



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 156 514**

② Número de solicitud: 009802567

⑤ Int. Cl.⁷: C01B 39/48

C01B 39/04

B01J 29/89

C07D 301/12

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **04.12.1998**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2001**

Fecha de concesión: **13.12.2001**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2002**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.02.2002

⑰ Titular/es:
**Universidad Politécnica de Valencia
U.P.V. - C.T.T. - Camino de Vera s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Domine, Marcelo Eduardo;
Corma Canós, Avelino;
Fornes Seguí, Vicente;
Díaz Morales, Urbano;
Jordá Moret, José Luis y
Rey García, Fernando**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Materiales microporosos de alta superficie activos en reacciones de oxidación.**

㉑ Resumen:

Materiales microporosos de alta superficie activos en reacciones de oxidación.

La presente invención se refiere a un material microporoso formado por oxígeno, silicio, germanio, aluminio, boro, galio, zirconio y/o titanio en su composición denominado TIQ-2, al procedimiento de su preparación y a sus aplicaciones catalíticas en reacciones de oxidación.

El método de preparación del material TIQ-2 se basa en la incorporación de las especies de titanio y/o zirconio mediante un procedimiento postsíntesis a un sólido preparado por deslaminación del precursor zeolítico de estructura laminar. Asimismo, se reivindica un material con características similares al TIQ-2, pero que además posee grupos orgánicos anclados en su superficie denominado METIQ-2, al procedimiento de su preparación y a sus aplicaciones como catalizador en reacciones de oxidación a incorporación de las especies orgánicas durante la síntesis del material denominado METIQ-2 se realiza mediante un proceso postsíntesis sobre el material TIQ-2.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 156 514 B1

DESCRIPCION

Materiales microporosos de alta superficie activos en reacciones de oxidación.

Campo técnico de la invención

La presente invención se engloba en el sector de los materiales catalíticos.

Estado de la técnica anterior a la invención

La epoxidación de olefinas utilizando hidropéroxidos orgánicos se lleva a cabo utilizando catalizadores basados en titanio anclado sobre sílices (US Pat. 3 923 843, 1975). Una adecuada selección del reactivo de titanio así como de las condiciones de anclaje permite obtener catalizadores en los que los centros de titanio se encuentran separados e inmovilizados, disminuyendo o más bien anulando las posibilidades de desactivación del catalizador por dimerización de las especies de titanio. Sin embargo, estos catalizadores pueden sufrir durante los procesos catalíticos una pérdida de contenido en titanio por extracción durante la reacción que hace que la actividad del catalizador disminuya con el tiempo. Se ha propuesto que las especies de titanio pueden ser ancladas sobre sílices mesoporosos (T. Maschmeyer y col. *Nature*, 378, 159, (1995)). En este caso cantidades de titanio del orden del 8% en peso pueden ser ancladas presentando buenos resultados como catalizadores de epoxidación de olefinas utilizando peróxidos orgánicos como agentes oxidantes. Desafortunadamente, la naturaleza amorfa de estas sílices mesoporosas y la elevada concentración y proximidad de grupos silanoles hacen que estos materiales sean poco estables y resulte problemático conseguir dispersiones adecuadas de las especies activas de titanio sobre la superficie del material mesoporoso.

En la presente invención se muestra que cuando especies activas para la epoxidación se anclan sobre un material con una elevada superficie externa y una distribución regular y espaciada de grupos T-OH se obtiene un material formado por M, T y O donde T puede ser Si, Ge, Al, B y/o Ga y M será Ti y/o Zr activo y selectivo en reacciones de oxidación. Asimismo, se muestra que una modificación de la superficie que da lugar a la formación de especies orgánicas ligadas a la superficie mejoran notablemente la actividad y selectividad de estos materiales en procesos de oxidación.

Descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención se obtiene un material que denominamos TIQ-2 con alta superficie externa que están formado por átomos de por M, T y O donde T puede ser Si, Ge, Sn, Al, B y/o Ga y M será Ti y/o Zr

Este material puede ser o no posteriormente modificados por medio de tratamiento con agentes organosilanos dando lugar a un sólido que denominamos METIQ-2 formado por M, T, O y R donde T puede ser Si, Ge, Sn, Al, B y/o Ga, M será Ti y/o Zr y R representa a grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos

Este nuevo material se puede obtener a partir de precursores laminares de zeolitas, y más específicamente precursores laminares de zeolitas

con estructura MWW (MCM-22 e ITQ-1) o FER (ferrierita) que se deslaminan. Estos materiales son tratados con un precursor de titanio y/o zirconio que reacciona con los grupos silanoles de los materiales deslaminados, lo que da lugar a la formación de enlaces Si-O-M (M = Ti o Zr), generando especies de titanio o zirconio altamente dispersas, aisladas y activas en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos con peróxidos orgánicos o inorgánicos y en general en procesos que conlleven el uso de centros ácidos Lewis.

Más específicamente, el precursor laminar se obtiene deteniendo la síntesis de la zeolita en cuestión antes de que se forme la estructura tridireccional por unión de las láminas que la componen. Así por ejemplo, en el caso de la preparación de la zeolita MCM-22 (US Pat. 4992615, 1991; US Pat. 5107047, 1992, US Pat. 4956514, 1990 y WO Pat. 92/11934, 1992), la zeolita ITQ-1 (Pat Es. P 9502306, 1995) y en la preparación del precursor laminar de la ferrierita (Schreyeck et al., Chem. Commun., 2183 (1995)), se evita el proceso de calcinación a través del cual el precursor laminar (PL) se transforma en la estructura zeolítica. Las láminas del precursor PL se separan intercalando especies voluminosas orgánicas tales como alquilamonios, aminas, ésteres, alcoholes, dimetilformamida, sulfóxidos, urea, clorhidratos de aminas, sólo o mezclas de ellos en disolución. El disolvente generalmente es agua, pero también puede emplearse otros disolventes orgánicos tales como alcoholes, cetonas, ésteres, alcanos sólo, mezclas de ellos en ausencia o en presencia de agua.

Más específicamente, y cuando se emplea por ejemplo, sin ser por ello limitante, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente hinchantes, las condiciones de intercalación son las siguientes: el precursor laminar se dispersa en una disolución acuosa de CTAB y un hidróxido de tetraalquilamonio o un hidróxido alcalino o alcalino-terroso, prefiriéndose hidróxidos de tetraalquilamonio como el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), siendo el pH de la mezcla superior a 11. La dispersión resultante se calienta a temperaturas entre 5 y 200°C durante tiempos entre 0.5 y 90 horas mientras se agita la suspensión entre 20 y 2000 r.p.m. La suspensión resultante se filtra para eliminar el exceso de CTAB y el sólido resultante se dispersa en un exceso de agua, agitándose a continuación a velocidades comprendidas entre 20 y 200° r.p.m durante tiempos no inferiores a una hora. Estas condiciones son suficientes para llevar a cabo la deslaminación del material precursor. Sin embargo, se pueden utilizar con éxito otros métodos de deslaminación tales como por ejemplo tratamiento de la muestra con ultrasonidos, liofilización y atomización (spray-drying) o fuerte agitación mecánica.

Una vez realizada la deslaminación se separan los sólidos y se lavan exhaustivamente para eliminar el exceso de CTAB o se intercambia por cationes alcalinos, alcalino-terreos, amonio o protones. El producto obtenido se seca y se calcina a temperatura suficiente para eliminar la materia orgánica ocluida en el material, o al menos la materia orgánica presente en la superficie del material.

Los materiales obtenidos se caracterizan por tener una superficie externa elevada superior a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen de poro superior a $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Asimismo, se caracterizan por tener una superficie altamente hidroxilada como se deduce de la presencia de una banda en el espectro IR muy intensa centrada a 3745 cm^{-1} aproximadamente.

El sólido resultante se deshidrata y se pone en contacto con un compuesto de titanio o zirconio en fase gas o en disolución orgánica estando presente eventualmente un catalizador que favorezca la reacción entre los grupos Si-OH del material deslamado y el compuesto de titanio o zirconio, siendo el catalizador una amina, amoniaco o un hidróxido orgánico o inorgánico. Como compuestos de titanio o zirconio se prefieren: haluros de titanio o zirconio, alcóxidos de titanio o zirconio, diclorotitanoceno o diclorozirconoceno o complejos de titanio o zirconio en los que el átomo de titanio o zirconio está coordinado por un grupo dionato como acetilacetato, hexafluorotitanato amónico o sódico o hexafluorozirconato amónico o sódico y cualquier complejo o sal iónica que contenga titanio o zirconio en su composición y pueda ser susceptible de reaccionar con un grupo Si-OH en las condiciones de preparación del material reivindicado. El anclaje de los compuestos de titanio y/o zirconio puede llevarse a cabo en fase gas a una temperatura comprendida entre 0 y 400°C . El exceso de reactivos se elimina por lavado y/o tratamiento térmico en atmósfera inerte, seguido por calcinación en aire en condiciones tales en las que se elimina la materia orgánica o halógenos que pudieran estar presentes en el material. Paralelo, el material preferentemente se calcina a temperaturas superiores a 100°C .

El material resultante (TIQ-2) tiene una fórmula expresada como óxidos



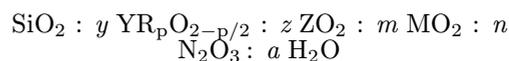
donde Z puede ser Ge, Sn, z puede estar comprendida entre 0 y $0.25 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, M puede ser Ti o Zr, m puede variar entre 0.00001 y 0.25 , preferentemente entre 0.0001 y 0.1 , N puede ser Al, Ga o B y n puede variar entre 0 y 1 y a depende del grado de hidratación del material pudiendo variar entre 0 y 2 . La superficie específica de este material es superior a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y el volumen de poro es superior a $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. El espectro ultravioleta-visible de los materiales TIQ-2 que contienen Ti o Zr se caracterizan por la presencia de una banda de transferencia de carga $\text{M}^{\text{IV}}\text{-O}$ entre 200 y 220 nm .

El producto resultante (TIQ-2) conteniendo Ti o Zr es activo y selectivo en reacciones de oxotransferencia y más específicamente para la epoxidación de olefinas empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo en la epoxidación de propileno, etileno, limoneno, α -pineno, terpinoleno, longifoleno, cariofileno, α -cedreno, isopreno, estireno, estireno sustituidos, ácidos y ésteres grasos, alcoholes alílicos y alcoholes vinílicos con agua oxigenada, terbutilhidroperóxido o hidroperóxido de cumeno, en la oxidación de alcanos y alcoholes, en la oxidación de alcoholes a cetonas, aldehidos o ácidos empleando peróxidos orgánicos

o inorgánicos, como por ejemplo la oxidación de geraniol a citral en la hidroxilación de aromáticos, amoxicación de cetonas, y en la oxidación de sulfuros y sulfóxidos orgánicos con peróxidos orgánicos o inorgánicos. Así, por ejemplo el material denominado TIQ-2 preparado a partir de un precursor laminar de una zeolita ITQ-2 conteniendo un 0.5% en peso de TiO_2 es capaz de epoxidar el ciclohexeno a 60°C con conversiones del 80% y selectividades al epóxido del 93% tras cinco horas de reacción utilizando terbutilhidroperóxido (TBHP) como oxidante y un 5% en peso de TIQ-2 como catalizador.

En una etapa adicional el material TIQ-2 puede ser tratado con un agente metilante para generar especies orgánicas ancladas en la superficie del material TIQ-2. Esta metilación se lleva a cabo utilizando $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3(\text{R}')\text{Y}$, $\text{R}_1\text{R}_2(\text{R}')_2\text{Y}$, $\text{R}_1(\text{R}')_3\text{Y}$ o $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Y-NH-Y}$ $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ en donde R_1 , R_2 y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación como por ejemplo grupos alcóxido o haluro. Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti. Siendo los procedimientos de metilación bien conocidos en el arte. De esta manera se funcionalizan la mayor parte del los grupos Si-OH y M-OH presentes en el material TIQ-2. El anclaje puede llevarse a cabo en fase gas a una temperatura comprendida entre 0 y 400°C y empleando, en disolución, disolventes acuosos u orgánicos en presencia o ausencia de catalizadores que favorezcan la reacción del compuesto alquilsilano, alquilgermano u organometálico en general con los grupos Si-OH.

La composición química del material resultante, METIQ-2, viene definida como:



donde R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o poliaromático, iguales o distintos entre sí, que puede o no estar funcionalizado con grupos ácido, amino, tiol, etc y se encuentra unido directamente a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y, Y puede ser Si, Ge, Sn o Ti, p puede variarse entre 1 y 3 , y puede tomar valores comprendidos entre 0.0001 y 1 , Z puede ser Ge o Sn, z puede estar comprendido entre 0 y $0.25 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, M puede ser Ti o Zr, m puede variar entre 0.00001 y 0.25 , preferentemente entre 0.0001 y 0.1 , N puede ser Al, Ga o B y n puede variar entre 0 y 1 y a depende del grado de hidratación del material pudiendo variar entre 0 y 2 .

El material METIQ-2 posee una superficie específica superior a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, el volumen de poro es superior a $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. El espectro ultravioleta-visible de los materiales METIQ-2 que contienen Ti o Zr se caracteriza por la presencia de una banda de transferencia de carga $\text{M}^{\text{IV}}\text{-O}$ entre 200 y 220 nm .

El material METIQ-2 es activo y selectivo en reacciones de oxotransferencia y más específicamente para la epoxidación de olefinas empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como

por ejemplo en la epoxidación de propileno, etileno, limoneno, α -pineno, terpinoleno, longifoleno, cariofileno, α -cedreno, isopreno, estireno y estirenos sustituidos, ácidos y ésteres grasos, alcoholes alílicos y alcoholes vinílicos con agua oxigenada, *tert*-butilhidroperóxido o hidroperóxido de cumeno, en la oxidación de alcanos y alcoholes, hidroxilación de aromáticos, amoximación de cetonas, oxidación de sulfuros y silfóxidos orgánicos con peróxidos orgánicos o inorgánicos, y en la oxidación de alcoholes a cetonas, aldehídos o ácidos empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo la oxidación de geraniol a citral. Así por ejemplo un material METIQ-2 conteniendo un 0.5% en peso de TiO_2 es capaz de epoxidar el ciclohexeno a 60°C con conversiones del 85% y selectividades al epóxido del 99.5% tras cinco horas de reacción utilizando *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidante y un 5% en peso de METIQ-2 como catalizador.

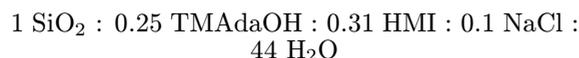
Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de estos materiales así como sus aplicaciones como catalizadores en procesos de oxidación.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del precursor laminar de la zeolita denominada ITQ-1

Para la preparación del precursor laminar de una zeolita ITQ-1 se disuelven 6.164 g de hexametilaminina (HMI) y 1.188 g de NaCl en 131.395 g de una disolución 0.38M de hidróxido de trimetiladamantamonio (TMAdaOH). A esta disolución se le adicionaron 37.564 g más de agua y 12.02 g de sílice (Aerosil 200), obteniéndose un gel cuya composición puede ser expresada como:



El gel resultante se agita mecánicamente a temperatura ambiente durante 90 minutos y se introduce en autoclaves de acero inoxidable recubiertos de Teflon. La cristalización de material laminar se lleva a cabo a 150°C durante 5 días con agitación constante a 60 r.p.m.

El material laminar resultante se recupera por filtración, lavado exhaustivo con agua y secado a 100°C durante 12 horas.

Ejemplo 2

Preparación del precursor puramente silíceo deslaminado

10 g del precursor laminar descrito en el ejemplo 1 son dispersados en 40 g de agua. Sobre esta dispersión se adicionan 200 g de disolución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (29% en peso) y 50 g de disolución de hidróxido de tetrapropilamonio (50% en peso) siendo el pH final de 12.5. Estos hidróxidos fueron preparados por intercambio iónico de sus respectivas sales de bromuro empleando una resina DOWEX SBR. El nivel de intercambio de bromuro en ambos casos fue de aproximadamente el 70%.

La dispersión resultante fue calentada a 50°C durante 16 horas para favorecer la separación de las láminas que componen el material precursor. Pasado este tiempo, la suspensión resultante se filtra para eliminar el exceso de CTAB y el sólido resultante se dispersa en un exceso de agua, agitándose a continuación a velocidades entre 20

y 2000 r.p.m. durante tiempos no inferiores a 1 hora. Posteriormente la dispersión se somete a un tratamiento de ultrasonidos durante una hora y el pH se disminuye hasta un valor de $\text{pH} = 3$ adicionando HCl (6M) para favorecer la floculación del sólido. Este se recupera por centrifugación y se lava exhaustivamente con agua destilada. El sólido final se seca a 60°C durante 12 horas y se calcina a 540°C en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire, eliminándose completamente toda la materia orgánica ocluida en los poros del sólido.

Este material presenta una superficie específica de aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y una distribución de poro estrecha centrada en 4 nm de diámetro.

Ejemplo 3

Preparación del material TIQ-2 conteniendo Ti en su composición

La incorporación de titanio se lleva a cabo mediante anclaje de un compuesto de titanio sobre la superficie del precursor silíceo descrito en el ejemplo 2.

5 g del material descrito en el ejemplo 2 se deshidratan a 300°C y vacío 10^{-3} mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante una hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano. El sólido resultante se calcina a 540°C en atmósfera de N_2 durante 1 hora prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire. En estas condiciones todo el orgánico presente en el material es eliminado.

El material TIQ-2 no presenta diferencias texturales significativas respecto del precursor puramente silíceo, respondiendo a la siguiente composición molar:



El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 220 nm asignada a la formación de especies monoméricas de titanio.

Ejemplo 4

Preparación del material TIQ-2 conteniendo Zr en su composición

La incorporación de zirconio se lleva a cabo mediante anclaje de un compuesto de zirconio sobre la superficie del precursor silíceo descrito en el ejemplo 2.

5 g del material descrito en el ejemplo 2 se deshidratan a 300°C y vacío 10^{-3} mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.093 g de dicloruro de zirconoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063

g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se prolonga la agitación durante una hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano. Si se desea, el sólido resultante se puede calcinar a 540°C en atmósfera de N₂ durante 1 hora prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire. En estas condiciones todo el orgánico presente en el material es eliminado.

El material TIQ-2 no presenta diferencias texturales significativas respecto del precursor puramente silíceo, respondiendo a la siguiente composición molar después de ser calcinado:



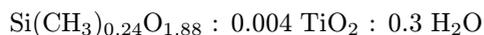
El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 210 nm asignada a la formación de especies monoméricas de zirconio.

Ejemplo 5

Preparación del material denominado METIQ-2

La silanización del material TIQ-2, que da lugar al material denominado METIQ-2, se realiza haciendo reaccionar compuestos organosilanos en la superficie de un material como los descritos en los ejemplos 3 y 4. Este proceso se puede llevar a cabo de la siguiente forma:

3 g del material TIQ-2 descrito en el ejemplo 3 se deshidratan a 300°C y 10⁻³ mm de Hg durante 2 horas. Sobre este sólido se adiciona una disolución que contiene 1.9 g de trimetilclorosilano en 27 g de cloroformo. La suspensión resultante se agita vigorosamente durante una hora bajo atmósfera de argón, adicionándose posteriormente 1.28 g de trietilamina disuelta en 3 g de cloroformo. Esta suspensión se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y se filtra, se lava con diclorometano y se seca a 60°C durante 12 horas. El material METIQ-2 resultante presenta la siguiente composición molar:



Este material no presenta diferencias significativas ni estructurales ni texturales con el material TIQ-2 descrito en el ejemplo 3. El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 220 nm asignada a la formación de especies monoméricas de titanio. La presencia de grupos Si-CH₃ se evidencia por la presencia de una banda en el espectro IR a 710 cm⁻¹ y una línea de resonancia en el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN a 15 ppm.

Ejemplo 6

Actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno del material TIQ-2 conteniendo Ti en su composición

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 3 para la epoxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 3, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno, y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 80% con una selectividad al epóxido del 93%.

Ejemplo 7

Actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno del material

TIQ-2 conteniendo Zr en su composición

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 4 para la epoxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 4, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 55% con una selectividad al epóxido del 40%.

Ejemplo 8

Actividad catalítica del material METIQ-2 en la epoxidación de ciclohexeno conteniendo Ti en su composición

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 5 para la epoxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 5, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 85% con una selectividad al epóxido del 99.5%.

Ejemplo 9

Actividad catalítica en la epoxidación de terpinoleno del material METIQ-2 conteniendo Ti en su composición

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 5 para la epoxidación de terpinoleno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 5, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 1135 mg de ciclohexeno y 1380 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 7 horas. La conversión de terpinoleno con respecto al máximo posible, es del 54% con una selectividad a los distintos epóxido del 82%.

Ejemplo 10

Preparación de un precursor laminar de zeolita MCM-22 con relación Si/Al = 50

En este ejemplo se describe la preparación de un silicoaluminato laminar con relación Si/Al = 50.

0.233 g de aluminato sódico (56% Al₂O₃, 37% Na₂O, Carlo Erba) y 0.810 g de hidróxido de sodio son disueltos en 103.4 g de agua. A esta disolución son adicionados 6.347 g de hexametilenoimina y 7.68 g de sílice (Aerosil 200, Degussa). La mezcla resultante se agita vigorosamente durante 30 min y se introduce en un autoclave a 135°C durante 11 días con una velocidad de rotación de 60 r.p.m.

El sólido resultante se recupera mediante centrifugación a 10.000 r.p.m. y se lava exhaustivamente hasta pH = 9, secándose a continuación a 100°C durante 12 horas.

Ejemplo 11

Deslaminación de un precursor de zeolita MCM-22 de relación Si/Al = 50

3 g del precursor laminar descrito en el ejem-

plo 9 son dispersados en 12 g de agua. Sobre esta dispersión se adicionan 60 g de hidróxido de cetiltrimetilamonio (riqueza: 29% en peso, resto agua) y 18.5 g de hidróxido de tetrapropilamonio (riqueza: 40% en peso, resto agua) siendo el pH final de 12.5. Estos hidróxidos fueron preparados por intercambio iónico de sus respectivas sales de bromuro empleando una resina DOWEX SBR. El nivel de intercambio de bromuro en ambos casos fue de aproximadamente el 70%.

La dispersión resultante fue calentada a 80°C durante 16 horas para favorecer la separación de las láminas que componen el material precursor. Pasado este tiempo, la suspensión resultante se filtra para eliminar el exceso de CTAB y el sólido resultante se dispersa en un exceso de agua, agitándose a continuación a velocidades entre 20 y 2000 r.p.m. durante tiempos no inferiores a 1 hora. Posteriormente la dispersión se somete a un tratamiento de untrasonidos durante una hora y el pH se disminuye hasta un valor de pH = 3 adicionando HCl (6M) para favorecer la floculación del sólido. Este se recupera por centrifugación y se lava exhaustivamente con agua destilada. El sólido final se seca a 60°C durante 12 horas y se calcina a 540°C en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire, eliminándose completamente toda la materia orgánica ocluida en los poros del sólido.

Este material presenta una superficie específica de aproximadamente 800 m²/g, un volumen de poro de 0.8 cm³·g⁻¹.

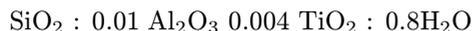
Ejemplo 12

Preparación del material TIQ-2 conteniendo Ti y Al en su composición

La incorporación de titanio se lleva a cabo mediante anclaje de un compuesto de titanio sobre la superficie del precursor descrito en el ejemplo 10.

5 g del material descrito en el ejemplo 10 se deshidratan a 300°C y vacío 10⁻³ mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante una hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano. El sólido resultante se calcina a 540°C en atmósfera de N₂ durante 1 hora prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire. En estas condiciones todo el orgánico presente en el material es eliminado.

El material TIQ-2 no presenta diferencias texturales significativas respecto del precursor descrito en el ejemplo 10, respondiendo a la siguiente composición molar:



El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 220 nm asignada a la formación de especies monoméricas de titanio.

Ejemplo 13

Actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno del material TIQ-2 conteniendo Ti y Al en su composición

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 11 para la epoxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 11, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 8% con una selectividad al epóxido del 4%.

Ejemplo 14

Preparación de un precursor laminar de una zeolita ferrierita puramente silícica

10 g de sílice (Aerosil 200, Degussa) se adicionan a disolución acuosa que contiene 9.2 g de fluoruro amónico (NH₄F, Aldrich del 98% de pureza), 3.1 g de ácido fluorhídrico (HF, Aldrich del 49.8% de pureza), 26 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Fluka, 98% de pureza) y 27.9 g de agua desionizada (Calidad MilliQ de Millipore). El pH del gel de síntesis es de 8.5. Esta mezcla reactiva se agita vigorosamente durante una hora a temperatura ambiente antes de introducirla en un autoclave a 175°C durante 5 días. El sólido resultante se filtra, se lava con exhaustivamente con agua hasta pH cercano a 7 y se seca a 60°C durante 12 horas.

Ejemplo 15

Deslaminación de un precursor laminar ferrierita puramente silícica

1 g del precursor laminar descrito en el ejemplo 13 son dispersados en 30 g de una disolución acuosa que, contiene 5.8 g de hidróxido de cetiltrimetilamonio y 2.4 g de hidróxido de tetrapropilamonio siendo el pH final de 12.5. Estos hidróxidos fueron preparados por intercambio iónico de sus respectivas sales de bromuro empleando una resina DOWEX SBR. El nivel de intercambio de bromuro en ambos casos fue de aproximadamente el 70%.

La dispersión resultante fue calentada a 95°C durante 16 horas para favorecer la separación de las láminas que componen el material precursor. Pasado este tiempo, la suspensión resultante se filtra para eliminar el exceso de CTAB y el sólido resultante se dispersa en un exceso de agua, agitándose a continuación a velocidades entre 20 y 2000 r.p.m. durante tiempos no inferiores a 1 hora. Posteriormente la dispersión se somete a un tratamiento de untrasonidos durante una hora y el pH se disminuye hasta un valor de pH = 3 adicionando HCl (6M) para favorecer la floculación del sólido. Este se recupera por centrifugación y se lava exhaustivamente con agua destilada. El sólido final se seca a 60°C durante 12 horas y se calcina a 580°C en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire, eliminándose completamente toda la materia orgánica ocluida en los poros del sólido.

Este material presenta una superficie específica de aproximadamente 580 m²/g, un volumen de poro de 0.7 cm³·g⁻¹.

Ejemplo 16

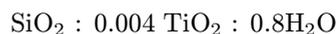
Preparación del material TIQ-2 a partir de ferrierita deslaminada

La incorporación de titanio se lleva a cabo mediante anclaje de un compuesto de titanio sobre la superficie del precursor descrito en el ejemplo 14.

5 g del material descrito en el ejemplo 14 se deshidratan a 300°C y vacío 10^{-3} mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante una hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano. El sólido resultante se calcina a 540°C en atmósfera de N₂ durante 1 hora prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire. En estas condiciones todo el

orgánico presente en el material es eliminado.

El material TIQ-2 no presenta diferencias texturales significativas respecto del precursor descrito en el ejemplo 10, respondiendo a la siguiente composición molar:



El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 220 nm asignada a la formación de especies monoméricas de titanio.

Ejemplo 17

Actividad catalítica del material TIQ-2 derivado de ferrierita deslaminada

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 15 para la epoxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 15, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 62% con una selectividad al epóxido del 93%.

REIVINDICACIONES

1. Un material microporoso de alta superficie activo en reacciones de oxidación denominado TIQ-2 formado por tetraedros de Si y/o Ge, Ti y/o Zr, cuya composición química es



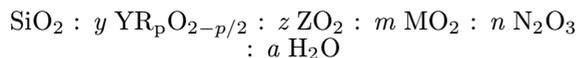
donde Z es Ge, Sn, o combinaciones de ambos, z está comprendido entre 0 y $0.25 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, M es Ti o Zr, m está entre 0.00001 y 0.25, preferentemente entre 0.0001 y 0.1, N es Al, Ga o B, n está entre 0 y 1 y a define el grado de hidratación del material.

2. Un material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende además Al, B, Ga o combinaciones de los mismos.

3. Un material según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el grado de hidratación está entre 0 y 2.

4. Un material según reivindicación 1 **caracterizado** por poseer una superficie específica y un volumen de poro superiores a $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $0.5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, y una banda de transferencia de carga en el espectro UV-vis alrededor de 220 nm.

5. Un material microporoso denominado METIQ-2 formado por tetraedros seleccionados entre tetraedros Si, Ge, Sn, C, H, Ti, Zr y combinaciones de los mismos, y cuya composición química es



donde

R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o poliromático, iguales o distintos entre sí, que puede o no estar funcionalizado con grupos ácido, amino, tiol, etc y se encuentra unido directamente a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y,

Y es Si, Ge, Sn o Ti,

p tiene un valor entre 1 y 3,

y tiene un valor comprendido entre 0.0001 y 1,

Z es Ge o Sn,

z está comprendido entre 0 y $0.25 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,

M es Ti o Zr,

m está entre 0.00001 y 0.25, preferentemente entre 0.0001 y 0.1,

N es Al, Ga o B y

n está entre 0 y 1,

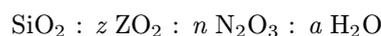
y a define el grado de hidratación del material.

6. Un material según la reivindicación 5, **caracterizado** porque comprende además O, N, S, Al, B, Ga o combinaciones de los mismos.

7. Un material según la reivindicación 5 o 6, **caracterizado** porque el grado de hidratación está entre 0 y 2.

8. Un material según reivindicación 5, 6 o 7 **caracterizado** por poseer una superficie específica y un volumen de poro superiores a $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $0.5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente y una banda de transferencia de carga en el espectro UV-vis alrededor de 220 nm.

9. Un procedimiento para la preparación del material definido en la reivindicación 1, **caracterizado** porque el titanio y/o zirconio se incorpora en una etapa postsíntesis sobre un precursor laminar que se deslaminar y cuya composición es



donde

Z es Ge y/o Sn,

z está entre 0 y $0.25 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,

N es Al, Ga o B,

n está entre 0 y 1, y

a define el grado de hidratación del material y está comprendido entre 0 y 2.

10. Un procedimiento de preparación según la reivindicación 9, en el que para la incorporación del titanio y/o zirconio se emplean compuestos de titanio y/o zirconio seleccionados entre

alcóxidos de titanio y/o zirconio,

haluros de titanio y/o zirconio,

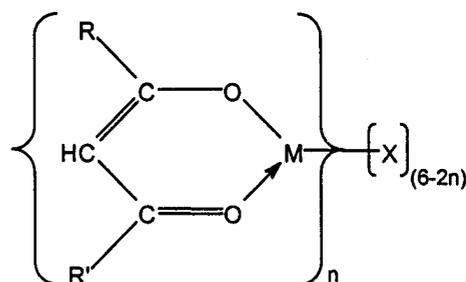
diclorotitanoceno y/o diclorozirconoceno,

difenóxido de titanoceno y/o zirconoceno, y

otros derivados del titanoceno y/o del zirconoceno,

lactato de titanio y/o zirconio,

compuestos de titanio y/o zirconio que poseen un grupo dionato



donde R y R' se seleccionan entre hidrógeno, grupos orgánicos alquilo o aromáticos funcionalizados o no, y X es un haluro, oxígeno, alcóxido o un grupo capaz de reaccionar con grupos Si-OH, hexafluorotitanato y/o hexafluorozirconato amónico o sódico, y cualquier complejo o sal iónica que contenga titanio y/o zirconio en su composición y capaz de reaccionar con un grupo Si-OH.

11. Un procedimiento según la reivindicación 9 o 10, **caracterizado** porque el anclaje de los compuestos de titanio y/o zirconio se lleva a cabo en disolución empleando disolventes acuosos u orgánicos en presencia o ausencia de catalizadores que favorezcan la reacción del precursor de titanio con los grupos Si-OH.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el anclaje se lleva a cabo en fase gas a una temperatura comprendida entre 0 y 400°C.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado** porque el material se calcina a temperaturas superiores a 100°C.

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado** porque los materiales obtenidos se someten a una silanización mediante una modificación en la que se generan especies orgánicas ancladas en la superficie de los materiales.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, y **caracterizado** porque la silanización se lleva a cabo utilizando $R_1R_2R_3(R')Y$, $R_1R_2(R')_2Y$, $R_1(R')_3Y$ o $R_1R_2R_3Y-NH-Y$ $R_1R_2R_3$ como agentes silanizantes en donde R_1 , R_2 y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, trialquilamonios o ácidos, R' es un grupo alcóxido o haluro hidrolizable en las condiciones de preparación. Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti.

16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado** porque el anclaje de las especies orgánicas se lleva a cabo en disolución empleando disolventes acuosos u orgánicos en presencia o ausencia de catalizadores que favorezcan la reacción del compuesto alquilsilano, alquilgermano u organometálico en general con los grupos Si-OH.

17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado** porque el anclaje de las especies orgánicas se lleva a cabo en fase gas a temperaturas comprendidas entre 0 y 400°C.

18. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en reacciones de epoxidación de olefinas empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo en la epoxidación de propileno, etileno, limoneno, α -pineno, terpinoleno, longifoleno, cariofileno, α -cedreno, isopreno, estireno, estireno sustituidos, ácidos y ésteres grasos, alcoho-

les alílicos y alcoholes vinílicos con agua oxigenada, tercbutilhidroperóxido o hidroperóxido de cumeno.

19. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 en reacciones de epoxidación de olefinas empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo en la epoxidación de propileno, etileno, limoneno, α -pineno, terpinoleno, longifoleno, cariofileno, α -cedreno, isopreno, estireno y estirenos sustituidos, ácidos y ésteres grasos, alcoholes alílicos y alcoholes vinílicos con agua oxigenada, tercbutilhidroperóxido o hidroperóxido de cumeno.

20. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en la oxidación de alcoholes a cetonas, aldehidos o ácidos empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo la oxidación de geraniol a citral.

21. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 en la oxidación de alcoholes a cetonas, aldehidos o ácidos empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo la oxidación de geraniol a citral.

22. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en la oxidación de tioles orgánicos a las correspondientes sulfóxidos y sulfonas con peróxidos orgánicos o inorgánicos.

23. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 en la oxidación de tioles orgánicos a las correspondientes sulfóxidos y sulfonas con peróxidos orgánicos o inorgánicos.

24. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en la hidroxilación de compuestos aromáticos empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos.

25. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 en la hidroxilación de compuestos aromáticos empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos.

26. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en la amoxidación de cetonas empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos.

27. Uso de los materiales obtenidos en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 en la amoxidación de cetonas empleando peróxidos orgánicos o inorgánicos.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C01B 39/48, 39/04, B01J 29/89, C07D 301/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MASCHMEYER, T., Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica, Nature, Vol. 378, páginas 159-162, 09.11.1995. Todo el documento.	1,4,18
Y		9-13
Y	WO 9717290 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 15.05.1997, página 5, línea 18 - página 7, línea 10.	9-17
Y	US 5137861 A (SHIH et al.) 11.08.1992, reivindicaciones.	9-17
X	CORMA, A. et al., Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41, Chem. Commun. (Cambridge) 1998, (20), páginas 2211-2212, 21.10.1998. Todo el documento.	5,8,19
Y		14-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

17.05.2001

Examinador

N. Vera Gutiérrez

Página

1/1