

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 181**

51 Int. Cl.:

B01J 29/86 (2006.01)

C01B 37/00 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2017 PCT/EP2017/082366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018 WO18108875**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2017 E 17816718 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 3554694**

54 Título: **Un proceso para la preparación de una zeolita que contiene titanio**

30 Prioridad:

13.12.2016 EP 16203604

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
MÜLLER, ULRICH;
VOGELSANG, REGINA;
BRUNS, NICOLE SABINE y
WEIDERT, JAN-OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 979 181 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un proceso para la preparación de una zeolita que contiene titanio

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene un material zeolítico desboronado una fuente de titanio, y un compuesto de plantilla MWW, sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa, y reciclar un compuesto de plantilla MWW comprendido en la mezcla acuosa. Además, la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que se puede obtener u obtuvo de este proceso, y el uso del material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW.

15 Los catalizadores de TiMWW se preparan en general en un proceso de síntesis que implica una o más etapas de cristalización hidrotérmica en la presencia de un compuesto de plantilla MWW tal como piperidina. Se hace referencia, por ejemplo, al documento WO 2013/117536 A1 donde se divulga un proceso de múltiples pasos para preparar un catalizador TiMWW, en particular ZnTiMWW, que comprende dos etapas de síntesis hidrotérmica. En general, el compuesto de plantilla MWW se usa en exceso y se pierde con el agua residual o se quema durante la calcinación de la zeolita MWW. Por otro lado, el compuesto de plantilla MWW es un compuesto caro y representa una importante contribución de costos al proceso de síntesis.

20 El documento US 2015/368115 A1 divulga un proceso para preparar un material zeolítico que contiene titanio con estructura tipo MWW, donde un licor madre que comprende un Ti-MWW es pulverizado. No se divulga el reciclaje del compuesto de plantilla MWW; más bien, el documento US 2015/368115 A1 divulga solo un reciclaje de licor madre después de la síntesis del precursor de B-MWW, es decir, después de la formación del precursor de B-MWW inicial, en donde dicho precursor de B-MWW se separa de su licor madre y dicho licor madre se recicla en la síntesis hidrotérmica del precursor de B-MWW.

25 Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue proporcionar un proceso que hace que la síntesis de un catalizador de TiMWW sea más económica.

30 Sorprendentemente, se encontró que esta diana se puede resolver mediante un proceso que comprende una recuperación específica del compuesto de plantilla MWW y un reciclaje del compuesto de plantilla MWW recuperado, en particular a una de las dos etapas de síntesis hidrotérmica descritas anteriormente.

35 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW, que comprende

40 (i) preparar un material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica consiste en B, Si, O y H, y en donde para preparar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, se emplea un compuesto de plantilla MWW;

(ii) desboronar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW preparado en (i), obtener un material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado consiste en B, Si, O y H y en donde la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado tiene sitios estructura vacíos;

45 (iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), una fuente de titanio, que es tetra-n-butilortitanato, y un compuesto plantilla MWW, que es piperidina, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (iii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW piperidina con respecto a Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), es al menos 0,5:1;

50 (iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del compuesto de plantilla MWW piperidina empleado en (iii.1), un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina empleado en (iii.1) y n-butanol;

55 (iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del compuesto de plantilla MWW piperidina y n-butanol y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina;

(x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv); en donde en (x), separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) comprende

60 (x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa

que comprende la sal de piperidina y n-butanol;

(x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obtener una fracción inferior enriquecida en agua y la sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1);

(x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de fondo obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de fondo, obtener una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;(x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción de fondo enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3);

(v) reciclar la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) o la fracción superior obtenida en (x.4) en al menos uno de (i) y (iii.2).

Etapa (iii)

Con respecto a la incorporación de titanio en el material zeolítico desboronado de acuerdo con (iii), la fuente de titanio es tetra-n-butilortotitanato.

Preferentemente, en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO_2 y comprendida en la fuente de titanio, con respecto a Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), está en el intervalo de 0,005:1 a 0.1:1, más preferentemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,08:1, más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,06:1. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, de 0,02:1 a 0,04:1 o de 0,03:1 a 0,05:1 o de 0,04:1 a 0,06:1.

El compuesto de plantilla MWW es piperidina.

En la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto a Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), está preferentemente en el intervalo de 0,5:1 a 1,4:1, más preferentemente en el intervalo de 0,5:1 a 1,7:1, más preferentemente en el intervalo de 0,8:1 a 1,5:1, más preferentemente en el intervalo de 1,0:1 a 1,3:1. Además, en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (ii.1), la relación molar de H_2O con respecto al Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), está preferentemente en el intervalo de 8:1 a 20:1, más preferentemente de 10:1 a 18:1, más preferentemente de 12:1 a 16:1.

Por lo tanto, la incorporación de titanio en el material zeolítico desboronado de acuerdo con (iii) comprende(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), tetra-n-butilortotitanato como la fuente de titanio y piperidina como el compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), está en el intervalo de 12:1 a 16:1.

Preferentemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii.2) se lleva a cabo a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 80 a 250 °C, más preferentemente en el intervalo de 120 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 160 a 180 °C. Preferentemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii.2) se lleva a cabo durante un periodo de tiempo en el intervalo de 10 a 100 h, más preferentemente en el intervalo de 20 a 80 h, más preferentemente en el intervalo de 40 a 60 h. Se prefiere que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii.3) se lleve a cabo en un sistema cerrado, preferentemente bajo presión autógena.

Por lo tanto, se prefiere que la incorporación de titanio en el material zeolítico desboronado de acuerdo con (iii) comprenda

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), tetra-n-butilortotitanato como fuente de titanio y piperidina como compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), se encuentra en el intervalo de 12:1 a 16:1;

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a 180 °C en un sistema cerrado bajo presión autógena a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1) y un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1).

Preferentemente, ni durante (iii.2), ni después (iii.2) y antes (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW se separa de sus aguas madre. En general, es posible que el licor madre obtenido de (iii.2) se concentre o diluya adecuadamente antes de (iv).

Etapa (iv)

Preferentemente, el licor madre sometido a (iv) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene

estructura tipo MWW que comprende la segunda porción de la piperidina tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de concentrar o diluir, en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferentemente en el intervalo de 10 a 20% en peso, con base en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción de la piperidina.

5

Con respecto al método de separación sólido-líquido utilizado en (iv), en general se pueden concebir todos los métodos adecuados, por ejemplo, destilación o similares. Preferentemente, el método de separación sólido-líquido utilizado en (iv) comprende secado rápido, más preferentemente secado por pulverización, secado por centrifugación-instantánea o secado por microondas, más preferentemente secado por pulverización del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW empleado en (iii.1). Con respecto al secado por pulverización en (iv), la temperatura de entrada del gas de secado está preferentemente en el intervalo de 200 a 700 °C, más preferentemente de 200 a 350 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está preferentemente en el intervalo de 70 a 190 °C.

10

15 Por lo tanto, se prefiere que el proceso de acuerdo con la presente invención comprenda

(iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

20

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), tetra-n-butilortotitanato como fuente de titanio y piperidina como compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), se encuentra en el intervalo de 12:1 a 16:1;

25

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a 180 °C en un sistema cerrado bajo presión autógena a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y n-butanol;

30

(iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato de las aguas madre usando secado por pulverización, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del tetra-n-butilortotitanato y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato, y n-butanol.

35

Se prefiere que al menos 99% en peso, más preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso de la mezcla acuosa obtenida en (iv) consista en agua, la primera porción de la piperidina y el n-butanol.

Etapas (v)

40

De acuerdo con (v), la primera porción del compuesto de plantilla MWW comprendido en la mezcla acuosa obtenida de (iv) se recicla ya sea en la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (iii.2) o en la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (i). Preferentemente, la primera porción del compuesto de plantilla MWW comprendido en la mezcla acuosa obtenida de (iv) se recicla en (i).

45

Etapas (x)

el proceso de la invención comprende, después de (iv) y antes de (v),
(x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv).

50

En (x), la separación del n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) comprende

(x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa que comprende la sal de piperidina y n-butanol;

55

(x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obteniendo una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obteniendo una fracción inferior enriquecida en agua y la sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1).

60

No existen restricciones específicas con respecto al compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1). Preferentemente, el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) comprende un ácido inorgánico o un ácido orgánico o un ácido inorgánico y un ácido orgánico, más preferentemente un ácido inorgánico, más preferentemente un ácido inorgánico fuerte, más preferentemente uno o más de ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido perbromico, ácido bromhídrico, ácido peryódico, ácido yódico y ácido sulfúrico, más preferentemente uno o más de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico. Más preferentemente, el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) comprende ácido sulfúrico. Más preferentemente, el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) es ácido sulfúrico.

65

La destilación de acuerdo con (x.2) se puede llevar a cabo utilizando cualquier configuración concebible. Preferentemente, la destilación en (x.2) se lleva a cabo a una presión en la parte superior de la columna de destilación en el intervalo de 10 mbar a 100 bar, más preferentemente en el intervalo de 100 mbar a 40 bar. Preferentemente, la destilación en (x.2) se lleva a cabo a una temperatura de los fondos de la columna de destilación en el intervalo de 0 a 320 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 250 °C. Se prefiere que al menos 0.1% en peso, más preferentemente al menos 5% en peso, más preferentemente de 5 a 60% en peso de la fracción superior obtenida en (x.2) consista en n-butanol. Se prefiere además que al menos el 50% en peso, más preferentemente al menos el 75% en peso, más preferentemente al menos el 99% en peso de la fracción de fondo obtenida en (x.2) consista en agua y la sal de piperidina.

De acuerdo con la presente invención después de (x.2), la sal de piperidina se transfiere a piperidina y una sal respectiva, seguido de una destilación adecuada adicional para obtener piperidina en una forma que es especialmente adecuada para el reciclaje. Por lo tanto, (x) comprende además

(x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de colas obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de colas, obteniendo una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;
 (x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción inferior enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3).

Por lo tanto, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende

(iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), tetra-n-butilortotitanato como fuente de titanio y piperidina como compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), se encuentra en el intervalo de 12:1 a 16:1;

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a 180 °C en un sistema cerrado bajo presión autógena a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y n-butanol;

(iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato de las aguas madre usando secado por pulverización, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del tetra-n-butilortotitanato y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato, y n-butanol;

(x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) que comprende

(x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa que comprende la sal de piperidina y n-butanol;

(x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obtener una fracción inferior enriquecida en agua y la sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1);

(x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de colas obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de colas, obteniendo una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;

(x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción inferior enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3).

Con respecto al compuesto formador de sal adicionado en (x.3), no existen restricciones específicas. Preferentemente, el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) comprende una base inorgánica o una base orgánica o una base inorgánica y una base orgánica, preferentemente con un pKb de menos de 2,8 determinado a 25 °C, más preferentemente una base inorgánica, más preferentemente uno o más de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Más preferentemente, el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) comprende hidróxido de sodio. Más preferentemente, el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) es hidróxido de sodio.

La destilación de acuerdo con (x.4) se puede llevar a cabo utilizando cualquier configuración concebible. Preferentemente, la destilación en (x.4) se lleva a cabo a una presión en la parte superior de la columna de destilación en el intervalo de 10 mbar a 100 bar, más preferentemente en el intervalo de 100 mbar a 40 bar. Preferentemente, la destilación en (x.4) se lleva a cabo a una temperatura de los fondos de la columna de destilación en el intervalo de 0 a 320 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 250 °C. Se prefiere que al menos 50% en peso, más preferentemente al menos

75% en peso, más preferentemente al menos 99% en peso de la fracción superior obtenida en (x.4) consista en agua y piperidina. Se prefiere además que al menos 80% en peso, más preferentemente al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 99,5% en peso de la fracción de fondo obtenida en (x.4) consista en agua y la sal de adición.

5 De acuerdo con (v), la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) se recicla en al menos uno de (i) y (iii.2), preferiblemente en (i).

Por lo tanto, se prefiere que el proceso de acuerdo con la presente invención comprenda

10 (iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), tetra-n-butilortotitanato como fuente de titanio y piperidina como compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), se encuentra en el intervalo de 12:1 a 16:1;

15 (iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a 180 °C en un sistema cerrado bajo presión autógena a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y n-butanol;

(iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato de las aguas madre usando secado por pulverización, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del tetra-n-butilortotitanato y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato, y n-butanol;

25 (x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) que comprende

(x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa que comprende la sal de piperidina y n-butanol;

30 (x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obtener una fracción inferior enriquecida en agua y sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1);

35 (x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de colas obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de colas, obteniendo una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;

40 (x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción inferior enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3);

(v) reciclar la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) o la fracción superior obtenida en (x.4) en (i).

Etapa (i)

45 Con respecto al compuesto plantilla MWW empleado en (i), se prefiere que el compuesto plantilla MWW sea uno o más de piperidina, hexametilamina, N,N,N',N',N'-hexametil-1, 5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio e hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio. Más preferentemente, el compuesto de plantilla MWW comprende piperidina. Más preferentemente, el compuesto de plantilla MWW es piperidina.

55 En general, no hay restricciones específicas de cómo se prepara el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW. Preferentemente, la preparación del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW en (i) comprende

(i.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro y el compuesto de plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar del compuesto de plantilla MWW con respecto a Si, calculada como SiO₂ y comprendida en la fuente de silicio, es preferentemente de al menos 0,4:1;

60 (i.2) sintetizar hidrotérmicamente un precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), obtener un licor madre que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, preferiblemente obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del compuesto de plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del compuesto de plantilla MWW;

65 (i.3) separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene

estructura tipo MWW, preferiblemente separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;

5 (i.4) calcinar el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, obteniendo el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

10 Preferentemente, en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto a Si, calculada como silicio elemental y comprendida en la fuente de silicio, está en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, más preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,9:1, más preferentemente en el intervalo de 0,9:1 a 1,4:1. Preferentemente, en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), la relación molar de agua con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, está en el intervalo de 1:1 a 30:1, más preferentemente en el intervalo de 3:1 a 25:1, más preferentemente en el intervalo de 6:1 a 20:1. Preferentemente, en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), la relación molar de la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, está en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, más preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,9:1, más preferentemente en el intervalo de 0,9:1 a 1,4:1.

20 En general, se puede emplear cada fuente de boro adecuada. Preferentemente, en (i.1), la fuente de boro es uno o más de ácido bórico, un borato y óxido de boro. Más preferentemente, la fuente de boro comprende ácido bórico. Más preferentemente, la fuente de boro comprende ácido bórico. En general, se puede emplear cualquier fuente de silicio adecuada. Preferentemente, en (i.1), la fuente de silicio es una o más de sílice pirógena y sílice coloidal. Más preferentemente, la fuente de silicio comprende sílice coloidal, preferentemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco. Más preferentemente, la fuente de silicio es sílice coloidal, preferentemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco.

25 Preferentemente, al menos 99% en peso, más preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1) consiste en agua, la fuente de boro, la fuente de silicio y el compuesto de plantilla MWW.

30 En general, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con (i.2) se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método concebible. Preferentemente, en (i.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a menos de 180 °C, más preferentemente en el intervalo de 170 a 177 °C. Preferentemente, en (i.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, más preferentemente en el intervalo de 6 a 60 h, más preferentemente en el intervalo de 12 a 50 h. Preferentemente, en (i.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado, preferentemente bajo presión autógena.

35 Con respecto al método de separación sólido-líquido utilizado en (i.3), en general se pueden concebir todos los métodos adecuados, por ejemplo, destilación o similares. Por lo tanto, se puede preferir que el método de separación sólido-líquido usado en (i.3) comprenda someter el licor madre que comprende agua, la primera porción del compuesto de plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW a destilación, obtener el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW y obtener además una mezcla acuosa que comprende el compuesto de plantilla MWW. Preferentemente, al menos 99% en peso, más preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso de la mezcla acuosa que comprende el compuesto de plantilla MWW obtenido de la destilación consiste en agua y el compuesto de plantilla MWW. Además del reciclaje de acuerdo con (v), es concebible que, un paso adicional de recuperación del compuesto de plantilla MWW, la mezcla acuosa que comprende el compuesto de plantilla MWW obtenido de la destilación se recicle en al menos uno de (i.1) y (iii.2). Además, es concebible que el método de separación sólido-líquido utilizado en (i.3) comprenda someter el licor madre que comprende agua, la primera porción del compuesto de plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW a vaporización instantánea en donde el compuesto de plantilla MWW se vaporiza instantáneamente y que el compuesto de plantilla MWW vaporizado instantáneamente se recicla preferentemente en al menos uno de (i.1) y (iii.2).

50 Preferentemente, el pH de las aguas madre obtenidas de (i.2) está por encima de 10, más preferentemente en el intervalo de 10,5 a 12, más preferentemente en el intervalo de 11 a 11,5. Más preferentemente, en (i.3), el pH de las aguas madre obtenidas en (i.2) se ajusta a un valor en el intervalo de 6,5 a 8,5, más preferentemente en el intervalo de 7 a 8. El ajuste del pH se puede realizar por cualquier método adecuado. Preferentemente, en (i.3), el pH se ajusta mediante un método que comprende adicionar un ácido al licor madre obtenido de (i.2) que contiene el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, en donde la adición se lleva a cabo preferentemente al menos parcialmente bajo agitación. Preferentemente, la adición se lleva a cabo a una temperatura de las aguas madre en el intervalo de 10 a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 70 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 65 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 60 °C. Preferentemente, en (i.3), el ácido es un ácido inorgánico, más preferentemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico, en donde el ácido inorgánico es preferentemente uno o más de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, el ácido inorgánico preferentemente comprende, más preferentemente es, ácido nítrico. Preferentemente, el método de acuerdo con (i.3) comprende adicionalmente agitar las aguas madre a las que se adicionó el ácido de acuerdo con (i.3), en donde la agitación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 70 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 70 °C, más preferentemente

en el intervalo de 25 a 65 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 °C.

5 Preferentemente, el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW del licor madre se separa del licor madre, preferentemente del licor madre con pH ajustado, preferentemente por filtración en un dispositivo de filtración. Se prefiere que (i.3) comprenda además lavar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, preferentemente la torta de filtro obtenida como se describió anteriormente, en donde el lavado se realiza preferentemente usando agua como agente de lavado.

10 Preferentemente, el precursor preferentemente lavado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW se seca luego adecuadamente, preferentemente usando una atmósfera de gas que tiene una temperatura en el intervalo de 10 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 40 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 30 °C, en donde la corriente de gas es preferentemente una corriente de nitrógeno.

15 Más preferentemente, el proceso comprende preparar una suspensión, preferentemente una suspensión acuosa, que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, en donde la suspensión tiene preferentemente un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 20% en peso, más preferentemente en el intervalo de 12 a 18% en peso, más preferentemente en el intervalo de 14 a 16% en peso; secar por pulverización dicha suspensión obteniendo un polvo de pulverización que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW; calcinar el polvo de pulverización que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente en el intervalo de 550 a 675 °C, más preferentemente en el intervalo de 600 a 650 °C, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo de 0,1 a 24 h, más preferentemente en el intervalo de 1 a 24 h, más preferentemente en el intervalo de 2 a 18 h, más preferentemente en el intervalo de 4 a 12 h, obteniendo un polvo de pulverización del cual al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99,5% en peso consiste en el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

30 Preferentemente, el contenido de boro del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW comprendido en el polvo de pulverización, calculado como boro elemental, es al menos 1% en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,2% en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,2 a 1,8% en peso, y el contenido de silicio del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW comprendido en el polvo de pulverización, calculado como silicio elemental, es al menos 37% en peso, preferentemente en el intervalo de 40 a 50% en peso, más preferentemente de 41 a 45% en peso, con base en el peso total del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

35 Por lo tanto, se prefiere que el proceso de acuerdo con la presente invención comprenda

(i) preparar un material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende

40 (i.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que comprende un sol de sílice como fuente de silicio, ácido bórico como fuente de boro y piperidina como compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el sol de sílice es al menos 0,4:1;

45 (i.2) sintetizar hidrotérmicamente un precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción de la piperidina y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción de la piperidina;

50 (i.3) separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción de la piperidina del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;

(i.4) calcinar el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, obteniendo el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;

55 (ii) desboronar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW preparado en (i), obtener un material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado consiste en B, Si, O y H y en donde la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado tiene sitios estructura vacíos;

(iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

60 (iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), tetra-n-butilortotitanato como fuente de titanio y piperidina como compuesto plantilla MWW, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida a partir de (iii.1), la relación molar de la piperidina con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido a partir de (ii), se encuentra en el intervalo de 12:1 a 16:1;

65 (iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a 180 °C en un sistema cerrado bajo presión autógena a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera

porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del tetra-n-butilortotitanato empleado en (iii.1), y n-butanol;

(iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato de las aguas madre usando secado por pulverización, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del tetra-n-butilortotitanato y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del tetra-n-butilortotitanato, y n-butanol;

(x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) que comprende

(x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa que comprende la sal de piperidina y n-butanol;

(x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obtener una fracción inferior enriquecida en agua y la sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1);

(x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de colas obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de colas, obteniendo una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;

(x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción inferior enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3);

(v) reciclar la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) o la fracción superior obtenida en (x.4) en (i).

Etapa (ii)

En general, la desboronación de acuerdo con (ii) se puede llevar a cabo usando cualquier método adecuado. Preferentemente, en (ii), el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW preparado en (i) se desborona tratando el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW con un sistema de solvente líquido, obteniendo el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos el 99% en peso de la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado consiste en B, Si, O y H y en el que la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado tiene sitios de estructura vacíos.

Preferentemente, el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW obtenido de (ii) tiene una relación molar de boro, calculada como B_2O_3 , con respecto al silicio, calculada como SiO_2 , de como máximo 0,02:1, más preferentemente como máximo 0,01:1, más preferentemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferentemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,003:1, en donde preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso del material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW consiste en B, Si, O y H.

Preferentemente, en (ii), el sistema de solvente líquido es uno o más de agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol y propano-1,2,3-triol, en donde preferentemente, el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico y un ácido orgánico. Antes de (ii), la relación en peso del sistema de solvente líquido con respecto al material zeolítico que tiene estructura tipo MWW está preferentemente en el intervalo de 5:1 a 40:1, más preferentemente en el intervalo de 7,5:1 a 30:1, más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 20:1. En (ii), el tratamiento con el sistema de solvente líquido se lleva a cabo a una temperatura del sistema de solvente líquido preferentemente en el intervalo de 50 a 125 °C, más preferentemente en el intervalo de 90 a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 95 a 105 °C. Más preferentemente, en (ii), el tratamiento con el sistema de solvente líquido se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, preferentemente en el intervalo de 7 a 17 h, más preferentemente en el intervalo de 8 a 12 h. Se prefiere que en (ii), el tratamiento con el sistema de solvente líquido se lleve a cabo en un sistema abierto a reflujo o en un sistema cerrado sin reflujo. Más preferentemente, (ii) comprende secar, preferentemente secar por pulverización, el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW. El material zeolítico desboronado obtenido respectivamente que tiene estructura tipo MWW preferentemente no se somete a calcinación antes de (iii).

Etapa (vi)

Como se describió anteriormente, se prefiere que en (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina, se separe del licor madre mediante secado por pulverización. Con respecto al material zeolítico que contiene titanio obtenido respectivamente que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina, se prefiere, en una etapa posterior (vi),

(vi.1) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina obtenido de (iv) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5;

(vi.2) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW obtenido a partir de (vi.1) de la solución acuosa, opcionalmente seguido por el lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW;

(vi.3) preparar una suspensión, preferentemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW obtenido de (vi.1), preferentemente de (vi.2), dicha suspensión tiene un contenido de sólidos preferentemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferentemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la suspensión, y someter la suspensión a secado por pulverización;

(vi.4) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW obtenido de (vi.1), preferentemente de (vi.2), más preferentemente de (vi.3), 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.

Aún más, la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que se puede obtener u obtener mediante un proceso como se describió anteriormente que comprende las etapas (i) a (iv), (x) y (v). Además, la presente invención se refiere al uso de dicho material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW como catalizador, como soporte de catalizador y/o como precursor de catalizador, en donde se prefiere que el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW se use como catalizador para la epoxidación de una olefina, en donde al menos un metal precioso está opcionalmente contenido o soportado en el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW. Aún más, se prefiere que dicho material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW se use como un precursor de catalizador en un proceso para preparar un catalizador, en donde el proceso para preparar el catalizador comprende impregnar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW con al menos un compuesto que contiene zinc y opcionalmente formar el material zeolítico que contiene titanio impregnado que tiene estructura tipo MWW a un molde, dicho molde que contiene opcionalmente al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice, como se divulga, por ejemplo, en general y en detalle en el documento WO 2013/117536 A1. En otras palabras, el uso del material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW también podría expresarse como un método para convertir catalíticamente un compuesto de hidrocarburo que comprende poner el compuesto de hidrocarburo en contacto con un catalizador que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW como se describió anteriormente, en donde la conversión de hidrocarburo es preferentemente una epoxidación de una olefina, en donde al menos un metal precioso está opcionalmente contenido o soportado en el material zeolítico que tiene estructura tipo MWW. Es posible que el método para preparar un catalizador se complemente impregnando el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW como se describió anteriormente con al menos un compuesto que contiene zinc y opcionalmente formando el material zeolítico que contiene titanio impregnado que tiene estructura tipo MWW en un molde, dicho molde contiene opcionalmente al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice, como se divulga, por ejemplo, en general y en detalle en el documento WO 2013/117536 A1.

La presente invención se ilustra adicionalmente por el siguiente conjunto de realizaciones y combinaciones de realizaciones que resultan de las dependencias y referencias anteriores como se indica. En particular, se observa que en cada caso en que se menciona un intervalo de realizaciones, por ejemplo en el contexto de un término tal como "El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4", cada realización en este intervalo pretende divulgarse explícitamente para el experto, es decir, la redacción de este término debe entenderse por el experto como sinónimo de "El proceso de cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3 y 4".

De acuerdo con una realización (1), la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW, que comprende

(i) preparar un material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica consiste en B, Si, O y H, y en donde para preparar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, se emplea un compuesto de plantilla MWW;

(ii) desboronar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW preparado en (i), obtener un material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado consiste en B, Si, O y H y en donde la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado tiene sitios estructura vacíos;

(iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), una fuente de titanio, que es tetra-n-butiltotitanato, y un compuesto plantilla MWW, que es piperidina, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (iii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW piperidina con respecto a Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), es al menos 0,5:1;

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del compuesto de plantilla MWW piperidina empleado en (iii.1), un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina empleado en (iii.1) y n-butanol;

(iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del compuesto de plantilla MWW piperidina y n-butanol y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina;

ES 2 979 181 T3

- (x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv, en donde en (x), separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) comprende
- 5 (x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa que comprende la sal de piperidina y n-butanol;
- 10 (x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obtener una fracción inferior enriquecida en agua y la sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1);
- 15 (x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de colas obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de colas, obteniendo una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;
- (x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción inferior enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3);
- (v) reciclar la primera porción del compuesto de plantilla MWW comprendido en la mezcla acuosa obtenida de (iv) en al menos uno de (i) y (iii.2), preferiblemente en (i).
- 20 Una realización preferida (2) que concreta la realización (1) se refiere a dicho proceso, en donde en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), la relación molar de Ti, calculada como TiO_2 y comprendida en la fuente de titanio, en relación con Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), está en el intervalo de 0,005:1 a 0.1:1, preferentemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,08:1, más preferentemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,06:1.
- 25 Una realización preferida (3) que concreta la realización (1) o (2) se refiere a dicho proceso, en donde en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), la relación molar del compuesto de plantilla MWW con respecto a Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), está en el intervalo de 0,5:1 a 1,4:1, preferentemente en el intervalo de 0,5:1 a 1,7:1, más preferentemente en el intervalo de 0,8:1 a 1,5:1, más preferentemente en el intervalo de 1,0:1 a 1,3:1.
- 30 Una realización preferida (4) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (3) se refiere a dicho proceso, en donde en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (ii.1), la relación molar de H_2O en relación con Si, calculada como SiO_2 y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), está en el intervalo de 8:1 a 20:1, preferentemente de 10:1 a 18:1, más preferentemente de 12:1 a 16:1.
- 35 Una realización preferida (5) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (4) se refiere a dicho proceso, en donde en (iii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 80 a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 120 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 160 a 180 °C.
- 40 Una realización preferida (6) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (5) se refiere a dicho proceso, en donde en (iii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un período de tiempo en el intervalo de 10 a 100 h, más preferentemente en el intervalo de 20 a 80 h, más preferentemente en el intervalo de 40 a 60 h.
- 45 Una realización preferida (7) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (6) se refiere a dicho proceso, en donde en (iii.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- Una realización preferida (8) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (7) se refiere a dicho proceso, en donde ni durante (iii.2), ni después (iii.2) y antes (iv), el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW se separa de su licor madre.
- 50 Una realización preferida (9) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (8) se refiere a dicho proceso, en donde el licor madre sometido a (iv) que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción de la piperidina tiene un contenido de sólidos, opcionalmente después de concentrar o diluir, en el intervalo de 5 a 25% en peso, preferentemente en el intervalo de 10 a 20% en peso, con base en el peso total del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción de la piperidina.
- 55 Una realización preferida (10) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (9) se refiere a dicho proceso, en donde el método de separación sólido-líquido utilizado en (iv) comprende secado rápido, preferiblemente secado por pulverización, secado por centrifugación o secado por microondas, más preferiblemente secado por pulverización del licor madre que comprende el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW empleado en (iii.1).
- 60 Una realización preferida (11) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (10) se refiere a dicho proceso, en donde durante el secado por pulverización en (iv), la temperatura de entrada del gas de secado está en el intervalo de 200 a 700 °C, preferiblemente de 200 a 350 °C, y la temperatura de salida del gas de secado está en el intervalo de 70 a 190 °C.
- 65

- 5 Una realización preferida (12) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (11) se refiere a dicho proceso, en donde en (iii.1), la fuente de titanio es tetra-n-butilortotitanato, en donde el licor madre obtenido en (iii.2) comprende agua, la primera porción del compuesto de plantilla MWW empleado en (iii.1), el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW empleado en (iii.1), y n-butanol, y en donde la mezcla acuosa obtenida en (iv) comprende la primera porción del compuesto de plantilla MWW y n-butanol.
- 10 Una realización preferida (13) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (12) se refiere a dicho proceso, en donde en (iii.1), la fuente de titanio es tetra-n-butilortotitanato y el compuesto plantilla MWW es piperidina, en donde el licor madre obtenido en (iii.2) comprende agua, la primera porción de la piperidina, el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción de la piperidina y n-butanol, y en donde la mezcla acuosa obtenida en (iv) comprende la primera porción de la piperidina y n-butanol.
- 15 Una realización preferida (14) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (13) se refiere a dicho proceso, en donde en (v), la primera porción del compuesto plantilla MWW comprendido en la mezcla acuosa obtenida de (iv) se recicla en (i).
- 20 Una realización preferida (15) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (14) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 99% en peso, preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso de la mezcla acuosa obtenida en (iv) consiste en agua, la primera porción de la piperidina y n-butanol.
- 25 Una realización preferida (16) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (15) se refiere a dicho proceso, en donde el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) comprende un ácido inorgánico o un ácido orgánico o un ácido inorgánico y un ácido orgánico, preferentemente un ácido inorgánico, más preferentemente un ácido inorgánico fuerte, más preferentemente uno o más de ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido perbrómico, ácido bromhídrico, ácido peryódico, ácido yódico y ácido sulfúrico, más preferentemente uno o más de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.
- 30 Una realización preferida (17) que concreta la realización (16) se refiere a dicho proceso, en donde el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) comprende, preferentemente es, ácido sulfúrico.
- 35 Una realización preferida (18) que concreta la realización (16) o (17) se refiere a dicho proceso, en donde la destilación en (x.2) se lleva a cabo a una presión en la parte superior de la columna de destilación en el intervalo de 10 mbar a 100 bar, preferentemente en el intervalo de 100 mbar a 40 bar.
- 40 Una realización preferida (19) que concreta cualquiera de las realizaciones (16) a (18) se refiere a dicho proceso, en donde la destilación en (x.2) se lleva a cabo a una temperatura de los fondos de la columna de destilación en el intervalo de 0 a 320 °C, preferentemente en el intervalo de 40 a 250 °C.
- 45 Una realización preferida (20) que concreta cualquiera de las realizaciones (16) a (19) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 0,1% en peso, preferentemente al menos 5% en peso, más preferentemente de 5 a 60% en peso de la fracción superior obtenida en (x.2) consiste en n-butanol.
- 50 Una realización preferida (21) que concreta cualquiera de las realizaciones (16) a (20) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 50% en peso, preferentemente al menos 75% en peso, más preferentemente al menos 99% en peso de la fracción de fondo obtenida en (x.2) consiste en agua y la sal de piperidina.
- 55 Una realización preferida (22) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (21) se refiere a dicho proceso, en donde el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) comprende una base inorgánica o una base orgánica o una base inorgánica y una base orgánica, preferentemente que tiene un pKb de menos de 2,8 determinado a 25 °C, preferentemente una base inorgánica, más preferentemente uno o más de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- 60 Una realización preferida (23) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (22) se refiere a dicho proceso, en donde el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) comprende, preferiblemente es, hidróxido de sodio.
- 65 Una realización preferida (24) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (23) se refiere a dicho proceso, en donde la destilación en (x.4) se lleva a cabo a una presión en la parte superior de la columna de destilación en el intervalo de 10 mbar a 100 bar, preferentemente en el intervalo de 100 mbar a 40 bar.
- Una realización preferida (25) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (24) se refiere a dicho proceso, en donde la destilación en (x.4) se lleva a cabo a una temperatura de los fondos de la columna de destilación en el intervalo de 0 a 320 °C, preferentemente en el intervalo de 40 a 250 °C.
- Una realización preferida (26) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (25) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 50% en peso, preferentemente al menos 75% en peso, más preferentemente al menos 99% en peso de la fracción superior obtenida en (x.4) consiste en agua y piperidina.

Una realización preferida (27) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (26) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 80% en peso, preferentemente al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 99,5% en peso de la fracción de fondo obtenida en (x.4) consiste en agua y la sal de adición.

5 Una realización preferida (28) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (27) se refiere a dicho proceso, en donde (v) comprende reciclar la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) en al menos uno de (i) y (iii.2), preferiblemente en (i).

10 Una realización preferida (29) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (28) se refiere a dicho proceso, en donde (v) comprende reciclar la fracción superior obtenida en (x.4) en al menos uno de (i) y (iii.2), preferiblemente en (i).

15 Una realización preferida (30) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (29) se refiere a dicho proceso, en donde el compuesto plantilla MWW empleado en (i) comprende, preferentemente es, uno o más de piperidina, hexametil-leneimina, ion N,N, N,N,N ',N' -hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio e hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamonio.

20 Una realización preferida (31) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (30) se refiere a dicho proceso, en donde el compuesto de plantilla MWW empleado en (i) comprende, preferiblemente es, piperidina.

Una realización preferida (32) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (31) se refiere a dicho proceso, en donde la preparación del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW en (i) comprende

25 (i.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro y el compuesto de plantilla MWW;

(i.2) sintetizar hidrotérmicamente un precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), obteniendo un licor madre que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;

30 (i.3) separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obteniendo el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;

(i.4) calcinar el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, obteniendo el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

35 Una realización preferida (33) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (32) se refiere a dicho proceso, en donde la preparación del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW en (i) comprende

40 (i.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro y el compuesto plantilla MWW; en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (iii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en la fuente de silicio, es de al menos 0,4:1;

(i.2) sintetizar hidrotérmicamente un precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del compuesto plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del compuesto plantilla MWW;

45 (i.3) separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;

(i.4) calcinar el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, obteniendo el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

50 Una realización preferida (34) que concreta la realización (33) se refiere a dicho proceso, en donde en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto a Si, calculada como silicio elemental y comprendida en la fuente de silicio, está en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,9:1, más preferentemente en el intervalo de 0,9:1 a 1,4:1.

55 Una realización preferida (35) que concreta la realización (33) o (34) se refiere a dicho proceso, en donde en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), la relación molar de agua con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, está en el intervalo de 1:1 a 30:1, preferentemente en el intervalo de 3:1 a 25:1, más preferentemente en el intervalo de 6:1 a 20:1.

60 Una realización preferida (36) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (35) se refiere a dicho proceso, en donde en la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), la relación molar de la fuente de boro, calculada como boro elemental, con respecto a la fuente de silicio, calculada como silicio elemental, está en el intervalo de 0,4:1 a 2,0:1, preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,9:1, más preferentemente en el intervalo de 0,9:1 a 1,4:1.

65 Una realización preferida (37) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (36) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.1), la fuente de boro es uno o más de ácido bórico, un borato y óxido de boro.

ES 2 979 181 T3

- Una realización preferida (38) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (37) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.1), la fuente de boro comprende, preferentemente es, ácido bórico.
- 5 Una realización preferida (39) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (38) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.1), la fuente de silicio es una o más de sílice pirógena y sílice coloidal.
- Una realización preferida (40) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (39) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.1), la fuente de silicio comprende, preferentemente es, sílice coloidal, preferentemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco.
- 10 Una realización preferida (41) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (40) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 99% en peso, preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1) consiste en agua, la fuente de boro, la fuente de silicio y el compuesto de plantilla MWW.
- 15 Una realización preferida (42) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (41) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo a una temperatura de la mezcla de síntesis acuosa en el intervalo de 160 a menos de 180 °C, preferentemente en el intervalo de 170 a 177 °C.
- 20 Una realización preferida (43) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (42) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a 72 h, preferentemente en el intervalo de 6 a 60 h, más preferentemente en el intervalo de 12 a 50 h.
- 25 Una realización preferida (44) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (43) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.2), la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- Una realización preferida (45) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (44) se refiere a dicho proceso, en donde el método de separación sólido-líquido usado en (i.3) comprende someter el licor madre que comprende agua, la primera porción del compuesto de plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW a destilación, obtener el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW y obtener además una mezcla acuosa que comprende el compuesto de plantilla MWW.
- 30 Una realización preferida (46) que concreta la realización (45) se refiere a dicho proceso, en donde al menos 99% en peso, preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso de la mezcla acuosa que comprende el compuesto plantilla MWW obtenido de la destilación consiste en agua y el compuesto plantilla MWW.
- 35 Una realización preferida (47) que concreta la realización (45) o (46) se refiere a dicho proceso, en donde la mezcla acuosa que comprende el compuesto plantilla MWW obtenido de la destilación se recicla en al menos uno de (i.1) y (iii.2).
- 40 Una realización preferida (48) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (47) se refiere a dicho proceso, en donde el método de separación sólido-líquido utilizado en (i.3) comprende someter el licor madre que comprende agua, la primera porción del compuesto de plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW a vaporización instantánea en donde el compuesto de plantilla MWW se vaporiza instantáneamente y el compuesto de plantilla MWW vaporizado instantáneamente se recicla preferentemente en al menos uno de (i.1) y (iii.2).
- 45 Una realización preferida (49) que concreta cualquiera de las realizaciones (33) a (48) se refiere a dicho proceso, en donde el pH del licor madre obtenido de (i.2) está por encima de 10, preferentemente en el intervalo de 10,5 a 12, más preferentemente en el intervalo de 11 a 11,5, y en donde (i.3), el pH del licor madre obtenido en (i.2) se ajusta a un valor en el intervalo de 6,5 a 8,5, preferentemente en el intervalo de 7 a 8.
- 50 Una realización preferida (50) que concreta la realización (49) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.3), el pH se ajusta mediante un método que comprende adicionar un ácido al licor madre obtenido de (a) que contiene el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW, en donde la adición se lleva a cabo preferentemente al menos parcialmente bajo agitación.
- 55 Una realización preferida (51) que concreta la realización (51) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.3), la adición se lleva a cabo a una temperatura del licor madre en el intervalo de 10 a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 70 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 65 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 60 °C.
- 60 Una realización preferida (52) que concreta la realización (50) o (51) se refiere a dicho proceso, en donde en (i.3), el ácido es un ácido inorgánico, preferentemente una solución acuosa que contiene el ácido inorgánico, en donde el ácido inorgánico es preferentemente uno o más de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y el ácido inorgánico preferentemente comprende, más preferentemente es, ácido nítrico.
- 65

Una realización preferida (53) que concreta cualquiera de las realizaciones (50) a (52) se refiere a dicho proceso, el método comprende adicionalmente agitar las aguas madre a las que se adicionó el ácido de acuerdo con (i.3), en donde la agitación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 70 °C, más preferentemente en el intervalo de 25 a 65 °C, más preferentemente en el intervalo de 30 a 60 °C.

Una realización preferida (54) que concreta cualquiera de las realizaciones (49) a (53) se refiere a dicho proceso, que comprende además separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW del licor madre, preferiblemente del licor madre con pH ajustado, por filtración en un dispositivo de filtración.

Una realización preferida (55) que concreta la realización (54) se refiere a dicho proceso, en donde (i.3) comprende además lavar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, preferiblemente la torta de filtro obtenida de acuerdo con la realización 62, en donde el lavado se realiza preferiblemente usando agua como agente de lavado.

Una realización preferida (56) que concreta la realización (54) o (55) se refiere a dicho proceso, que comprende además secar el precursor preferentemente lavado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a una temperatura en el intervalo de 10 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 40 °C, más preferentemente en el intervalo de 20 a 30 °C, en donde el secado se lleva a cabo preferentemente sometiendo el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a una corriente de gas que tiene la temperatura como se definió anteriormente, preferentemente una corriente de nitrógeno.

Una realización preferida (57) que concreta cualquiera de las realizaciones (54) a (56) se refiere a dicho proceso, preferentemente (55) o (56), que comprende además preparar una suspensión, preferentemente una suspensión acuosa, que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, y que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 20% en peso, preferentemente en el intervalo de 12 a 18% en peso, más preferentemente en el intervalo de 14 a 16% en peso; secar por pulverización la suspensión obteniendo un polvo de pulverización que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW; calcinar el polvo de pulverización que comprende el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 700 °C, más preferentemente en el intervalo de 550 a 675 °C, más preferentemente en el intervalo de 600 a 650 °C, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo de 0,1 a 24 h, más preferentemente en el intervalo de 1 a 24 h, más preferentemente en el intervalo de 2 a 18 h, más preferentemente en el intervalo de 4 a 12 h, obteniendo un polvo de pulverización del cual al menos 99% en peso, más preferentemente al menos 99,5% en peso consiste en el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

Una realización preferida (58) que concreta la realización (57) se refiere a dicho proceso, en donde el contenido de boro del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW comprendido en el polvo de pulverización, calculado como boro elemental, es al menos 1% en peso, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 2,2% en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,2 a 1,8% en peso, y el contenido de silicio del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW comprendido en el polvo de pulverización, calculado como silicio elemental, es al menos 37% en peso, preferentemente en el intervalo de 40 a 50% en peso, más preferentemente de 41 a 45% en peso, con base en el peso total del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.

Una realización preferida (59) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (58) se refiere a dicho proceso, en donde en (ii), el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW preparado en (i) se desborona al tratar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW con un sistema de solvente líquido, obteniendo el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado consiste en B, Si, O y H y en donde la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado tiene sitios de estructura vacíos.

Una realización preferida (60) que concreta la realización (59) se refiere a dicho proceso, en donde el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW obtenido de (ii) tiene una relación molar de boro, calculada como B_2O_3 , con respecto al silicio, calculada como SiO_2 , de como máximo 0,02:1, preferentemente como máximo 0,01:1, más preferentemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferentemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,003:1, en donde preferentemente al menos 99,5% en peso, más preferentemente al menos 99,9% en peso del material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW consiste en B, Si, O y H.

Una realización preferida (61) que concreta la realización (59) o (60) se refiere a dicho proceso, en donde en (ii), el sistema de solvente líquido es uno o más de agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol y propano-1,2,3-triol, en donde preferentemente, el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico y un ácido orgánico.

Una realización preferida (62) que concreta cualquiera de las realizaciones (59) a (61) se refiere a dicho proceso, en donde antes de (ii), la relación en peso del sistema de solvente líquido con respecto al material zeolítico que tiene estructura tipo MWW está en el intervalo de 5:1 a 40:1, preferentemente en el intervalo de 7,5:1 a 30:1, más preferentemente en el

intervalo de 10:1 a 20:1.

5 Una realización preferida (63) que concreta cualquiera de las realizaciones (59) a (62) se refiere a dicho proceso, en donde en (ii), el tratamiento con el sistema de solvente líquido se lleva a cabo a una temperatura del sistema de solvente líquido en el intervalo de 50 a 125 °C, preferentemente en el intervalo de 90 a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 95 a 105 °C.

10 Una realización preferida (64) que concreta cualquiera de las realizaciones (59) a (63) se refiere a dicho proceso, en donde en (ii), el tratamiento con el sistema de solvente líquido se lleva a cabo durante un período en el intervalo de 6 a 20 h, preferentemente en el intervalo de 7 a 17 h, más preferentemente en el intervalo de 8 a 12 h.

15 Una realización preferida (65) que concreta cualquiera de las realizaciones (59) a (64) se refiere a dicho proceso, en donde en (ii), el tratamiento con el sistema de solvente líquido se lleva a cabo en un sistema abierto a reflujo o en un sistema cerrado sin reflujo.

Una realización preferida (66) que concreta cualquiera de las realizaciones (59) a (65) se refiere a dicho proceso, en donde (ii) comprende secar, preferiblemente secar por aspersion, el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW.

20 Una realización preferida (67) que concreta cualquiera de las realizaciones (59) a (66) se refiere a dicho proceso, en donde el material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW obtenido de (ii) no se somete a calcinación antes de (iii).

Una realización preferida (68) que concreta cualquiera de las realizaciones (1) a (67) se refiere a dicho proceso, que comprende además

25 (vi.1) tratar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto plantilla MWW obtenido de (iv) con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5;

30 (vi.2) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW obtenido a partir de (vi.1) de la solución acuosa, opcionalmente seguido por el lavado del material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW;

(vi.3) preparar una suspensión, preferentemente una suspensión acuosa que contiene el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW obtenido de (vi.1), preferentemente de (vi.2), dicha suspensión tiene un contenido de sólidos preferentemente en el intervalo de 5 a 25% en peso, más preferentemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la suspensión, y someter la suspensión a secado por pulverización;

35 (vi.4) calcinar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW obtenido de (vi.1), preferentemente de (vi.2), más preferentemente de (vi.3), 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.

40 De acuerdo con una realización (69), la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW, que se puede obtener u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones (1) a (68), preferentemente de acuerdo con la realización (68).

45 De acuerdo con una realización (70), la presente invención se refiere a un uso del material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW de acuerdo con la realización (69) como un catalizador, como un soporte de catalizador, o como un precursor de catalizador.

50 Una realización preferida (71) que concreta la realización (70) se refiere a dicho uso, en donde el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW se usa como catalizador para la epoxidación de una olefina, en donde al menos un metal precioso está contenido o soportado opcionalmente en el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW.

55 Una realización preferida (72) que concreta la realización (70) se refiere a dicho en donde el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW se usa como un precursor de catalizador en un proceso para preparar un catalizador, en donde el proceso para preparar el catalizador comprende impregnar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW con al menos un compuesto que contiene zinc y opcionalmente formar el material zeolítico que contiene titanio impregnado que tiene estructura tipo MWW a un molde, dicho molde que contiene opcionalmente al menos un aglutinante, preferentemente un aglutinante de sílice.

60 La presente invención se ilustra además en los siguientes ejemplos y ejemplos de referencia y ejemplos comparativos.

Ejemplos

Ejemplo de Referencia 1: Determinación de las características de un material zeolítico con estructura tipo MWW

65 1.1 área de superficie específica BET

El área de superficie específica BET se determinó a partir de isotermas de adsorción-desorción N₂ realizadas a 77 K. El área de superficie específica BET (Brunner- Elmer-Teller) se midió con DIN 66131, información adicional no dentro de esta memoria descriptiva con respecto a los volúmenes de poro (volumen de mesoporo) y tamaño de poro (tamaño de mesoporo) se derivó de DIN 66134.

5

1.2 Cristalinidad

10

15

La cristalinidad y los parámetros de red de los materiales zeolíticos se determinaron por análisis XRD. Los datos se recolectaron usando un difractómetro Bragg-Brentano estándar con una fuente de rayos Cu-X y un detector de punto 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. Los datos se analizaron luego utilizando el software TOPAS V4, en donde los picos de difracción agudos se modelaron utilizando un ajuste de Pawley que contiene una celda unitaria con los siguientes parámetros de partida: a = 14,4 Angstrom y c = 25,2 Angstrom en el grupo espacial P6/mmm. Estos se perfeccionaron para adaptarse a los datos. Se insertaron picos independientes en las siguientes posiciones: 8,4 °, 22,4 °, 28,2 ° y 43 °. Se utilizaron para describir el contenido amorfo. El contenido cristalino divulga la intensidad de la señal cristalina a la intensidad dispersa total. En el modelo se incluyeron un fondo lineal, correcciones de Lorentz y de polarización, parámetros de la red, grupo espacial y tamaño de los cristalitas.

20

1.3 Adsorción de agua

25

30

35

Las mediciones de isotermas de adsorción-desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isoterma escalonada. El experimento consistió en una o varias pasadas sobre una muestra de material colocada en el platillo de la microbalanza en el interior del instrumento. Antes de comenzar la medición, la humedad residual de la muestra se removió al calentar la muestra a 100 °C (rampa de calentamiento de 5 °C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N₂. Después del programa de secado, la temperatura en la celda se redujo a 25 °C y se mantuvo isotérmica durante las mediciones. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación de masa máxima 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 captación de agua por la muestra en equilibrio. La HR se incrementó con un paso de 10 % en peso del 5 al 85 %, y en cada paso el sistema controlaba la HR y se monitoreaba el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio y registrar la captación del 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 se redujo de 85 % en peso a 5 % en peso con un paso de 10 % y el cambio en el peso de las muestras (captación de agua) fue monitoreado y registrado.

Ejemplo de referencia 2: Preparación de un material zeolítico desboronado con estructura tipo MWW

40

45

50

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (revoluciones por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 278 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se adicionaron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. 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. La suspensión acuosa que contiene B-MWW tiene un pH de 11,3 como se determinó mediante medición con un electrodo sensible al pH. De dicha suspensión, el B-MWW se separó por filtración. La torta de filtro entonces se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 500 microSiemens/cm. La torta de filtro así obtenida se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
gas de secado de temperatura:	
- temperatura de la torre de pulverización (in):	235°C
- temperatura de la torre de pulverización (salida):	140°C
boquilla:	
- boquilla de componente superior	proveedor Gerig; talla 0
- temperatura de gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla:	1 bar
modo de funcionamiento:	nitrógeno recto

aparatos utilizados:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización - filtro - depurador
flujo de gas:	1.500 kg/h
material de filtro:	Filtro aguja Nomex® 20 m ²
dosificación a través de una bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

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

10 El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 650 °C en un horno rotatorio en flujo contracorriente (0,8-1 kg/h). El material calcinado tiene un contenido de relación molar B de 1,4% en peso, Si 43% en peso y C < 0,1% en peso. La cristalinidad del material fue del 88% y el área de superficie específica BET medida de acuerdo con DIN 66131 fue de 468 m²/g.

15 1.590 kg de agua desionizada y 106 kg g del material calcinado se sometieron a reflujo a 100 °C bajo agitación a 70 rpm durante 10 h. El material zeolítico desboronado resultante se separó de la suspensión por filtración y se lavó 4 veces con 150 L de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de la filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120 °C durante 16 h.

20 El material zeolítico seco que tiene un sistema de estructura MWW tiene un contenido de B de 0,04% en peso, un contenido de Si de 42% en peso, una cristalinidad de 82% y un área de superficie específica BET de 462 m²/g.

Ejemplo 1: Preparación de un material zeolítico que tiene estructura tipo MWW utilizando un compuesto de plantilla MWW reciclado

25 1.1 Preparación de un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW con separación del compuesto de plantilla MWW

Materiales de partida:

- 30
- agua desionizada (26,30 kg)
 - piperidina (9,70 kg; Aldrich 10,409-4, Lote.-No. S 3088)
 - tetrabutiltotitanato (1,37 kg)
 - material zeolítico desboronado seco que tiene un sistema de estructura MWW obtenida de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2 anterior (6,40 kg)

35 25 kg del agua desionizada y el material zeolítico desboronado seco que tiene un sistema de estructura MWW se mezclaron en un recipiente y la mezcla así obtenida se llenó en un autoclave. El tetrabutiltotitanato se disolvió en la piperidina, y la mezcla se mezcló con la mezcla del agua y el material zeolítico desboronado seco que tiene un MWW en el autoclave bajo agitación a 180 rpm, seguido de un enjuague final con 1,3 kg de agua desionizada. La mezcla resultante se agitó luego durante 1 h a 180 rpm. En 11 h, la mezcla en el autoclave se calentó a una temperatura de 170 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 48 h bajo presión autógena. Después de la síntesis hidrotérmica, la suspensión obtenida se enfrió a temperatura ambiente.

45 1.2 Separación del compuesto de la plantilla MWW

La fase líquida obtenida de 1.1 se sometió a destilación. Para la destilación, se usó una columna con un diámetro interno de 30 mm y equipada con empaquetaduras de tela metálica (Montz A3/1000, altura de empaquetadura 1,65 m).

50 Primero, 300 g de las aguas madre de las que se habían separado los sólidos, obtenidas como se divulga en la sección a) anterior, se mezclaron con una solución acuosa ácida (ácido sulfúrico, 20% en peso en agua) hasta que la relación molar ácido sulfúrico: piperidina fue 1.1:1. Luego, la mezcla se introdujo en el recipiente de sumidero que se calentó a una temperatura de aproximadamente 93 a 100 °C. La columna se hizo funcionar sin reflujo hasta que la cantidad de la primera fracción excedió los 10 mL. Luego, la relación de reflujo se aumentó a 2 y aproximadamente 100 mL se tomaron como una segunda fracción. La segunda fracción tuvo la siguiente composición: H₂O (53% en peso), 1-butanol (47% en peso), piperidina (< 0,1% en peso).

Posteriormente, la mezcla de sumidero se enfrió a una temperatura de 30°C y se adicionó una solución acuosa básica

(sosa cáustica (Na₂SO₄), 15% en peso en agua) de modo que la relación molar de sosa cáustica: ácido sulfúrico fue 2:1. A continuación, el recipiente de sumidero se calentó de nuevo a una temperatura de aproximadamente 93 a 100 °C y se retiraron varias fracciones ricas en piperidina. Estas fracciones tuvieron la siguiente composición media: H₂O (36,4% en peso), piperidina (63% en peso), 1-butanol (< 0,1% en peso).

1.3 Preparación de un material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW utilizando el compuesto de plantilla MWW separado

a) Materiales iniciales:

- agua desionizada (313 g)
- piperidina (62,5% en peso en agua, una fracción de piperidina obtenida como se divulga en la sección 1.2 anterior)
- ácido bórico (166 g)
- Ludox® AS40 (400 g; 40% en peso de SiO₂ en agua)

En un recipiente, se preparó una mezcla del agua, la piperidina y el ácido bórico con agitación a 160 rpm. La mezcla se agitó durante 20 minutos. A la solución así obtenida, se mezcló el Ludox® AS40 y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas a 160 rpm. El pH de la mezcla obtenida fue 11,5. El gel líquido luego se transfirió a un autoclave y se sometió a cristalización hidrotérmica (rampa de calentamiento: dentro de 2 h a una temperatura de 175 °C; manteniendo la mezcla a 175 °C durante 48 h con agitación a 100 rpm). Después de enfriarse, la suspensión obtenida que tiene un pH de 11,3 se removió del autoclave y se llevó a un pH en el intervalo de 7 a 8 usando 1.300 g de HNO₃ acuoso (10% en peso en agua). Luego, la suspensión se sometió a filtración (filtro de succión) y la torta de filtro se lavó con 10 L de agua desionizada. La torta de filtro lavada se secó durante 16 h a 120 °C al aire y se calcinó a 650 °C durante 5 h al aire. Se obtuvo 161 g de material zeolítico que contiene boro calcinado que tiene estructura tipo MWW.

El material zeolítico que contiene boro obtenido que tiene estructura tipo MWW tiene un contenido de boro de 1,4% en peso, un contenido de silicio de 46% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de < 0,1% en peso y una cristalinidad de 85%. El área de superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 484 m²/g. La adsorción de agua del material como se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.3 anterior fue de 20% en peso.

b) Materiales de partida:

- agua desionizada (324 g)
- piperidina (64% en peso en agua, una fracción de piperidina obtenida como se divulga en la sección 1.2 anterior)
- ácido bórico (166 g)
- Ludox® AS40 (400 g; 40% en peso de SiO₂ en agua)

En un recipiente, se preparó una mezcla del agua, la piperidina y el ácido bórico con agitación a 160 rpm. La mezcla se agitó durante 20 minutos. A la solución así obtenida, se mezcló el Ludox® AS40 y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas a 160 rpm. El pH de la mezcla obtenida fue 11,5. El gel líquido luego se transfirió a un autoclave y se sometió a cristalización hidrotérmica (rampa de calentamiento: dentro de 2 h a una temperatura de 175 °C; manteniendo la mezcla a 175 °C durante 48 h con agitación a 100 rpm). Después de enfriarse, la suspensión obtenida que tiene un pH de 11,3 se removió del autoclave y se llevó a un pH en el intervalo de 7 a 8 usando 1.300 g de HNO₃ acuoso (10% en peso en agua). Luego, la suspensión se sometió a filtración (filtro de succión) y la torta de filtro se lavó con 10 L de agua desionizada. La torta de filtro lavada se secó durante 16 h a 120 °C al aire y se calcinó a 650 °C durante 5 h al aire. Se obtuvo 162 g de material zeolítico que contiene boro calcinado que tiene estructura tipo MWW.

El material zeolítico que contiene boro obtenido que tiene estructura tipo MWW tiene un contenido de boro de 1,4% en peso, un contenido de silicio de 45,5% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de < 0,1% en peso y una cristalinidad de 85%. El área de superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 477 m²/g. La adsorción de agua del material como se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.3 anterior fue de 20% en peso.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de un material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW utilizando un compuesto de plantilla MWW fresco

Materiales de partida:

- agua desionizada (517,4 g)
- piperidina (299,2 g; Aldrich 10,409-4, Lote.-No. S 30885)
- ácido bórico (178,8 g)
- Ludox® AS40 (431,2 g; 40% en peso de SiO₂ en agua)

El agua desionizada se proporcionó en un recipiente. Con agitación a 100 rpm, se adicionó la piperidina y la mezcla resultante se agitó durante 10 min. Luego, se adicionó el ácido bórico y la mezcla resultante se agitó durante 20 min. Luego, se adicionó el Ludox® AS40 y la mezcla resultante se agitó durante 30 min. Luego, la mezcla se transfirió a un autoclave y se sometió a cristalización hidrotérmica (rampa de calentamiento: dentro de 90 min a una temperatura de 175 °C; manteniendo la mezcla a 175 °C durante 48 h con agitación a 100 rpm). Después de enfriar, la suspensión obtenida se removió del autoclave y se llevó a un pH en el intervalo de 7 a 8 usando un HNO₃ acuoso (10% en peso en agua). Luego, la suspensión se sometió a filtración (filtro de succión) y la torta de filtro se lavó con agua desionizada. La torta de filtro lavada se secó durante 4 h a 120 °C al aire y se calcinó a 650 °C durante 4 h al aire. Se obtuvo 178 g de material zeolítico que contiene boro calcinado que tiene estructura tipo MWW.

El material zeolítico que contiene boro obtenido que tiene estructura tipo MWW tiene un contenido de boro de 1.3% en peso, un contenido de silicio de 43% en peso, un contenido de carbono orgánico total (TOC) de < 1% en peso y una cristalinidad de 82%. El área de superficie específica BET determinada por adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 fue de 436 m²/g. La adsorción de agua del material como se determinó de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.3 anterior fue de 16% en peso.

Ejemplo 2: Comparación del material zeolítico que contiene boro obtenido que tiene estructura tipo MWW

Material zeolítico de acuerdo a	Piperidina	Contenido de B/% en peso	Contenido de Si/% en peso	Cristalinidad / %	Área de superficie específica BET/ m ² /g
Comp. Ej. 1	Fresco	1,3	43	82	436
Ej. 1.3 b)	Reutilizado	1,4	45,5	85	477
Ej. 1.3 a)	Reutilizado	1,4	46	85	484

Literatura citada

- WO 2013/117536 A1
- US 2015/368115 A1

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un material zeolítico que contiene titanio con estructura tipo MWW, que comprende

- 5 (i) preparar un material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica consiste en B, Si, O y H, y en donde para preparar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, se emplea un compuesto de plantilla MWW;
- 10 (ii) desboronar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW preparado en (i), obtener un material zeolítico desboronado que tiene estructura tipo MWW, en donde al menos 99% en peso de la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado consiste en B, Si, O y H y en donde la estructura zeolítica del material zeolítico desboronado tiene sitios estructura vacíos;
- (iii) incorporar titanio en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), que comprende

15 (iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), una fuente de titanio, que es tetra-n-butiltitanato, y un compuesto plantilla MWW, que es piperidina, en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (iii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW piperidina con respecto a Si, calculada como SiO₂ y comprendida en el material zeolítico desboronado obtenido de (ii), es al menos 0,5:1;

20 (iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (iii.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del compuesto de plantilla MWW piperidina empleado en (iii.1), un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina empleado en (iii.1) y n-butanol;

25 (iv) separar el material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener una mezcla acuosa que comprende la primera porción del compuesto de plantilla MWW piperidina y n-butanol y obtener además el material zeolítico que contiene titanio separado que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW piperidina;

30 (x) separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv);

en donde en (x), separar el n-butanol de la mezcla acuosa obtenida en (iv) comprende

35 (x.1) transferir la piperidina comprendida en la mezcla acuosa obtenida en (iv) a una sal de piperidina, que comprende adicionar un compuesto formador de sal de piperidina a la mezcla acuosa obtenida en (iv), obtener una mezcla acuosa que comprende la sal de piperidina y n-butanol;

(x.2) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.1) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en n-butanol, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1), y obtener una fracción inferior enriquecida en agua y la sal de piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.1);

40 (x.3) transferir la sal de piperidina comprendida en la fracción de colas obtenida en (x.2) a piperidina y una sal de adición, que comprende adicionar un compuesto formador de sal a la fracción de colas, obteniendo una mezcla acuosa que comprende la piperidina y la sal de adición;

45 (x.4) someter la mezcla acuosa obtenida de (x.3) a destilación en una columna de destilación, obtener una fracción superior enriquecida en agua y piperidina, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3), y obtener una fracción inferior enriquecida en la sal de adición, en comparación con la mezcla acuosa obtenida de (x.3);

(v) reciclar la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) o la fracción superior obtenida en (x.4) en al menos uno de (i) y (iii.2).

50 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) comprende un ácido inorgánico o un ácido orgánico o un ácido inorgánico y un ácido orgánico, preferentemente un ácido inorgánico, más preferentemente un ácido inorgánico fuerte, más preferentemente uno o más de ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido perbrómico, ácido bromhídrico, ácido peryódico, ácido yódico y ácido sulfúrico, más preferentemente uno o más de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, en donde más preferentemente el compuesto formador de sal de piperidina adicionado en (x.1) comprende, más preferentemente

55 es, ácido sulfúrico.

60 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la destilación en (x.2) se lleva a cabo a una presión en la parte superior de la columna de destilación en el intervalo de 10 mbar a 100 bar, preferentemente en el intervalo de 100 mbar a 40 bar; y/o donde la destilación en (x.2) se lleva a cabo a una temperatura de los fondos de la columna de destilación en el intervalo de 0 a 320 °C, preferentemente en el intervalo de 40 a 250 °C.

65 4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) comprende una base inorgánica o una base orgánica o una base inorgánica y una base orgánica, preferentemente con un pKb de menos de 2,8 determinado a 25 °C, preferentemente una base inorgánica, más preferentemente uno o más de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio en donde el compuesto formador de sal adicionado en (x.3) comprende más preferentemente, más preferentemente es, hidróxido de sodio.

5. El proceso de la reivindicación 1 o 4, en donde la destilación en (x.4) se lleva a cabo a una presión en la parte superior de la columna de destilación en el intervalo de 10 mbar a 100 bar, preferentemente en el intervalo de 100 mbar a 40 bar.
- 5 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la destilación en (x.4) se lleva a cabo a una temperatura de los fondos de la columna de destilación en el intervalo de 0 a 320 °C, preferentemente en el intervalo de 40 a 250 °C.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde (v) comprende reciclar la piperidina comprendida en la fracción superior obtenida en (x.4) en (i).
- 10 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde (v) comprende reciclar la fracción superior obtenida en (x.4) en (i).
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la preparación del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW en (i) comprende
- 15 (i.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que comprende una fuente de silicio, una fuente de boro y el compuesto plantilla MWW; en donde en la mezcla de síntesis acuosa obtenida de (iii.1), la relación molar del compuesto plantilla MWW con respecto al Si, calculada como SiO₂ y comprendida en la fuente de silicio, es de al menos 0,4:1;
- 20 (i.2) sintetizar hidrotérmicamente un precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW a partir de la mezcla de síntesis acuosa preparada en (i.1), obtener un licor madre que comprende agua, una primera porción del compuesto plantilla MWW y el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende una segunda porción del compuesto plantilla MWW;
- (i.3) separar el precursor del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW que comprende la segunda porción del compuesto de plantilla MWW del licor madre usando un método de separación sólido-líquido, obtener
- 25 el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW;
- (i.4) calcinar el precursor separado del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW, obteniendo el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la desboronación del material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW en (ii) comprende tratar el material zeolítico que contiene boro que tiene estructura tipo MWW con un sistema de solvente líquido, en donde el sistema de solvente líquido es uno o más de agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol y propano-1,2,3-triol, en donde el sistema solvente líquido no contiene un ácido inorgánico y un ácido orgánico.
- 30 11. Un material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW, obtenible u obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 35 12. Uso del material zeolítico que contiene titanio que tiene estructura tipo MWW de acuerdo con la reivindicación 11 como un catalizador, como un soporte de catalizador, o como un precursor de catalizador.