la columna con alrededor de 50 °C contenía principalmente óxido de propileno, propeno sin convertir y pequeñas cantidades de oxígeno formado como subproducto. Esta corriente se condensó parcialmente ( $T = 15-25$  °C) y el líquido condensado sirvió como corriente de reflujo interna, mientras que la parte gaseosa (corriente (6)) se envió a la columna de separación de ligeros (unidad de destilación D).

55 La temperatura de los fondos de la columna intermedia de eliminación de óxido de propileno fue de alrededor de 80 °C. La corriente de fondo (corriente (7)) estaba casi libre de óxido de propileno (< 300 ppm en peso) y era una mezcla de acetonitrilo (alrededor de 78-80 % en peso), agua (alrededor de 18-20 % en peso), epóxido de hidrógeno no convertido y calderas pesadas que tenían un punto de ebullición normal superior a 100 °C, siendo la caldera pesada principal propilenglicol. Esta corriente de fondo (7) se enfrió posteriormente a 35 °C y se bombeó al reactor de acabado (unidad de epoxidación C; véase la sección c) a continuación) utilizando una bomba dosificadora adecuada.

**c) Epoxidación en un reactor de acabado (unidad de epoxidación C)**

La corriente de alimentación total al reactor de acabado C se obtuvo mezclando la corriente (7) obtenida de acuerdo con la sección b) anterior con una corriente (8) de propeno líquido de calidad polimérica que contiene propano (pureza ≥ alrededor de 99,5 %, tasa de alimentación: 0,9 kg/h, a temperatura ambiente). Ambas corrientes (7) y (8) se mezclaron

usando un mezclador estático y se alimentaron al fondo del reactor de acabado C.

El reactor de acabado C era un reactor de lecho fijo operado adiabáticamente. En este contexto, el término "adiabático" se refiere a un modo de operación según el cual no se lleva a cabo un enfriamiento activo y según el cual el reactor de acabado está adecuadamente aislado para minimizar las pérdidas de calor). El reactor de acabado C tenía una longitud de 4 m y un diámetro de 100 mm. El reactor se llenó con 9 kg del mismo catalizador de epoxidación que se utilizó en el reactor de epoxidación principal A. El espacio libre se llenó con esferas de esteatita (diámetro de 3 mm). La presión de funcionamiento del reactor de acabado C fue de 10 bar, que se mantuvo constante mediante un regulador de presión adecuado a la salida del reactor. La salida del reactor de acabado C se muestreó cada 20 minutos para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno utilizando el método de sulfato de titanilo.

El efluente del reactor de acabado C, corriente (9), se despresurizó en un tambor de evaporación instantánea, y tanto el líquido como el gas de este tambor se alimentaron a una columna de separación de caldera ligera (unidad de destilación D).

La corriente (6) obtenida de la parte superior de la columna intermedia de eliminación de óxido de propileno (unidad de destilación B) y la corriente (9) obtenida como efluente del reactor de acabado C (unidad de epoxidación C) constituyen juntas el efluente de la reacción de epoxidación.

#### 20 Ejemplo de Referencia 4: Configuración de la reacción de epoxidación (microplanta)

Un reactor tubular (longitud: 1,4 m, diámetro interno: 7 mm) equipado con una camisa para termoestatización se cargó con 15 g del catalizador deseado en forma de hebras con un diámetro de 1,5 mm como se describe en los ejemplos a continuación. El volumen restante del reactor se llenó con material inerte (esferas de esteatita, de 2 mm de diámetro, a una altura de aproximadamente 5 cm en el extremo inferior del reactor y el resto en el extremo superior del reactor). El reactor se termoestatizó haciendo fluir un medio de transferencia de calor (una mezcla de agua y etilenglicol) a través de la camisa. El medio de transferencia de calor se alimenta en el extremo inferior de la camisa para que fluya en paralelo al contenido del reactor. La temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa se define como la temperatura de reacción. El caudal del medio de transferencia de calor se ajusta de modo que la diferencia entre la temperatura de entrada y salida no sea superior a 1 °C.

La presión en el reactor se controla mediante una válvula de control de presión adecuada y se mantiene constante a 20 bar (abs).

35 La corriente de alimentación del reactor se combina a partir de tres corrientes de alimentación separadas, que se dosifican mediante el uso de bombas dosificadoras separadas. La primera corriente consiste en acetonitrilo (caudal: 68 g/h). La segunda corriente consiste en propileno licuado de grado polimérico (caudal: 11 g/h) y la tercera corriente consiste en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una concentración de 40 % en peso (caudal: 17 g/h). El aditivo de sal de potasio utilizado en los experimentos se disolvió en la solución de peróxido de hidrógeno. Las tres corrientes de alimentación se premezclaron antes de que se alimentaran a temperatura ambiente al fondo del reactor tubular. En las condiciones utilizadas, la alimentación es líquida y solo hay una fase líquida presente.

45 Los experimentos se realizaron de manera continua. Al inicio de la ejecución ( $t = 0$  se define en el que se inicia la bomba dosificadora de  $H_2O_2$ ), la temperatura de reacción se estableció en 30 °C. Con un catalizador nuevo, esto da como resultado inicialmente una conversión del 100 % de peróxido de hidrógeno. Después de un cierto período de tiempo (generalmente dentro de las 100 horas en la corriente), la conversión de peróxido de hidrógeno comienza a caer. Luego se ajusta la temperatura (generalmente una o dos veces al día es suficiente) para mantener la conversión de peróxido de hidrógeno entre 85 y 95 %. Durante la mayor parte del tiempo en funcionamiento, la conversión se mantiene entre el 88 y el 92 %. El efluente del reactor después de que se recogió la válvula de control de presión, se pesó y se analizó.

50 Los componentes orgánicos (con la excepción de los hidroperoxipropanoles) y el  $O_2$  se analizaron en dos cromatógrafos de gases separados. El peróxido de hidrógeno se determinó colorimétricamente utilizando el método del sulfato de titanilo. El contenido de hidroperoxipropanoles (una mezcla de 1-hidroperoxipropanol-2 y 2-hidroperoxipropanol-1) se determinó midiendo el contenido total de peróxido (yodométricamente) y luego restando el contenido de peróxido de hidrógeno. Además, la concentración de hidroperoxipropanol también se puede verificar de forma cruzada determinando la cantidad de propilenglicol antes y después de la reducción con un exceso de trifenilfosfano. La diferencia entre los dos valores da la cantidad de hidroperoxipropanoles presentes en la muestra no reducida.

60 La selectividad para el óxido de propileno dada es relativa a  $H_2O_2$  y se calculó como 100 veces la proporción de moles de óxido de propileno en el efluente del reactor dividida por la suma de moles de óxido de propileno más propilenglicol más el doble de moles de hidroperoxipropanoles y el doble de moles de  $O_2$  (el factor dos refleja la estequiometría de las reacciones que conducen a estos productos:  $2 H_2O \rightarrow 2 H_2O + O_2$  y Propileno +  $2 H_2O_2 \rightarrow$  hidroperoxipropanol +  $H_2O$ ).

#### 65 Ejemplo Comparativo 1 Regeneración convencional del catalizador Zn TiMWW

El catalizador de ZnTi-MWW gastado de las fracciones 1 a 3 del Ejemplo de referencia 2 se regeneró sometiéndolo a un

tratamiento térmico. Específicamente, se transfirieron 30 g del catalizador gastado a un horno. El catalizador de ZnTiMWW se puso en contacto con nitrógeno a una temperatura de 120 °C para eliminar los compuestos de reacción volátiles, después de lo cual el catalizador de ZnTiMWW se calcinó en un horno al aire a 450 °C durante 5 horas.

5 **Ejemplo Comparativo 2 Rendimiento catalítico del catalizador ZnTiMWW regenerado convencionalmente**

Después de la regeneración de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1, el rendimiento catalítico del catalizador de ZnTiMWW de regeneración se comparó con el rendimiento catalítico del catalizador de ZnTiMWW nuevo.

10 Se realizaron dos reacciones de epoxidación separadas de acuerdo con la configuración como se describe en el Ejemplo de referencia 3 usando 15 g de catalizador ZnTiMWW fresco y con 15 g de catalizador ZnTiMMW regenerado convencionalmente, respectivamente, en condiciones de reacción por lo demás idénticas.

15 La epoxidación usando catalizador ZnTiMWW fresco se terminó después de 405 horas, mientras que la epoxidación usando el catalizador ZnTiMWW regenerado convencionalmente se terminó después de 500 horas. Las temperaturas de reacción (es decir, las temperaturas del agua de enfriamiento) se ajustaron en cada experimento de modo que en todo momento la tasa de conversión de peróxido de hidrógeno fuera de al menos 91 %.

20 En la Figura 3, se compararon la selectividad basada en peróxido de hidrógeno, la selectividad basada en propeno (C3), la tasa de conversión basada en peróxido de hidrógeno y la temperatura de reacción requerida para mantener una tasa de conversión para peróxido de hidrógeno de al menos 91 % del catalizador ZnTiMWW fresco y el ZnTiMWW regenerado convencionalmente. Las cantidades de productos obtenidos y la cantidad de educto convertido se determinaron mediante cromatografía de gases.

25 Para el catalizador ZnTiMWW fresco, la temperatura de reacción podría mantenerse a 35 °C durante la mayor parte del tiempo de reacción para mantener una tasa de conversión basada en peróxido de hidrógeno de al menos 91 %. Además, las selectividades basadas en peróxido de hidrógeno y propeno se mantuvieron por encima del 98 % durante el período de tiempo en que se realizó la epoxidación con catalizador ZnTiMWW fresco.

30 El catalizador de ZnTiMWW regenerado convencionalmente como se describe en el Ejemplo Comparativo 1 requirió un aumento significativo de la temperatura de reacción hasta 64 °C para mantener una tasa de conversión basada en peróxido de hidrógeno de al menos 91 %. Si bien la selectividad basada en propeno también se mantuvo por encima del 98 % similar al catalizador ZnTiMWW fresco, la selectividad basada en peróxido de hidrógeno disminuyó al 94 % después de 400 horas cuando se usó el catalizador ZnTiMWW regenerado solo por calentamiento.

35 **Ejemplo 1: Regeneración única del catalizador ZnTiMWW de acuerdo con la invención**

Se realizaron dos regeneraciones separadas de acuerdo con la invención a dos temperaturas de lavado diferentes. Se realizó una regeneración lavando el catalizador a 50 °C y se realizó otra regeneración lavando el catalizador a 70 °C. Para 40 cada experimento, se utilizaron 40 g de catalizador ZnTiMWW gastado de las fracciones 1 a 3 del Ejemplo 1.

El lavado del catalizador ZnTiMWW se realizó en ambos experimentos utilizando un tubo de vidrio de doble manta refrigerado por agua como reactor con una longitud de 1 m y un diámetro interno de 20 mm. Las temperaturas del agua se controlaron mediante un termostato para mantener la temperatura constante durante el procedimiento de lavado 45 respectivo. El agua se introdujo en el manto del reactor a través de una bomba con un caudal de 4 ml/min (correspondiente a una WHSV de 7 h<sup>-1</sup>) en flujo ascendente.

A 50 °C, el lavado se realizó durante 420 min. A 70 °C, el lavado se realizó 410 min. En ambos experimentos, el lavado se realizó hasta que se determinó que la conductividad del agua de lavado que salía del reactor en la parte superior era de aprox. 200 microSiemens/cm. La conductividad se determinó utilizando un conductómetro (WTW, LF320) con una celda de medición de conductividad estándar (Tetra Con 325).

Después del lavado, el catalizador de ZnTiMWW se secó en ambos experimentos en el reactor de vidrio de doble manta en una corriente de gas nitrógeno de 100 l/h a 40 °C durante 16 horas, después de lo cual el catalizador de ZnTiMWW se 55 retiró del reactor y se calcinó en un horno a 450 °C en aire durante 5 horas.

Después de las regeneraciones del catalizador ZnTiMWW a 50 °C y 70 °C, las composiciones individuales se determinaron mediante análisis elemental. El análisis elemental se realizó como se indica en el Ejemplo de referencia 2 y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1 a continuación.

**Tabla 1**

Resultados del Ejemplo 1												
Lavado a 50 °C							Lavado a 70 °C					
no.	tiempo /min	K / g	P / g	Si / g	Ti / g	Zn / g	tiempo / min	K / g	P / g	Si / g	Ti / g	Zn / g
1	0	0,34	0,27	13,5	0,45	0,41	0	0,34	0,27	13,5	0,45	0,41
2	180	0,14	0,11	0,04	0,006	0,008	170	0,20	0,14	0,06	0,005	0,010
3	300	0,04	0,03	0,03	0,003	0,005	290	0,05	0,02	0,04	<0,004	<0,004
4	420	0,03	0,01	0,02	0,002	0,004	410	0,03	0,01	0,03	<0,004	<0,004
5	lavado residual	0,01	<0,01	<0,01	<0,001	0,001	lavado residual	0,01	<0,01	0,03	<0,004	<0,004
6	calcinado	0,13	0,11	13,2	0,43	0,37	calcinado	0,06	0,09	13,2	0,39	0,36

En la fila n.º 1, se proporcionan las cantidades en g de los compuestos K, P, Si, Ti y Zn en una cantidad total de 40 g de catalizador ZnTiMWW antes de la regeneración. En las filas n.º 2 a 4 se indican las cantidades totales en g de los compuestos K, P, Si, Ti y Zn en el agua de lavado recogida dentro de diferentes períodos de tiempo (fila n.º 2: 0 a 180 min; fila n.º 3: 181 a 300 min; fila n.º 4: 301 a 420 min). Se cree que las pequeñas pérdidas de Si, Ti y Zn observadas durante el lavado se atribuyen a la formación de pequeños finos. En la fila n.º 5, se dan las cantidades totales en g de estos compuestos en el agua residual eliminada del reactor de tubo de vidrio después del lavado terminado. En la fila n.º 6, se indican las cantidades totales en g de dichos compuestos en el catalizador ZnTiMWW después de la regeneración completa, es decir, lavado, secado y calcinación.

10

En consecuencia, después de aprox. 7 horas de lavado, seguido de secado y calcinación, las cantidades totales de K y P se han reducido favorablemente en aprox. 60 % al lavar a 50 °C e incluso más favorablemente en aprox. 82 % y 67%, respectivamente, al lavar a 70 °C.

15

A ambas temperaturas la eliminación de los depósitos es satisfactoria. Sin embargo, es evidente que, al lavar a 70 °C, el potasio y el fósforo depositados en el catalizador ZnTiMWW pueden eliminarse más rápido y a fondo.

#### Ejemplo 2: Regeneración repetida del catalizador ZnTiMWW realizada de acuerdo con la invención

20

34,3 g de ZnTiMWW gastado de las fracciones 1 a 3 del Ejemplo de referencia 2 se sometieron a 5 regeneraciones posteriores como se describe en el Ejemplo 1.

25

El lavado se realizó cada vez a 70 °C. Después de cada ciclo, se determinaron la composición exacta del catalizador ZnTiMWW y otras propiedades, específicamente, su superficie, volumen de poros y resistencia al aplastamiento. Además, se realizó una prueba de óxido de propileno (PO) que es un indicador de la actividad catalítica del catalizador ZnTiMWW.

Las cantidades totales de K, P, Ti, Zn y Si del catalizador ZnTiMWW se determinaron como se describe en el Ejemplo 1 mediante análisis elemental.

30

El área de superficie de Langmuir se determinó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131. El volumen de poros se determinó de acuerdo con la porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133.

35

La resistencia al aplastamiento a la que se hace referencia en el contexto de la presente invención debe entenderse como determinada a través de una máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S, proveedor Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Alemania. En cuanto a los fundamentos de esta máquina y su funcionamiento, se hace referencia al manual de instrucciones respectivo "Registro 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 título del manual de instrucciones se muestra en la Figura 9. Con dicha máquina, un gránulo de catalizador ZnTiMWW se somete a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que se aplasta la hebra. La fuerza a la que se aplasta la hebra se conoce como la resistencia al aplastamiento 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 tasa de cizallamiento bajo una fuerza preliminar de 10 mm/min y una tasa de prueba posterior de 1,6 mm/min. El émbolo móvil verticalmente se conectó a una 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) a investigar, 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 ramales en cada caso.

40

45

En una prueba de PO (prueba de óxido de propileno), el catalizador de ZnTiMWW regenerado de acuerdo con el proceso

de la presente invención se prueba en una 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 introducen 0,63 g del catalizador ZnTiMWW junto con 79,2 g de acetonitrilo y 12,4 g de propeno a temperatura ambiente, y se introducen 22,1 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) en una autoclave de acero. Después de un tiempo de reacción de 4 horas a 40 °C, 5 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.

10 Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

**Tabla 2**

Resultados del Ejemplo 2									
Ciclo	K /% en peso	P /% en peso	Zn /% en peso	Ti /% en peso	Si /% en peso	Superficie Langmuir/ m <sup>2</sup> /g	volumen de poro/ ml/g	resistencia al aplastamiento/ N	Rendimiento PO/% en peso
Catalizador fresco	0	0	1,3	1,4	43	418	1,1	13	8,8
Catalizador gastado	1,10	0,78	1,2	1,3	40	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.
1	0,22	0,30	1,2	1,3	42	412	1,3	n.d.	8,8
2	0,16	0,25	1,2	1,4	42	403	1,2	14	n.d.
3	0,08	0,19	1,2	1,4	42	414	1,4	13	n.d.
4	0,05	0,15	1,2	1,4	42	373	1,3	12	n.d.
5	0,02	0,11	1,2	1,4	42	416	1,4	13	8,3

n.d.\* - no determinado

Los resultados en la Tabla 2 muestran que las cantidades de depósitos de potasio y fósforo pueden reducirse aún más cuando se realiza el proceso de regeneración de la presente invención posteriormente varias veces.

15 A partir de la Tabla 2 también se hace evidente que los contenidos de Zn, Ti y Si del catalizador ZnTiMWW no cambiaron durante un proceso que comprende cinco ciclos de regeneración en comparación con el catalizador ZnTiMWW fresco. Las ligeras variaciones determinadas se consideran dentro del error de medición.

20 Además, la Tabla 2 también muestra que la superficie de Langmuir, el volumen de poros y la resistencia a la trituración del catalizador ZnTiMWW no cambiaron durante el proceso de regeneración repetido en relación con el catalizador ZnTiMWW fresco. Igualmente, las variaciones observadas para los valores determinados se consideran dentro del error de medición.

25 La prueba de PO también mostró que el rendimiento del catalizador ZnTiMWW regenerado repetidamente no cambió significativamente después de cinco ciclos de regeneración.

Además, un espectro IR del catalizador ZnTiMWW fresco que se muestra en la Figura 4 se puede comparar con el 30 espectro IR registrado con el catalizador ZnTiMWW regenerado cinco veces en la Figura 5. Los espectros son en gran medida idénticos, excepto la banda visible a aprox. 3500 cm<sup>-1</sup> en el espectro del catalizador ZnTiMWW regenerado. Este es un indicador de una disminución de los nidos de silanol internos después de la regeneración. Sin embargo, dicha alteración no tiene un impacto en la actividad de un catalizador zeolítico como lo confirman los resultados resumidos en la Tabla 2.

35 En síntesis, estos resultados indican consistentemente que el presente proceso para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita de titanio como material activo, es suficientemente eficaz, de modo que se restaura la actividad catalítica original, sin incluso seguir varios ciclos de regeneración el catalizador no se altera estructuralmente de una manera significativa.

#### 40 **Ejemplo 3: Rendimiento catalítico del catalizador regenerado múltiples veces de acuerdo con la invención**

Después de la regeneración múltiple de acuerdo con el Ejemplo 2, el rendimiento catalítico del catalizador de ZnTiMWW

de regeneración se comparó con el rendimiento catalítico del catalizador de ZnTiMWW nuevo.

Se realizaron dos reacciones de epoxidación separadas en una microplanta con 15 g de catalizador ZnTiMWW fresco y con 15 g de catalizador ZnTiMWW regenerado múltiples veces, respectivamente, en condiciones de reacción por lo demás idénticas.

La microplanta comprendía tubos de reactor refrigerados por agua de 1,4 m de longitud y un diámetro interno de 7 mm. Las alimentaciones introducidas en flujo ascendente fueron en cada caso 68 g/h ACN, 16 g/h H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 % en peso en agua), 10,8 g/h propeno y se utilizó una concentración de 130 micromol KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> por 1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La epoxidación usando el catalizador ZnTiMWW fresco se terminó después de 500 horas, mientras que la epoxidación usando el catalizador ZnTiMWW regenerado múltiples veces se terminó después de 310 horas. Las temperaturas de reacción (es decir, las temperaturas del agua de enfriamiento) se ajustaron en cada experimento de modo que en todo momento la tasa de conversión de peróxido de hidrógeno fue de al menos 91 %.

En la Figura 6, se comparan la selectividad basada en peróxido de hidrógeno, la selectividad basada en propeno, la tasa de conversión basada en peróxido de hidrógeno y las temperaturas de reacción (es decir, temperaturas del agua de enfriamiento) requeridas para mantener una tasa de conversión de al menos 91 % obtenida con catalizador fresco y regenerado múltiples veces, respectivamente. Las selectividades y las tasas de conversión se determinaron como se indica en el Ejemplo Comparativo 2 mediante cromatografía de gases.

Es inmediatamente evidente que las temperaturas de reacción requeridas para mantener la tasa de conversión de peróxido de hidrógeno por encima del 91 % son esencialmente idénticas cuando se compara el catalizador ZnTiMWW fresco y el catalizador ZnTiMWW regenerado cinco veces. En ambos casos, la tasa de conversión a aprox. 45 °C se mantuvo muy por encima del 91 %, con la excepción de un valor atípico justo por debajo de 90 °C después de aprox. 255 h observado para el catalizador ZnTiMWW regenerado múltiples veces.

Además, las selectividades basadas tanto en peróxido de hidrógeno como en propeno permanecieron esencialmente sin cambios mostrando un valor favorablemente alto de aprox. 99 % en el curso de la reacción de epoxidación cuando se compara el catalizador ZnTiMWW regenerado cinco veces de acuerdo con la invención con el catalizador ZnTiMWW fresco.

#### **Ejemplo 4: Regeneración in situ del catalizador ZnTiMWW gastado de acuerdo con la invención**

Se realizó una regeneración de acuerdo con la presente invención en el catalizador ZnTiMWW dentro del reactor utilizado para la epoxidación en el Ejemplo de referencia 2.

El catalizador ZnTiMWW gastado se lavó en los tubos del reactor de 12 m con agua a una velocidad de flujo de 130 l/h a 60 °C durante 17,7 horas, seguido de un lavado con agua a un caudal de 130 l/h a 75 °C durante 4,5 horas. El agua se introdujo en flujo descendente en la parte superior de los tubos del reactor.

Posteriormente, el catalizador ZnTiMWW se secó en el reactor en una corriente de gas nitrógeno también introducida en el fondo de los tubos del reactor. El nitrógeno se introdujo con una velocidad de flujo de 12 m<sup>3</sup>/h a una temperatura de 60 °C durante 96 horas, seguido de una introducción de nitrógeno a un caudal de 14 m<sup>3</sup>/h a 65 °C durante 1 h, seguido además de una introducción de nitrógeno a un caudal de 13 m<sup>3</sup>/h a 70 °C durante 354,5 h. Al final del paso de secado, la humedad del nitrógeno que sale del reactor determinada mediante un sensor de humedad (GE, HygroPro) fue de 243 ppmV, que corresponde a la humedad del gas nitrógeno antes de la introducción en el reactor.

Después del paso de secado completo, el catalizador se calcinó en el reactor durante 6,5 horas a 450 °C, donde la temperatura de calcinación se aumentó gradualmente con una tasa de 0,5 °C/minuto.

Las propiedades del catalizador después de la regeneración cuando se reutilizó en un procedimiento de epoxidación fueron similares a los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 y 3.

#### **Ejemplo de Referencia 5: Caracterización del catalizador**

##### **Ejemplo de Referencia 5.1: Determinación de los valores de Dv10, Dv50 y Dv90**

1,0 g del micropollo se suspende en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 min. La muestra se sometió a la medición en un aparato utilizando los siguientes parámetros: Cama larga Mastersizer S versión 2.15, ser. Nº 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania; ancho focal 300RF mm; longitud del haz 10,00 mm; módulo MS17; sombreado 16,9 %; modelo de dispersión 3 \$\$D; modelo de análisis sin corrección polidispersa.

##### **Ejemplo de Referencia 5.2: Determinación de la concentración de silanol de las molduras de la presente invención**

Para la determinación de la concentración de silanol, los experimentos de <sup>29</sup>Si MAS NMR se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 utilizando rotores de 5,0 mm ZrO<sub>2</sub>. Los espectros de <sup>29</sup>Si MAS

NMR se recolectaron a 79,5 MHz utilizando un pulso de 1,9  $\mu$ s  $\pi/4$  (microsegundo  $\pi/4$ ) con un retardo de reciclaje de 10 s y 4000 escaneos. Todos los espectros de  $^{29}\text{Si}$  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  $^{29}\text{Si}$  MAS dado se deconvoluciona 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 RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS deconvolucionados.

#### Ejemplo de Referencia 5.3: Determinación de la resistencia al aplastamiento de las molduras

La resistencia al aplastamiento a la que se hace referencia en el contexto de la presente invención debe entenderse como determinada a través de una máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S, proveedor Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Alemania. En cuanto a los fundamentos de esta máquina y su funcionamiento, se hace referencia al manual de instrucciones respectivo "Registro 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. Con dicha máquina, una hebra dada se somete a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que la hebra se aplasta. La fuerza a la que se aplasta la hebra se conoce como la resistencia al aplastamiento 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 tasa de cizallamiento bajo una fuerza preliminar de 10 mm/min y una tasa de prueba posterior de 1,6 mm/min. El émbolo móvil verticalmente se conectó a una 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) a investigar, 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 ramales en cada caso.

#### Ejemplo de Referencia 5.4: Espectros de RMN de estado sólido de $^{29}\text{Si}$ con respecto a las estructuras Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup>

El efecto del tratamiento de agua inventivo en el moldeo relacionado con las estructuras Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> en el material se caracterizó comparando los cambios en los espectros de RMN en estado sólido de  $^{29}\text{Si}$  en condiciones comparables. Todos los experimentos de  $^{29}\text{Si}$  RMN de estado sólido de Si se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker Advance con una frecuencia de Larmor de 300 MHz  $^1\text{H}$  (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empaquetaron en rotores  $\text{ZrO}_2$  de 7 mm y se midieron bajo giro de ángulo mágico de 5 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa de  $^{29}\text{Si}$  se obtuvieron utilizando excitación de pulso ( $\pi/2$ ) con un ancho de pulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora de  $^{29}\text{Si}$  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 línea de base 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 máximos distintos (a aproximadamente -118, -115, -113, -110 y -104 ppm) más el hombro claramente visible a -98 ppm. El ajuste se realizó utilizando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) pp 70-76). Los picos se establecieron manualmente en los máximos de pico visibles o en el 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<sup>3</sup> (aquí especialmente: alrededor y por encima de -104 ppm, es decir, "izquierda" de -104 ppm). Además, se observó un aumento de la señal en el lado derecho del espectro (aquí: por debajo de -110 ppm, es decir, "derecha" de -110 ppm), cuya región comprende exclusivamente estructuras Q<sup>4</sup>. Para la cuantificación de los cambios en el espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de los picos "izquierda" y "derecha", de la siguiente manera. Los seis picos se marcaron con 1, 2, 3, 4, 5 y 6, y la proporción Q se calculó con la fórmula  $100 * \{ [a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6] \} / a_3$ . En esta fórmula,  $a_i, i=1..6$  representa el área del pico ajustado al que se atribuyó este número.

#### Ejemplo de Referencia 5.5: Adsorción / desorción de agua - Captación de agua

Las mediciones de isotermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isotermas 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  $\text{N}_2$ . Despues 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 (absorción de agua).

**Ejemplo de Referencia 5.6: Mediciones FT-IR**

10 Las mediciones FT-IR (infrarrojo transformado de Fourier) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. La moldura se pulverizó y luego se prensó en un gránulo autoportante sin el uso de ningún aditivo. El sedimento se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra se pretrató a alto vacío ( $10^{-5}$  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<sup>-1</sup> a una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>. Los espectros obtenidos se representan en una gráfica que tiene en el eje x el número de onda (cm<sup>-1</sup>) y en el eje y la absorbancia (unidades arbitrarias, a.u.). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre estos picos se llevó a cabo una corrección de la línea base. Se analizaron los cambios en la región de 3000 - 3900 cm<sup>-1</sup> y para comparar múltiples muestras, como referencia se tomó la banda a 1880 ± 5 cm<sup>-1</sup>.

15 20 **Ejemplo de Referencia 5.7: Determinación de la cristalinidad mediante XRD**

La cristalinidad de los materiales zeolíticos de acuerdo con la presente invención se determinó 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 theta) 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.

25 30 Los datos se analizaron luego utilizando el software TOPAS V4, donde los picos de difracción agudos se modelaron utilizando un ajuste de Pawley que contenía una celda unitaria con los siguientes parámetros de partida:  $a = 14,4$  Angstrom (1 Angstrom =  $10^{-10}$  m) y  $c = 25,2$  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 cristalitos.

35 **Literatura citada**

- WO-A 98/55229
- WO-A 2011/064191
- EP-A 0 934 116
- EP-A 0 790 07
- EP-A 1 371 414
- EP-A 1 221 442
- WO-A 2005/000827
- WO-A 2007/013739
- EP-A 1 122 249
- US 2003/0187284 A1
- US 2012/142950 A1
- WO 2011/115234 A1
- US 2004/058798 A1
- US5916835A

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la regeneración de un catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio como material catalíticamente activo, dicho catalizador se ha utilizado en un proceso para la preparación de un óxido de olefina que comprende
- 5 (i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelto;
- (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador, obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de olefina, y obtener el catalizador que tiene una sal de potasio depositada sobre el mismo;
- 10 dicho proceso para la regeneración que comprende
- (a) separar la mezcla obtenida de (ii) del catalizador;
- (b) lavar el catalizador obtenido de (a) con un sistema acuoso líquido que comprende menos de 0,1 % en peso de compuestos con un valor de pKa de 8 o menos y contiene al menos 75 % en peso de agua basado en el peso total del sistema acuoso líquido, en donde el lavado se realiza a una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C;
- 15 (c) opcionalmente secar el catalizador obtenido de (b) en una corriente de gas que comprende un gas inerte a una temperatura inferior a 300 °C;
- (d) calcinar el catalizador obtenido de (b) o (c) en una corriente de gas que comprende oxígeno a una temperatura de al menos 300 °C;
- 20 en donde la zeolita que contiene titanio tiene una estructura de marco MFI o estructura de marco MWW.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema acuoso líquido utilizado en (b) contiene al menos 90 % en peso, preferentemente al menos 95 % en peso, más preferentemente al menos 99 % en peso, más preferentemente al menos 99,9 % en peso de agua, basado en el peso total del sistema acuoso líquido.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el lavado en (b) se realiza a una presión en el intervalo de 0,8 a 1,5 bar, preferentemente de 1,0 a 1,4 bar, y una temperatura en el intervalo de 40 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C.
- 30 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el lavado en (b) se realiza hasta que el contenido de potasio del sistema acuoso líquido después de haberse puesto en contacto con el catalizador sea como máximo 1000 ppm en peso, preferentemente como máximo 250 ppm en peso, más preferentemente como máximo 25 ppm en peso.
- 35 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el lavado en (b) se realiza hasta que el contenido de potasio del sistema acuoso líquido después de haber estado en contacto con el catalizador en relación con el contenido de potasio del sistema acuoso líquido antes de haber estado en contacto con el catalizador sea como máximo 333: 1, preferiblemente como máximo 100: 1, más preferiblemente como máximo 10:1.
- 40 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos 90 % en volumen, preferentemente al menos 95 % en volumen, más preferentemente al menos 99 % en volumen de la corriente de gas que comprende un gas inerte de acuerdo con (c) consiste en al menos un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, helio y argón, preferentemente de nitrógeno.
- 45 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el secado en (c) se realiza hasta que el contenido de agua de la corriente de gas que comprende un gas inerte después de haber estado en contacto con el catalizador en relación con el contenido de agua de la corriente de gas que comprende un gas inerte antes de haber estado en contacto con el catalizador es como máximo 1,10 : 1, preferiblemente como máximo 1,08 : 1, más preferiblemente como máximo 1,05 : 1, más preferiblemente como máximo 1,03 : 1.
- 50 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde después de (c), el catalizador seco se calienta a la temperatura de calcinación de acuerdo con (d) con una tasa en el intervalo de 0,5 a 5 K/min, preferentemente de 1 a 4 K/min, más preferentemente de 2 a 3 K/min.
- 55 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el catalizador obtenido a partir de (d) tiene un contenido de potasio de como máximo 0,5 % en peso, preferentemente como máximo 0,4 % en peso, más preferentemente como máximo 0,3 % en peso, basado en el peso total del catalizador y determinado mediante análisis elemental.
- 60 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la mezcla proporcionada en (i) tiene un contenido de potasio con un intervalo molar de potasio con respecto al agente de epoxidación comprendido en la mezcla en el intervalo de  $10 \times 10^{-6}$ :1 a  $1500 \times 10^{-6}$ :1, preferentemente de  $20 \times 10^{-6}$ :1 a  $1300 \times 10^{-6}$ :1, más preferentemente de  $30 \times 10^{-6}$ :1 a  $1000 \times 10^{-6}$ :1.
- 65 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta de acuerdo con (i) se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica, en donde preferentemente al menos una de la al menos una sal de potasio es una sal de potasio orgánica.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelta de acuerdo con (i) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, perclorato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio o hidrogenofosfato de dipotasio o pirofosfato de potasio tal como pirofosfato de potasio monobásico o pirofosfato de potasio dibásico o pirofosfato de potasio tribásico o pirofosfato de potasio tetrabásico, o etidronatos de potasio tales como etidronato de potasio monobásico o etidronato de potasio dibásico o etidronato de potasio tribásico o etidronato de potasio tetrabásico, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en sales de potasio de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos que tienen preferentemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio, y una combinación de al menos una de al menos una sal de potasio orgánica.
- 5 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la zeolita que contiene titanio comprende al menos uno de Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, En, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, preferiblemente al menos un B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, En, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, de más preferiblemente Zn.
- 10 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la zeolita que contiene titanio es un material zeolítico libre de aluminio de MWW o estructura de marco de tipo MWW, que contiene titanio, preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, más preferentemente de 1 a 2 % en peso, calculado como titanio elemental y basado en el peso total de la zeolita que contiene titanio, y que contiene zinc, preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 2 % en peso, calculado como zinc elemental y basado en el peso total de la zeolita que contiene titanio.
- 15 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el catalizador que comprende una zeolita que contiene titanio es un micropolvo que contiene la zeolita que contiene titanio, preferentemente un polvo de pulverización que contiene la zeolita que contiene titanio, o un molde que contiene la zeolita que contiene titanio, preferentemente un molde que contiene un micropolvo que contiene la zeolita que contiene titanio, más preferentemente un molde que contiene un polvo de pulverización que contiene la zeolita que contiene titanio.
- 20 16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el molde que contiene la zeolita que contiene titanio comprende al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 5 a 50 % en peso, más preferentemente de 10 a 40 % en peso, más preferentemente de 20 a 30 % en peso, basado en el peso total del molde.
- 25 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el proceso para la regeneración se lleva a cabo en el reactor en el que la mezcla proporcionada en (i) se somete a condiciones de epoxidación de acuerdo con (ii).
- 30 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende además emplear el catalizador obtenido de (d) en un proceso para la preparación de un óxido de olefina, preferentemente en un proceso de epoxidación de olefina que comprende
- 35 (i') proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, una olefina, un agente de epoxidación y una sal que comprende potasio al menos parcialmente disuelto;
- 40 (ii') someter la mezcla proporcionada en (i') en un reactor a condiciones de epoxidación en presencia del catalizador obtenido de (d), obteniendo una mezcla que comprende el disolvente orgánico y el óxido de olefina.

Figura 1

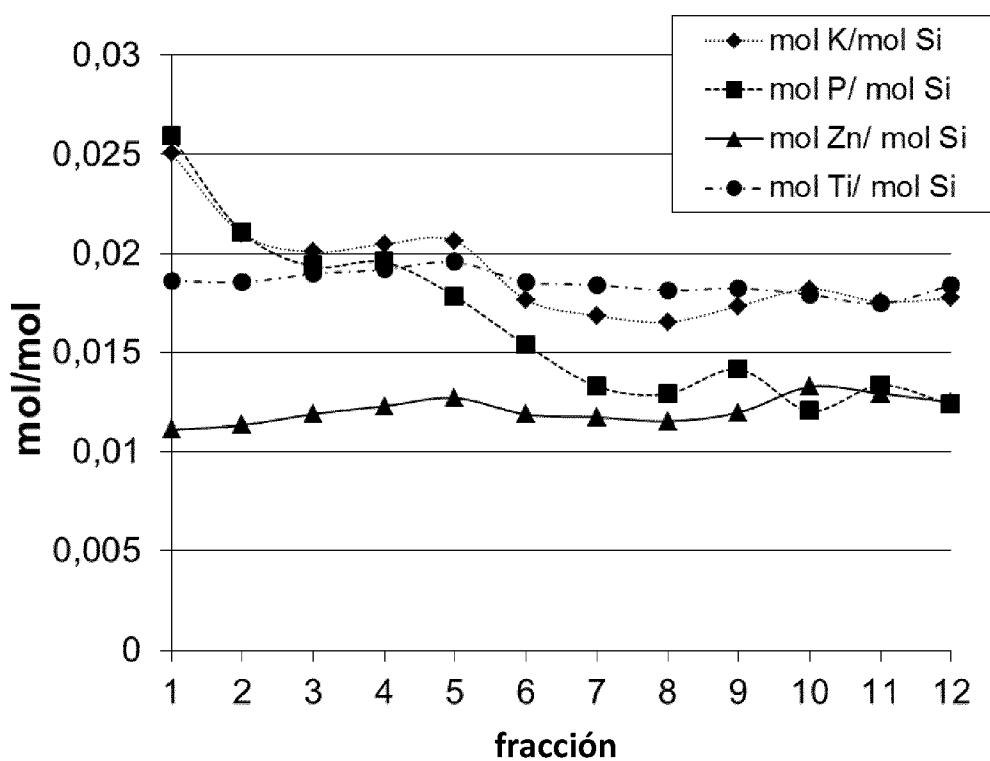
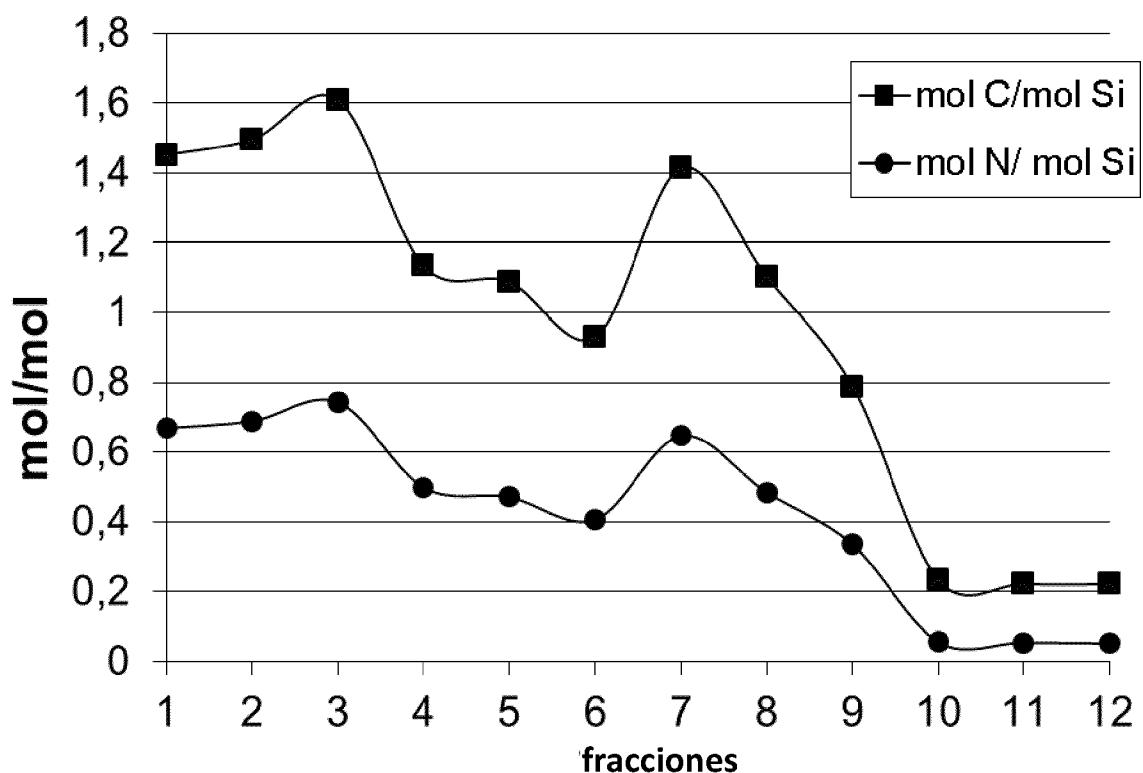
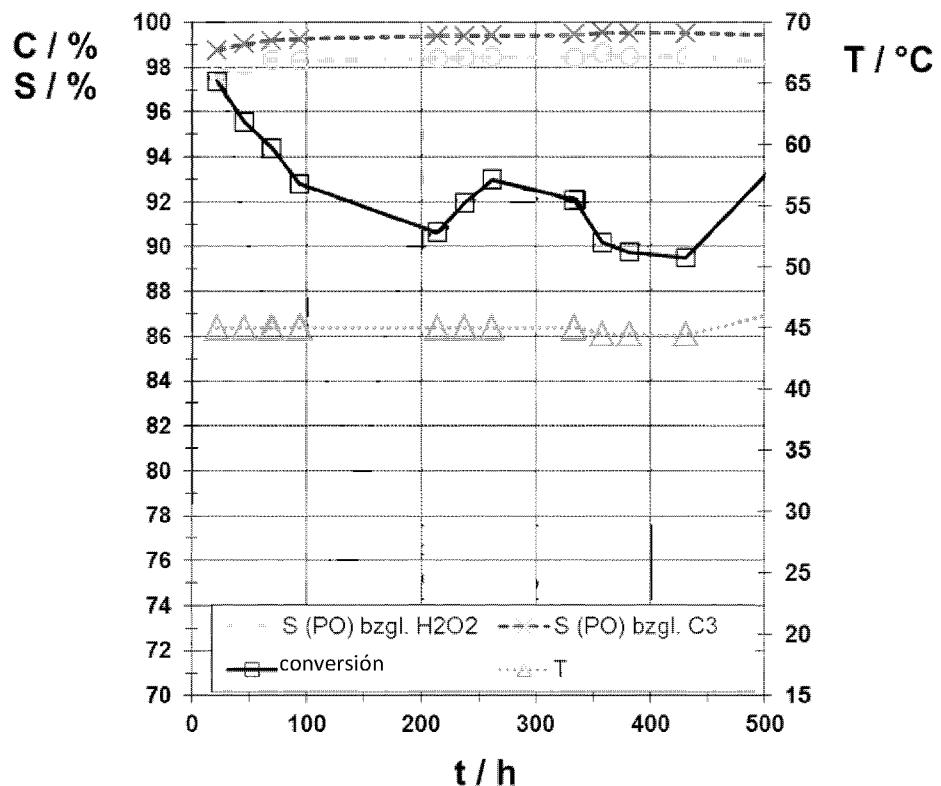


Figura 2

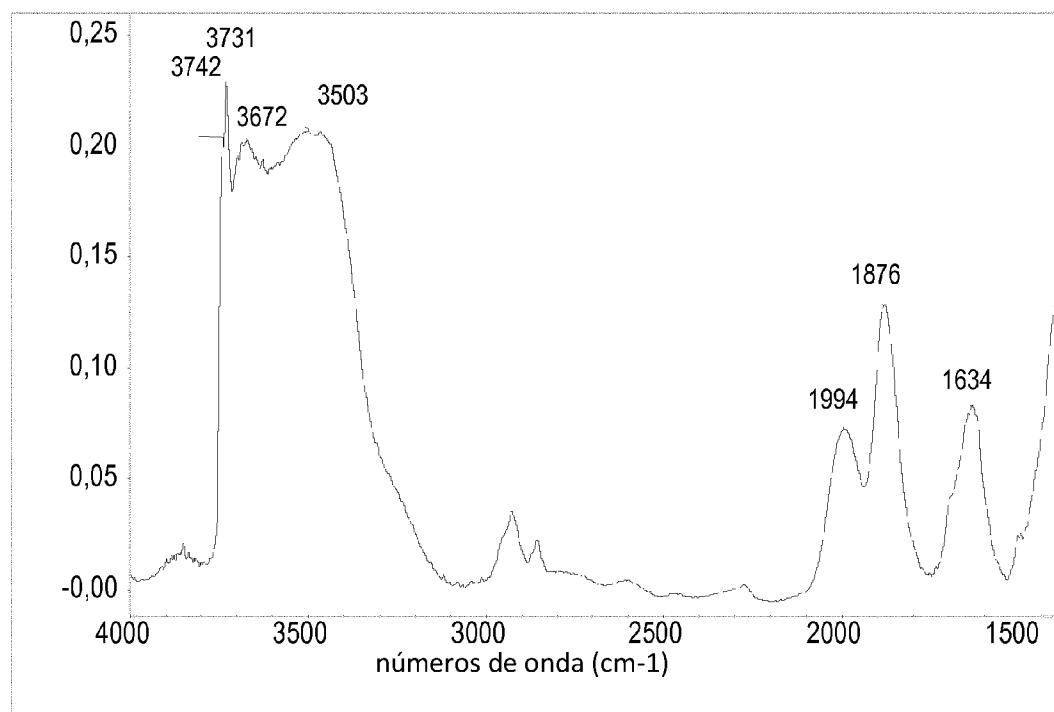


**Figura 3**

# ES 2 970 242 T3

**Figura 4**

Absorbancia



# ES 2 970 242 T3

**Figura 5**

absorbancia

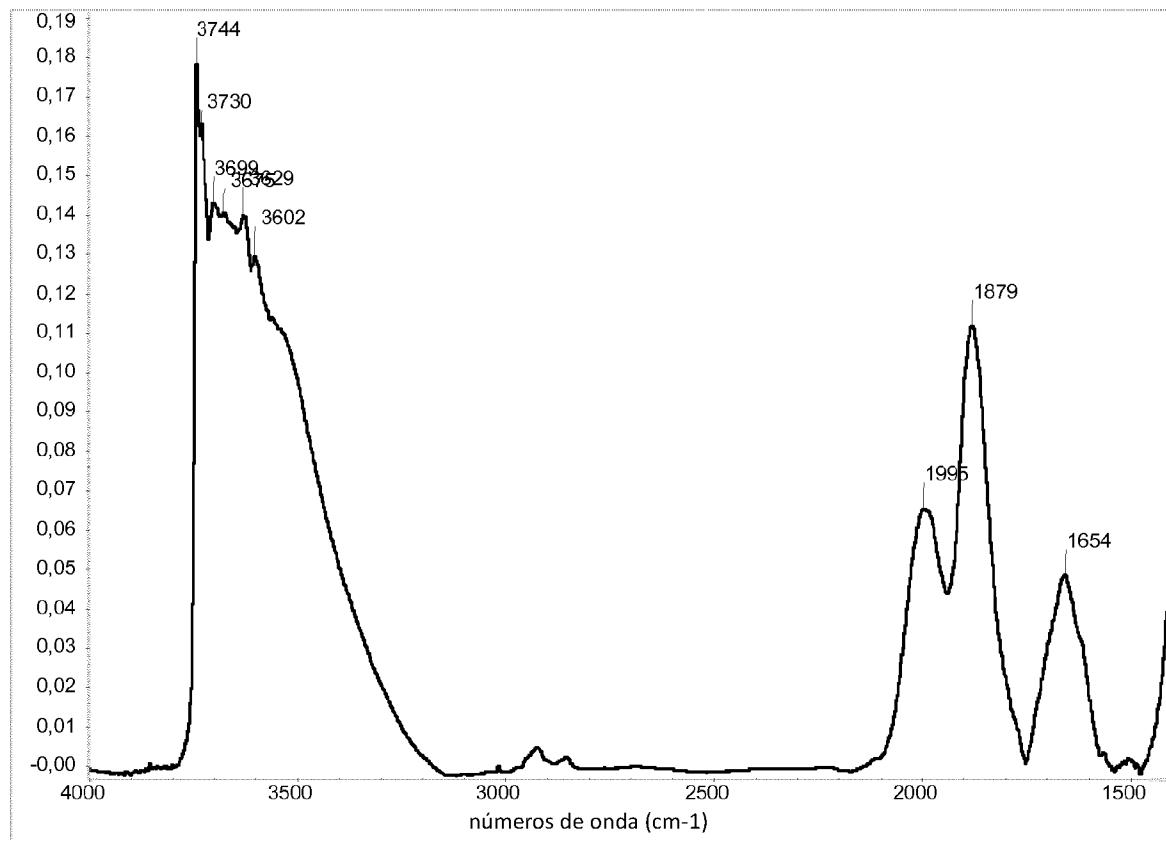


Figura 6

