



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 236 000**

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

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧ Número de solicitud europea: **00979683 .0**

⑧ Fecha de presentación: **24.11.2000**

⑧ Número de publicación de la solicitud: **1243333**

⑧ Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

⑤ Título: **Materiales microporosos de alta superficie activos en reacciones de oxidación TIQ-6 y METIQ-6.**

③ Prioridad: **24.11.1999 EP 99002655**

④ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2005

④ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2005

⑦ Titular/es:
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia

⑦ Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Fornes Segui, Vicente;
Díaz Morales, Urbano y
Domine, Marcelo, Eduardo

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 236 000 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

Materiales microporosos de alta superficie activos en reacciones de oxidación TIQ-6 y METIQ-6.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención pertenece al campo de los materiales catalíticos y, más específicamente, al campo de los materiales catalíticos zeolíticos.

10 Estado de la técnica anterior a la invención

En la epoxidación de olefinas se conocen métodos en los que se utilizan hidroperóxidos orgánicos y que se realizan empleando catalizadores basados en titanio anclado a soportes síliceos (documento US-A-3923843, 1975). Una selección adecuada del reactivo de titanio y también de las condiciones de anclaje permite obtener catalizadores en los que los centros de titanio están separados e inmovilizados, reduciendo o más bien anulando las posibilidades de desactivación del catalizador por dimerización de las especies de titanio. Sin embargo, estos catalizadores pueden, durante el proceso catalítico, sufrir una pérdida de contenido de titanio por extracción durante la reacción, que conduce a que la actividad del catalizador disminuya con el tiempo.

Para superar este inconveniente, se ha propuesto que las especies de titanio se anclen en sílices mesoporosas (T. Maschmeyer *et. al.*, Nature, 378, 159 (1995)). En este caso, pueden anclarse cantidades determinadas de titanio del orden del 8% en peso mostrando buenos resultados como catalizadores en la epoxidación de olefinas usando peróxidos orgánicos como agentes oxidantes. Desafortunadamente, la naturaleza amorfa de estas sílices mesoporosas y la alta concentración y proximidad de grupos silinol dan como resultado que estos materiales sean de baja estabilidad y que conseguir dispersiones adecuadas de las especies de titanio activas en la superficie del material mesoporoso resulte problemático.

Los métodos y materiales del estado de la técnica por lo tanto sufren una serie de inconvenientes que podría ser conveniente superar.

30 Objetos de la invención

El objeto de la presente invención es superar los inconvenientes del estado de la técnica, mediante un catalizador y mediante un procedimiento para la preparación del mismo, usando un material con una alta área superficial externa y que muestra en su estructura especies activas, como por ejemplo, titanio y/o zirconio en posiciones tetraédricas que se han incorporado directamente durante la síntesis sin realizar ningún tratamiento de anclaje después de la síntesis, siendo muy altas la actividad y selectividad obtenidas en las reacciones de oxidación.

Igualmente, la presente invención tiene como objeto adicional una modificación en el área superficial que da lugar a la formación de especies orgánicas unidas a la superficie que mejora notablemente la actividad y selectividad de estos materiales cuando se usan como catalizadores.

Descripción de la invención

Los objetos de la invención se consiguen, por un lado, mediante un material zeolítico TIQ-6 con una composición química que corresponde a la fórmula, expresada como óxidos, $\text{SiO}_2:\text{zZO}_2:\text{mMO}_2:\text{xX}_2\text{O}_3:\text{aH}_2\text{O}$ donde

Z es Ge, Sn

z está entre 0 y $0,25 \text{ mol.mol}^{-1}$

M es Ti o Zr

m tiene un valor entre 0,00001 y 0,25, preferiblemente entre 0,001 y 0,1,

55 X es Al, Ga o B

x tiene un valor entre 0 y 1, y

60 a tiene un valor entre 0 y 2.

Además, los objetos de la presente invención también se consiguen mediante un material microporoso METIQ-6 con una composición química representada por la fórmula

65 $\text{SiO}_2:\text{yYR}_p\text{O}_{2-p/2}:\text{zZO}_2:\text{mMO}_2:\text{xX}_2\text{O}_3:\text{aH}_2\text{O}$

donde R se selecciona entre hidrógeno, grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 36 átomos de carbono, grupos aromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, grupos poliaromáticos con 6 a 36 átomos de carbono,

ES 2 236 000 T3

seleccionándose dichos grupos entre grupos no funcionalizados y grupos funcionalizados, seleccionándose los grupos funcionales entre grupos ácido, amino, tiol, sulfónico y tetra-alquil amonio,

Y es Si, Ge, Sn o Ti, y está unido directamente a átomos que componen una estructura mediante enlaces C-Y,

p tiene un valor entre 1 y 3,

y tiene un valor entre 0,0001 y 1,

Z es Ge o Sn

z está entre 0 y 0,25 mol.mol⁻¹

M es Ti o Zr

m tiene un valor entre 0,00001 y 0,25, preferiblemente entre 0,001 y 0,1,

X es Al, Ga o B,

x tiene un valor entre 0 y 1, y

a tiene un valor entre 0 y 2.

Preferiblemente, tanto el material zeolítico TIQ-6 como el material microporoso METIQ-6 pueden tener un área superficial externa mayor de 500 m²g⁻¹, un volumen de poros mayor de 0,5 cm³g⁻¹, y una banda de transferencia de carga en el espectro ultravioleta-visible en el intervalo entre 200 y 230 nm.

De acuerdo con la invención, el material TIQ-6 puede modificarse o no posteriormente mediante un tratamiento con reactivos seleccionados entre organogermanos, organosilanos, organometales y combinaciones de los mismos, para producir especies orgánicas ancladas a la superficie de los materiales descritos, dando lugar al material METIQ-6.

El material TIQ-6 puede obtenerse a partir de precursores laminares de zeolitas sintetizadas con titanio y/o zirconio que se incorporan directamente en su estructura. Más específicamente, se obtiene un material TIQ-6 delaminado, similar al material TIQ-6, procediendo ambos del precursor laminar de Ferrita (FER), cuya preparación se indica en la Patente Española P9801689 (1998) y en la solicitud de patente PCT/GB99/02567 (1999). El material catalítico obtenido tiene enlaces Si-O-M (M = Ti o Zr), estando las especies activas de titanio o zirconio distribuidas de un modo homogéneo para que sean funcionales en los procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos con peróxidos orgánicos o inorgánicos, y en general en procesos que implican el uso de centros de ácidos de Lewis.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, el material TIQ-6 puede prepararse mediante un procedimiento que comprende

Una primera etapa en la que se sintetiza un precursor laminar de tipo ferrita con una estructura que comprende al menos uno de Ti y Zr;

Una segunda etapa donde el precursor laminar se somete a hinchamiento con un compuesto orgánico de cadena larga, para obtener un material laminar hinchado;

Una tercera etapa donde el material laminar hinchado se delamina, al menos parcialmente, usando técnicas de agitación mecánica, ultrasonidos, secado por pulverización, liofilización y combinaciones de las mismas;

Una cuarta etapa donde el material al menos parcialmente delaminado se somete a un tratamiento ácido;

Una quinta etapa donde el material al menos parcialmente delaminado se somete a calcinación hasta que al menos parte de la materia presente en el material se elimina para obtener un material calcinado.

En este proceso, el precursor laminar puede prepararse mediante

una etapa de mezcla que comprende mezclar, en un autoclave, una fuente de sílice, una fuente de titanio y/o zirconio, una sal y un ácido de fluoruro, un compuesto orgánico que orienta la estructura, y agua hasta que se obtiene una mezcla;

una etapa de calentamiento donde la mezcla se calienta a presión autógena a entre 100 y 200°C, preferiblemente menos de 200°C, con agitación, durante 1 a 30 días, preferiblemente entre 2 y 15 días, hasta que se obtiene un material de síntesis; y

una etapa final donde el material de síntesis se filtra, se lava y se seca a una temperatura menor de 300°C hasta que se obtiene el precursor laminar.

ES 2 236 000 T3

En el procedimiento descrito anteriormente, se usa preferiblemente una fuente de sílice tan pura como se pueda. Las fuentes de sílice adecuadas están disponibles en el mercado, por ejemplo con los nombres comerciales AERO-SIL (DEGUSSA AG), CAB-O-SIL (SCINTRAN BHD), LUDOX (DU PONT PRODUCTS); puede usarse también tetraetilortosilicato (TEOS) y también combinaciones de diversas fuentes diferentes de sílice.

La fuente de titanio se puede seleccionar entre $TiCl_4$, tetraetilortotitanato (TEOTi) y combinaciones de los mismos, y el zirconio se selecciona entre $ZrCl_4$, cloruro de zirconilo y combinaciones de los mismos.

Como sal y ácido de fluoruro, es posible usar fluoruro de amonio, fluoruro de hidrógeno o combinaciones de los mismos.

El compuesto orgánico que orienta la estructura se selecciona preferiblemente entre 1,4-diaminobutano, etilendiamina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,4-diaminociclohexano, hexametilamina, pirrolidina, piridina y preferiblemente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con la invención, el material zeolítico METIQ-6 puede obtenerse mediante una reacción con reactivos seleccionados entre organogermanos, organosilanos, y organometales seleccionados entre organotitanio u organoestaño para producir especies orgánicas ancladas a la superficie de los materiales descritos, a una temperatura de reacción entre 0 y 400°C, preferiblemente en fase gaseosa entre 50 y 200°C, del material TIQ-6, para producir de ese modo las especies orgánicas ancladas a la superficie de los materiales descritos. Por lo tanto, para dicha reacción para producir especies orgánicas ancladas a la superficie, puede emplearse un agente seleccionado entre $R_1R_2R_3(R')Y$, $R_1R_2(R')_2Y$, $R_1(R')_3Y$, $R_1R_2R_3Y-NH-YR_1R_2R_3$, y combinaciones de los mismos, donde

R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan entre hidrógeno, grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 36 átomos de carbono, grupos aromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, grupos poliaromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, seleccionándose dichos grupos entre grupos idénticos y diferentes entre sí, y seleccionados a su vez entre grupos no funcionalizados y grupos funcionalizados seleccionados entre grupos ácido, amino, tiol, sulfónico y tetraalquil amonio,

R' es un grupo hidrolizable a una temperatura entre 0 y 400°C, seleccionado entre alcóxido, haluro, y trimetilsililamino. Dichos grupos haluro pueden provenir de compuestos como, por ejemplo, metilclorogermano, yodopropiltrimetoxisilano, dicloruro de titanoceno, metiltricloroestaño, dietildiclorosilano y trietoxisilano de metilo. Dichos grupos alcóxido pueden ser, por ejemplo, etóxido, metóxido, propóxido y butóxido. Dichos grupos trimetilsililamino puede provenir de compuestos como, por ejemplo, hexametildisilazano.

Y es al menos un elemento seleccionado entre Si, Ge, Sn, Ti.

De acuerdo con la invención, la reacción para producir especies orgánicas ancladas a la superficie puede realizarse en ausencia de disolventes, pero también disolviendo el material TIQ-6 en un disolvente seleccionado entre disolventes orgánicos y disolvente inorgánicos. Igualmente, la silanización puede realizarse en ausencia de catalizador o en presencia de al menos un catalizador que favorece una reacción de un alquilsilano, alquilgermano o compuesto organometálico en general con grupos Si.

De acuerdo con la invención, el material zeolítico TIQ-6 puede prepararse del siguiente modo: en una primera etapa la síntesis del precursor laminar se realiza mezclando en un autoclave una fuente de sílice como, por ejemplo, AEROSIL, CAB-O-SIL, LUDOX, tetraetilortosilicato (TEOS), o cualquier otra conocida; una fuente de titanio y/o zirconio como, por ejemplo, $TiCl_4$, tetraetilortotitanato (TEOTi), $ZrCl_4$, cloruro de zirconilo o cualquier otra conocida; algunos compuestos fluoruro como, por ejemplo, fluoruro de amonio y fluoruro de hidrógeno; un compuesto orgánico como 1,4-diaminobutano, etilendiamina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,4-diaminociclohexano, hexametilaminina, pirrolidina, piridina y preferiblemente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y agua en las proporciones adecuadas. La síntesis tiene lugar a temperaturas entre 100 y 200°C, con agitación constante del gel y durando de 1 a 30 días, preferiblemente entre 2 y 15 días. Al final de este tiempo, el producto de reacción, un sólido blanco, se lava con agua destilada, se filtra y se seca.

Las láminas del precursor obtenido, que contienen titanio y/o zirconio en su estructura, se separan intercalando especies orgánicas voluminosas tales como alquilamonios, aminas, ésteres, alcoholes, dimetilformamida, sulfóxidos, urea, clorhidratos de aminas, en solitario o mezclas de los mismos en solución. El disolvente generalmente es agua, aunque también pueden usarse otros disolventes orgánicos tales como alcoholes, ésteres, alcanos, solos o mezclas de los mismos en ausencia o presencia de agua.

Más específicamente, cuando se emplea, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio ($CTMA^+Br^-$), como agente de hinchamiento, las condiciones de intercalado son las siguientes: el precursor laminar se dispersa en una solución acuosa de $CTMA^+Br^-$ y un hidróxido de tetra-alquilamonio o un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, prefiriéndose los hidróxidos de tetra-alquilamonio como hidróxido de tetrapropilamonio (TPA^+OH^-), siendo el pH de la mezcla mayor de 11. La dispersión resultante se calienta a temperaturas entre 5 y 200°C durante periodos entre 0,5 y 90 horas mientras la suspensión se agita vigorosamente. La suspensión resultante se dispersa en un exceso de agua, agitándose con una pala metálica del tipo Cowles o cualquier otro conocido a velocidades que están entre 20 y 2000 rpm durante periodos no inferiores a 1 hora. Estas condiciones son suficientes para realizar la delaminación del material precursor.

ES 2 236 000 T3

Sin embargo, es posible emplear otros métodos de delaminación tales como, por ejemplo, tratamiento de la muestra con ultrasonidos, liofilización y secado por pulverización.

Una vez realizada la delaminación, los sólidos se separan y se lavan exhaustivamente para eliminar el exceso de CTMA⁺Br⁻. El producto obtenido se seca y se calcina a una 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 alta área superficial externa mayor de 500 m²g⁻¹ y un volumen de poros mayor de 0,5 cm³g⁻¹. Igualmente se caracterizan por tener una superficie altamente hidroxilada como puede deducirse a partir de la presencia de una banda muy intensa en el espectro IR centrada a aproximadamente 3745 cm⁻¹. Además, el espectro en ultravioleta-visible de los materiales TIQ-6 que contienen Ti o Zr se caracteriza por la presencia de una banda de transferencia de carga M^{IV}-O entre 200 y 220 nm.

Este producto que contiene Ti y/o Zr es activo y selectivo en reacciones de oxo-transferencia y más específicamente para epoxidación de olefinas, oxidación de alcanos y alcoholes, hidroxilación de aromáticos, amoximación de cetonas, oxidación de sulfuros y sulfóxidos orgánicos con peróxidos orgánicos o inorgánicos. Por lo tanto, por ejemplo, el material llamado TIQ-6 preparado a partir de un precursor laminar de tipo ferrítico, que contiene entre el 0,125 y el 3% en peso de TiO₂ es capaz de epoxidar el 1-hexano a 50°C con conversiones del 20% y selectividades para el epóxido del 96% después de siete horas de reacción usando hidroperóxido de hidrógeno (H₂O₂) como oxidante, acetonitrilo y/o metanol como disolvente y TIQ-6 al 2% en peso como catalizador.

Por otro lado, para obtener el material microporoso METIQ-6 a partir del material zeolítico TIQ-6, puede tratarse el material TIQ-6 con reactivos seleccionados entre organogermanos, organosilanos, y organometales seleccionados entre organotitanio u organoestaño. Mediante este proceso para producir especies orgánicas ancladas a la superficie, es posible añadir uno o más grupos que incorporan enlaces carbono-elemento tetravalente en el material zeolítico. Esta reacción para incorporar estos grupos se realiza usando compuestos con fórmula R₁R₂R₃(R')Y, R₁R₂(R')₂Y, R₁(R')₃Y o R₁R₂R₃Y-NH-YR₁R₂R₃ en la que R₁, R₂ y R₃ son grupos orgánicos idénticos o diferentes entre sí, y pueden ser H o los grupos alquilo o arilo mencionados anteriormente e Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti. Los procedimientos para producir especies orgánicas ancladas a la superficie son bien conocidos en el estado de la técnica, de este modo se funcionaliza la mayor parte de los grupos Si-OH y M-OH presentes en el material TIQ-6.

Los materiales TIQ-6 y METIQ-6 pueden emplearse como catalizadores en

- la epoxidación de olefinas, donde una olefina, seleccionada por ejemplo entre propileno, etileno, isopreno, norborneno, limoneno, α -pineno, terpinoleno, longifoleno, cariofileno, c-cedreno, estireno, estirenos sustituidos, ésteres y ácidos grasos, alcoholes alílicos y alcoholes vinílicos, se somete a epoxidación con un hidroperóxido orgánico o inorgánico, tal como, por ejemplo, tetrabutylhidroperóxido, hidroperóxido de cumeno o peróxido de hidrógeno;

- la oxidación de alcoholes, en la que un alcohol se somete a oxidación con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e hidroperóxidos inorgánicos, para obtener un cetona, aldehído o un ácido a partir del alcohol;

- la oxidación de tioles orgánicos a los sulfóxidos y sulfonas correspondientes con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e hidroperóxidos inorgánicos;

- la hidroxilación de compuestos aromáticos con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e hidroperóxidos inorgánicos;

- la amoximación de cetonas con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e hidroperóxidos inorgánicos.

Por lo tanto, por ejemplo, un material METIQ-6 que contiene entre el 0,125 y el 3% en peso de TiO₂ es capaz de epoxidar el 1-hexano a 50°C con conversiones del 18% y selectividades para el epóxido del 99% después de siete horas de reacción usando hidroperóxido de hidrógeno (H₂O₂) como oxidante, acetonitrilo y/o metanol como disolvente y METIQ-6 al 2% en peso como catalizador.

Modos de realización de la invención

Los siguientes ejemplos ilustran las características aplicables a la preparación de materiales TIQ-6 y METIQ-6 y sus aplicaciones como catalizadores en procesos de oxidación.

Ejemplo 1

Preparación del precursor laminar del material TIQ-6

Se añaden 10 g de sílice (AEROSIL 200, Degussa) a una solución acuosa que contiene 9,2 g de fluoruro de amonio (NH₄F, Aldrich, pureza del 98%), 3,4 g de ácido fluorhídrico (HF, pureza del 48,1%), 26 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (FLUKA, pureza del 98%), 0,8 g de tetraóxido de titanio (Alfa, pureza del 98%) y 20,2

ES 2 236 000 T3

g de agua desionizada (Calidad MilliQ de, Millipore). El pH del gel de síntesis es 9. Esta mezcla reactiva se agita vigorosamente durante dos horas a temperatura ambiente antes de ponerla en un autoclave a 135°C durante 10 días. El sólido resultante se filtra, se lava exhaustivamente con agua hasta pH cercano a 7 y se seca a 60°C durante 12 horas. El precursor laminar obtenido muestra una proporción Si/Ti de 50 medida por análisis químico.

5

Ejemplo 2

Delaminación de un precursor laminar ferrítico para obtener el material TIQ-6

10 Se dispersa 1 g del precursor laminar descrito en el ejemplo 1 en una solución que contiene 4 g de agua MilliQ, 20 g de hidróxido de cetiltrimetilamonio y 6 g de hidróxido de tetrapropilamonio, y el pH final es de 12,5. Estos hidróxidos se prepararon por intercambio iónico de sus sales de bromuro respectivas usando resina DOWEX SBR. El nivel de intercambio de bromuro en ambos casos fue de aproximadamente el 70%.

15 La dispersión resultante se calentó a 80°C durante 16 horas con agitación constante, vigorosa para favorecer la separación de las láminas que componen el material precursor. Pasado este tiempo, la suspensión resultante se filtra para retirar el exceso de CTMA^+Br^- y el sólido se dispersa en un exceso de agua y se somete a un tratamiento de ultrasonidos durante una hora. Después se añade HCl (6 M) a pH = 3 para favorecer la floculación del sólido. Éste se recupera por centrifugación y se lava exhaustivamente con agua destilada. El sólido final se seca a 60°C durante
20 12 horas y se calina a 580°C en una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, prolongándose el tratamiento térmico durante 7 horas más en aire, eliminándose completamente toda la materia orgánica ocluida en los poros del sólido. El producto presenta una proporción Si/Ti de 100 medida por análisis químico.

25 Este material (TIQ-6) muestra un área específica de aproximadamente $650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de poros de $0,7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

Ejemplo 3

Preparación del material METIQ-6

30

Se realiza la silanización del material TIQ-6, dando lugar al material denominado METIQ-6, haciendo reaccionar compuestos de organosilano en la superficie de un material como el descrito en el ejemplo 2. Este proceso se realiza normalmente de la siguiente manera: se deshidratan 3 g del material TIQ-6 descrito en el ejemplo 2 a 300°C y 10^{-3} torr de vacío durante 2 horas. Se añade una solución a este sólido, que contiene 1,9 g de trimetilclorosilano en 27
35 g de cloroformo. La suspensión resultante se agita vigorosamente durante 1 hora en atmósfera de argón, y después se añaden 1,28 g de trietilamina disuelta en 3 g de cloroformo. Esta suspensión se agita durante 1 h a temperatura ambiente y se filtra, se lava con diclorometano y se seca a 60°C durante 12 horas.

40 Este material no presenta diferencias significativas ni estructurales ni texturales con el material TIQ-6 descrito en el ejemplo 2. El espectro ultravioleta-visible de esta material muestra una banda estrecha de 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 1410 cm^{-1} y una línea de resonancia en el espectro de ^{29}Si -MAS-RMN a 15 ppm.

Ejemplo 4

45

Actividad catalítica del material TIQ-6 que contiene Ti en su composición, en la epoxidación de 1-hexeno

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 2 para la epoxidación de 1-hexeno.

50

Se ponen 300 mg del material descrito en el ejemplo 2 en un reactor de vidrio a 50°C que contiene 1420 mg de 1-hexeno, 450 mg de H₂O₂ (al 35% p/p) y 11800 mg de acetonitrilo o metanol como disolvente. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 7 horas. En estas condiciones, la conversión de 1-hexeno conseguida con respecto al máximo posible es del 20% con una selectividad para el epóxido del 96%.

55

Ejemplo 5

Actividad catalítica del material TIQ-6 que contiene Yi en su composición, en la epoxidación de 2-norborneno

60

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 2 para la epoxidación de 2-norborneno.

65 Se ponen 300 mg del material descrito en el ejemplo 2 en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 1550 mg de 2-norborneno, 500 mg de H₂O₂ (al 35% p/p) y 11800 mg de acetonitrilo o metanol como disolvente. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 7 horas. La conversión de 2-norborneno conseguida con respecto al máximo posible es del 90% con una selectividad para el epóxido del 94%.

ES 2 236 000 T3

Ejemplo 6

Actividad catalítica del material TIQ-6 que contiene Ti en su composición, en la epoxidación de terpinoleno

5 En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 2 para la epoxidación de terpinoleno.

10 Se ponen 300 mg del material descrito en el ejemplo 2 en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 2200 mg de terpinoleno, 500 mg de H₂O₂ (al 35% p/p) y 11800 mg de acetonitrilo o metanol como disolvente. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 7 horas. La conversión de terpinoleno comparada con el máximo posible es del 46% con una selectividad para el epóxido del 70%.

Ejemplo 7

15 *Actividad catalítica del material TIQ-6 que contiene Ti en su composición, en la epoxidación de ciclohexano*

En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 2 para la epoxidación de ciclohexano.

20 Se ponen 300 mg del material descrito en el ejemplo 2 en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 4500 mg de ciclohexano y 1538 mg de hidroperóxido de terbutilo. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 5 horas. La conversión de ciclohexano con respecto al máximo posible es del 81% con una selectividad para el epóxido del 94%.

Ejemplo 8

Actividad catalítica del material METIQ-6 que contiene Ti en su composición, en la epoxidación de 1-hexeno

30 En este ejemplo se describe la actividad catalítica del material preparado en el ejemplo 2 para la epoxidación de 1-hexeno.

35 Se ponen 300 mg del material descrito en el ejemplo 3 en un reactor de vidrio a 50°C que contiene 1420 mg de 1-hexeno, 450 mg de H₂O₂ (al 35% p/p) y 11800 mg de acetonitrilo o metanol como disolvente. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 7 horas. La conversión de 1-hexeno con respecto al máximo posible es del 18% con una selectividad para el epóxido del 99%.

Ejemplo 9

Actividad catalítica del material METIQ-6 que contiene Ti en su composición, en la epoxidación de ciclohexano

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

45 Se ponen 300 mg del material descrito en el ejemplo 2 en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 4500 mg de ciclohexano y 1538 mg de hidroperóxido de terbutilo. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 5 horas. La conversión de ciclohexano con respecto al máximo posible es del 88% con una selectividad para el epóxido del 98%.

Ejemplo 10

50 *Actividad catalítica del material METIQ-6 que contiene Ti en su composición, en la epoxidación de terpinoleno*

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

60 Se ponen 150 mg del material descrito en el ejemplo 3 en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 1135 mg de terpinoleno y 1380 mg de hidroperóxido de terbutilo. La mezcla de reacción se agita y se toma una muestra de reacción después de 7 horas. La conversión de terpinoleno con respecto al máximo posible es del 56% con una selectividad para el epóxido del 78%.

65

ES 2 236 000 T3

REIVINDICACIONES

1. Un material zeolítico, TIQ-6 cuya composición química corresponde a la fórmula, expresada como óxidos,

5



en la que:

10

Z es Ge, Sn,

z es entre 0 y 0,25 mol.mol⁻¹,

15

M es Ti o Zr,

m tiene un valor entre 0,00001 y 0,25, preferiblemente entre 0,001 y 0,1,

X es Al, Ga o B,

20

x tiene un valor entre 0 y 1, y

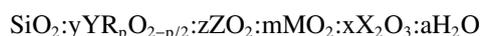
a tiene un valor entre 0 y 2.

25

2. Un material zeolítico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material tiene un área externa específica mayor de 500 m²g⁻¹, un volumen de poros mayor de 0,5 cm³g⁻¹ y una banda de transferencia de carga en el espectro ultravioleta-visible en el intervalo entre 200 y 230 nm.

3. Un material microporoso METIQ-6 con una composición química representada por la fórmula

30



en la que

35

R se selecciona entre hidrógeno, grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 36 átomos de carbono, grupos aromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, grupos poliaromáticos con 6 a 36 átomos de carbono y estos grupos se seleccionan entre grupos no funcionalizados y grupos funcionalizados, seleccionándose los grupos funcionales entre grupos ácido, amino, tiol, sulfónico y tetra-alquil amonio.

40

Y es Si, Ge, Sn o Ti y está unido directamente a los átomos que forman la estructura mediante enlaces C-Y,

p tiene un valor entre 1 y 3,

45

y tiene un valor entre 0,0001 y 1,

Z es Ge o Sn,

z tiene un valor entre 0 y 0,25 mol.mol⁻¹,

50

M es Ti o Zr,

m tiene un valor entre 0,00001 y 0,25, preferiblemente entre 0,001 y 0,1,

55

X es Al, Ga o B,

x tiene un valor entre 0 y 1, y

a tiene un valor entre 0 y 2.

60

4. Un material microporoso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el material tiene un área externa específica mayor de 500 m²g⁻¹, un volumen de poros mayor de 0,5 cm³g⁻¹ y una banda de transferencia de carga en el espectro ultravioleta-visible en el intervalo entre 200 y 230 nm.

65

5. Un proceso para preparar el material zeolítico TIQ-6 de la reivindicación 1 o 2, que comprende:

una primera etapa en la que se sintetiza un precursor laminar de tipo ferrita con una estructura que comprende al menos uno de Ti y Zr;

ES 2 236 000 T3

una segunda etapa donde el precursor laminar se somete a hinchamiento con un compuesto orgánico de cadena larga, para obtener un material laminar hinchado;

5 una tercera etapa donde el material laminar hinchado se delamina, al menos parcialmente, usando técnicas de agitación mecánica, ultrasonidos, secado por pulverización, liofilización y combinaciones de las mismas;

una cuarta etapa donde el material al menos parcialmente delaminado se somete a un tratamiento ácido;

10 una quinta etapa donde el material al menos parcialmente delaminado se somete a calcinación hasta que al menos parte de la materia presente en el material se elimina para obtener un material calcinado.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 donde el precursor laminar se prepara mediante

15 una etapa de mezcla que comprende mezclar, en un autoclave, una fuente de sílice, una fuente de titanio y/o zirconio, una sal y un ácido de fluoruro, un compuesto orgánico que orienta la estructura, y agua hasta que se obtiene la mezcla;

20 una etapa de calentamiento donde la mezcla se calienta a presión autógena a entre 100 y 200°C, con agitación, durante 1 a 30 días, hasta que se obtiene un material de síntesis; y

una etapa final donde el material de síntesis se filtra, se lava y se seca a una temperatura menor de 300°C hasta que se obtiene el precursor laminar.

25 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la fuente de sílice se selecciona entre las fuentes de SiO₂, tetraetilortosilicato (TEOS) y combinaciones de los mismos.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la fuente de titanio se selecciona entre TiCl₄, tetraetilortotitanato (TEOTi) y combinaciones de los mismos.

30 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la fuente de zirconio se selecciona entre ZrCl₄, cloruro de zirconilo y combinaciones de los mismos.

35 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la sal y el ácido que contiene fluoruro se seleccionan entre fluoruro de amonio, fluoruro de hidrógeno y combinaciones de los mismos.

40 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde el compuesto orgánico que orienta la estructura se selecciona entre 1,4-diaminobutano, etilendiamina, 1,4-dimetilpiperazina, 1,4-diaminociclohexano, hexametilenimina, pirrolidina, piridina y preferiblemente 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y combinaciones de los mismos.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la etapa de calentamiento dura entre 2 y 15 días.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la etapa final se realiza a una temperatura menor de 200°C.

45 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde el tratamiento con ácido se realiza a un pH menor de 2.

50 15. Un método para preparar el material microporoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, que comprende someter el material zeolítico definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 a una reacción con reactivos seleccionados entre organogermanos, organosilanos, organometales y combinaciones de los mismos, para generar especies orgánicas ancladas a la superficie de los materiales descritos.

55 16. Un método para preparar el material microporoso METIQ-6 de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, que comprende someter el material zeolítico obtenido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14 a un proceso para producir especies orgánicas ancladas a la superficie, mediante una reacción con reactivos seleccionados entre organogermanos, organosilanos y organometálicos seleccionados entre organotitanio y organoestaño.

60 17. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16 donde el material se somete a un proceso para producir especies orgánicas ancladas a la superficie, a una temperatura de reacción entre 0 y 400°C, usando un agente seleccionado entre R₁R₂R₃(R')Y, R₁R₂(R')₂Y, R₁(R')₃Y, R₁R₂R₃Y-NH- YR₁R₂R₃, y combinaciones de los mismos, donde

65 R₁, R₂ y R₃ se seleccionan entre hidrógeno, grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a 36 átomos de carbono, grupos aromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, grupos poliaromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, estando dichos grupos seleccionados entre grupos idénticos y diferentes entre sí, y seleccionados a su vez entre grupos no funcionalizados y grupos funcionalizados seleccionados entre grupos ácido, amino, tiol, sulfónico y tetra-alquil amonio,

ES 2 236 000 T3

R' es un grupo hidrolizable a una temperatura entre 0 y 400°C, seleccionado entre grupos alcóxido, haluro, y trimetilsililamino.

Y es al menos un elemento seleccionado entre Si, Ge, Sn, Ti.

5

18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, donde dicho proceso para producir especies orgánicas ancladas a la superficie se realiza disolviendo el material en un disolvente seleccionado entre disolventes orgánicos e inorgánicos.

10

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, donde dicho proceso para producir especies orgánicas ancladas a la superficie se realiza en presencia de al menos un catalizador que favorece una reacción de un alquilsilano, alquilgermano o compuesto organometálico en general con grupos Si.

15

20. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 donde en dicho proceso para producir especies orgánicas ancladas a la superficie se realiza en una fase gaseosa y la temperatura de reacción es de 50 a 200°C.

20

21. Uso del material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como catalizador en la epoxidación de olefinas, donde una olefina se somete a epoxidación con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e inorgánicos.

25

22. Uso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la olefina se selecciona entre propileno, etileno, isopreno, norborneno, limoneno, α -pineno, terpinoleno, longifoleno, cariofileno, c-cedreno, estireno, estirenos sustituidos, ésteres y ácidos grasos, alcoholes alifáticos y alcoholes vinílicos, y los hidroperóxidos se seleccionan entre *tert*-butilhidroperóxidos, hidroperóxido de cumeno y peróxido de hidrógeno;

30

23. Uso del material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como catalizador en la oxidación de alcoholes, donde un alcohol se somete a oxidación con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e inorgánicos.

24. Uso de acuerdo con la reivindicación 23, donde el alcohol se oxida a cetona.

25. Uso de acuerdo con la reivindicación 23, donde el alcohol se oxida a aldehído.

26. Uso de acuerdo con la reivindicación 23, donde el alcohol se oxida a ácido.

35

27. Uso del material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como catalizador en la oxidación de tioles orgánicos a los sulfóxidos y sulfonas correspondientes con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e inorgánicos.

40

28. Uso del material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como catalizador en la hidroxilación de compuestos aromáticos con un hidroperóxido seleccionado entre hidroperóxidos orgánicos e inorgánicos.

45

50

55

60

65