

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 689**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 29/10 (2006.01)

B01J 29/03 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2019 PCT/CN2019/098304**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2020 WO20024923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2019 E 19844935 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 3831478**

54 Título: **Catalizador en nanojaulas, método de preparación, y aplicación**

30 Prioridad:

31.07.2018 CN 201810854835

25.10.2018 CN 201811251064

25.10.2018 CN 201811251045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2025

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL
CORPORATION (50.00%)**

**22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang
District,**

Beijing 100728, CN y

**SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF
PETROCHEMICAL TECHNOLOGY, SINOPEC
(50.00%)**

72 Inventor/es:

**TAO, GUIJU;
YANG, WEIMIN;
HE, WENJUN;
YU, FENGPING y
JIN, SHAOQING**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 002 689 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

Catalizador en nanojaulas, método de preparación, y aplicación

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un catalizador confinado en nanojaulas, a un procedimiento de preparación y al uso del mismo.

10 **Antecedentes**

El etilenglicol, como materia prima importante y un producto intermedio para la industria química orgánica, se usa principalmente para producir fibras de poliéster, resina de botellas, películas, plásticos de ingeniería, anticongelante y refrigerante, y también se usa como materia prima para producir un gran número de productos químicos tales como plastificantes, desecantes, lubricantes y similares, con una aplicación muy amplia (Guangdong Chemical Industry, 2011, 38: 242). En 2015, la demanda anual global de etilenglicol fue de hasta 28 millones de toneladas (<http://www.shell.com/business-customers/chemicals/products-speeds-and-adhesives/products/mono-ethylene-glycol.html>). Actualmente, el etilenglicol se produce principalmente mediante un procedimiento de hidratación directo del óxido de etileno en la industria. Para reducir el contenido de subproductos tales como dietilenglicol y trietilenglicol, la técnica requiere que la reacción se lleve a cabo a 190-200 °C, más de 1,9 MPa y una razón molar de alimentación de agua con respecto a óxido de etileno (denominada razón de agua) de 22-25:1, de modo que el contenido de agua en el producto sea de hasta el 85 % en peso. Para eliminar dicha gran cantidad de agua, se requiere un sistema de evaporación de múltiples efectos y se consume una gran cantidad de vapor (por ejemplo, se consumen 5,5 toneladas de vapor para producir 1 tonelada de etilenglicol cuando la razón de agua es de 20:1), lo que en última instancia da como resultado un gran consumo de energía, un equipo complicado, un flujo de procedimiento largo y un alto coste de producción para todo el procedimiento de preparación de etilenglicol (Industrial Catalysis, 2002, 10: 3; petrochemical, 2010, 39: 562; Chemical Intermediate, 2009: 59). Por tanto, se espera que el desarrollo de la tecnología de hidratación catalítica de óxido de etileno con baja razón de agua realice conservación de energía y reducción de consumo, y el núcleo es el desarrollo del catalizador.

Hasta ahora, se han desarrollado diversos catalizadores, tales como resinas de intercambio aniónico/catiónico (CN 102372815B; Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 2946; RSC Advances, 2015, 5: 2550), óxidos metálicos soportados (CN 100413579C; Journal of Catalysis, 2006, 241: 173), zeolitas de Sn (CN 104437607B; ACS Catalysis, 2016, 6: 2955), y similares. Sin embargo, estos catalizadores todavía requieren una alta razón de agua ($\geq 8:1$) o un largo tiempo de reacción (≥ 24 h) para un buen rendimiento catalítico. En un reciente progreso de avance, el catalizador de nanojaula FDU-12-[Co(Salen) X] ($X = \text{OAc}^-/\text{OTs}^-$) (CN201110070058. X; Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51: 11517; Journal of Catalysis, 2016, 338: 184) desarrollado por el Dalian Institute of Chemical Physics puede obtener etilenglicol con un rendimiento de más del 98 % en una razón de agua de 2:1. Sin embargo, FDU-12-[Co(Salen)X] ($X = \text{OAc}^-/\text{OTs}^-$) tiene una estabilidad deficiente, que necesita activarse para una buena propiedad de reciclaje y limita gravemente la aplicación industrial. Por tanto, existe una gran necesidad en la técnica de desarrollar un catalizador que tenga una alta actividad para la hidratación del óxido de alquileno para producir glicol a una baja razón de agua y un tiempo de reacción corto y que tenga buena capacidad de reciclaje sin activación.

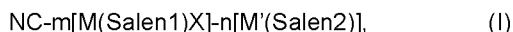
Zhong *et al.* en "Epoxides hydration on CoIII(salen)-OTs encapsulated in silica nanocages modified with prehydrylated TMOS", Journal of Catalysis, 338, 2016, 184-191 divulgan un Co^{III}(salen)-OTs@FDU12 (OTs = toluenosulfonato, un bencenosulfonato sustituido). Li *et al.* en "Hydration of Epoxides on [CoIII(salen)] Encapsulated in Silica-Based Nanoreactors", Angew. Chem. Int. 2012, 51, 11517-11521 divulgan FDU-12-[Co^{III}-(salen)]. El documento CN 102688776 A divulga complejos de Co(salen)X en nanojaulas, en donde X = Cl u OTs. El documento US 2004/054201 A1 describe catalizadores de salen quirales. El documento US 2006/069293 A1 describe un compuesto de tipo salen que contiene un grupo amino y un grupo oxi o hidroxilo conectados por un hidrocarburo.

Sumario de la invención

La invención tiene como objetivo proporcionar un catalizador que tenga alta actividad y buen rendimiento de reciclaje sin activación para producir glicol mediante la hidratación de óxido de alquileno tanto en razones de agua altas como bajas y tiempo de reacción corto, y un procedimiento para preparar el mismo, para resolver los problemas de que el catalizador para producir glicol mediante la hidratación de óxido de alquileno en la técnica anterior necesita alta razón de agua y puede tener buen rendimiento de reciclaje sólo después de la activación. El catalizador proporcionado por la invención tiene alta actividad para producir glicol mediante la hidratación de óxido de alquileno en razones de agua tanto altas como bajas y un tiempo de reacción corto, y tiene buen rendimiento de reciclaje sin activación; el procedimiento de preparación proporcionado por la invención es simple y viable, y puede proporcionar referencia para la síntesis de otros catalizadores confinados en nanojaulas.

La presente invención se define en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

En un primer aspecto, se divulga un catalizador confinado en nanojaulas, que tiene una fórmula de:



5 en la que NC es un material que tiene una estructura de nanojaula, y la subfórmula (I-1), M(Salen1)X, y la subfórmula (I-2), M'(Salen2), son centros activos, respectivamente; cada aparición de M se selecciona independientemente del grupo que consiste en ion de Co, ion de Fe, ion de Ga, ion de Al, ion de Cr, y una mezcla de los mismos; cada aparición de M' se selecciona independientemente del grupo que consiste en ion de Cu, ion de Ni y una mezcla de los mismos; m es de 0 a 100; n es de 0 a 100, con la condición de que al menos uno de m y n no sea 0; cada aparición de Salen1 y Salen2 es independientemente un derivado de la clase de bases de Schiff; x es un anión axial, seleccionado del grupo que consiste en acetato no sustituido, bencenosulfonato no sustituido, benzoato no sustituido, un anión haluro (por ejemplo, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SbF₆⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, y una mezcla de los mismos.

15 En una realización, cada aparición de M se selecciona independientemente de Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, Cr³⁺ y una mezcla de los mismos.

En una realización, cada aparición de M' se selecciona independientemente de Cu²⁺, Ni²⁺, y una mezcla de los mismos.

20 Según la invención, m y n son números enteros, que indican el número de categorías del centro activo en las subfórmulas (I-1) y (I-2) del catalizador. Por ejemplo, en una realización, el catalizador puede ser NC-2[M(Salen1)X]-1[M'(Salen2)], lo que significa que el catalizador se forma a partir de 2 categorías diferentes de centros activos de fórmula (I-1) combinadas con 1 categoría de centro activo de fórmula (I-2), tal como NC-1[Fe(Salen1)OAc]-1[Ga(Salen1)OTs]-1[Cu(Salen2)], que indica que se usan juntas 3 categorías de centros activos respectivamente con las estructuras de [Fe(Salen1)OAc], [Ga(Salen1)OTs], y [Cu(Salen2)]. Para otro ejemplo, en una realización, el catalizador puede ser NC-1[Ga(Salen1)SbF₆]-1[Al(Salen1)Cl]-0[Cu(Salen2)], que indica que se usan juntos [Ga(Salen1)SbF₆] y [Al(Salen1)Cl]; por consiguiente, el catalizador puede estar representado de manera colectiva como NC-[Ga(Salen1)SbF₆]-[Al(Salen1)Cl].

30 La razón de la cantidad de centros activos de subfórmula (I-1) con respecto a los de la subfórmula (I-2) en el catalizador de fórmula (I) no está particularmente restringida. En una realización, la razón molar de los centros activos entre las subfórmulas (I-1) y (I-2) está en el intervalo de desde 0,001 hasta 1000, tal como desde 0,01 hasta 100, o desde 0,1 hasta 10, o desde 0,5 hasta 5.

35 Según la invención m es de 0 a 2, y n es de 0 a 1. En una realización preferida, m es 2, n es de 0 a 1, y cada aparición de M(Salen1)X es igual o diferente. En una realización preferida, m es 2, n es 0, y cada aparición de M(Salen1)X es igual o diferente.

40 En la realización anterior, cuando m es 2 M(Salen1)X en cada aparición de (I-1) es independientemente igual o diferente.

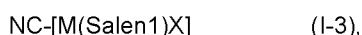
En una realización, m es 1, n es 0, M no es Co, y X no es un halógeno; y cuando m es 2, al menos un X es SbF₆⁻, y preferiblemente, otro X es F⁻, Cl⁻, Bro I⁻.

45 Según la invención el NC representa nanopartículas de sílice mesoporosas que tienen una estructura de nanojaula o nanopartículas de sílice mesoporosas híbridas orgánicas que tienen una estructura de nanojaula.

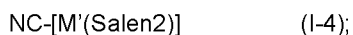
En una realización, preferiblemente, el NC incluye SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, AMS-8, y similares.

50 En una realización, preferiblemente, el derivado de base de Schiff es N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina o una N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina sustituida, tal como (1R,2R)-N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina o una (1R,2R)-N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina sustituida.

55 En una primera variante a modo de ejemplo del catalizador confinado en nanojaulas el catalizador puede tener la fórmula (I-3) o (I-4) de:



o



60 en las que, M(Salen1)X y M'(Salen2) son respectivamente centros activos, en las M y M' son un ion de metal, en las que M comprende Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺ y Cr³⁺, y M' comprende Cu²⁺ y Ni²⁺, X es un anión axial, y Salen1 y Salen2 tienen la misma definición que Salen1 y Salen2 en el primer aspecto, concretamente, siendo derivados de base de Schiff.

En una realización de la anterior primera variante a modo de ejemplo, preferiblemente, X comprende acetato, bencenosulfonato, benzoato, acetato sustituido, bencenosulfonato sustituido, y benzoato sustituido.

En una segunda variante a modo de ejemplo del catalizador confinado en nanojaulas el catalizador puede tener la fórmula (II-2) de:

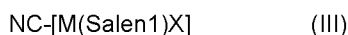


en la que M(Salen1)SbF₆-M(Salen1)X es un centro activo, M es un ion de metal, Salen1 es un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y X es un anión haluro.

En una realización de la segunda variante a modo de ejemplo anterior, preferiblemente, M comprende Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, Cr³⁺.

En una realización de la segunda variante a modo de ejemplo anterior, preferiblemente, el anión haluro es F⁻, Cl⁻, Br⁻, o I⁻.

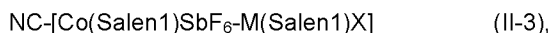
En una tercera variante a modo de ejemplo del catalizador confinado en nanojaulas el catalizador puede tener la fórmula (III) de:



en la que M(Salen1)X es un centro activo, M es un ion de metal, M comprende Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, y Cr³⁺, Salen es un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y X es PF₆⁻, o BF₄⁻.

En una realización de la tercera variante a modo de ejemplo anterior, Salen1 tiene la misma definición que Salen1 o Salen2 descrita en el primer aspecto.

En una cuarta variante a modo de ejemplo del catalizador confinado en nanojaulas el catalizador puede tener la fórmula (II-3) de:

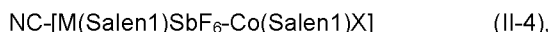


En la fórmula (II-3), M es un ion de metal, NC y Salen1 tienen cada uno independientemente la misma definición que en una de las realizaciones según el primer aspecto anterior y la primera a la tercera variantes a modo de ejemplo, y X es un anión haluro.

En una realización de la cuarta variante a modo de ejemplo anterior, preferiblemente, M comprende Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, y Cr³⁺.

En una realización de la cuarta variante a modo de ejemplo anterior, preferiblemente, el anión haluro es F⁻, Cl⁻, Br⁻, o I⁻.

En una quinta variante a modo de ejemplo del catalizador confinado en nanojaulas el catalizador puede tener la fórmula (II-4) de:

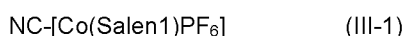


En la fórmula (II-4), M es un ion de metal, NC y Salen1 tienen cada uno independientemente la misma definición que en una de las realizaciones según el primer aspecto anterior y la primera a la cuarta variantes a modo de ejemplo, y X es un anión haluro.

En una realización de la quinta variante a modo de ejemplo anterior, preferiblemente, M comprende Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, y Cr³⁺.

En una realización de la quinta variante a modo de ejemplo anterior, preferiblemente, el anión haluro es F⁻, Cl⁻, Br⁻, o I⁻.

En una sexta variante a modo de ejemplo del catalizador confinado en nanojaulas el catalizador confinado en nanojaulas de la presente invención puede tener la fórmula (III-1) o (III-2):



o



en las que NC y Salen1 tienen cada uno independientemente las mismas definiciones que en una de las realizaciones según el primer aspecto mencionado anteriormente y cada una de las variantes a modo de ejemplo del mismo.

5 En cada una de las variantes a modo de ejemplo el centro activo, NC, M, Salen1, Salen2, X, m, n y similares implicados tienen el mismo significado que el definido en el primer aspecto, a menos que se especifique lo contrario en cada variante a modo de ejemplo.

10 El segundo aspecto divulgado también proporciona un procedimiento de preparación del catalizador confinado en nanojaulas, que comprende las etapas de:

añadir un centro activo, M(Salen1)X o M'(Salen2), y un material de nanojaula NC en un disolvente, y agitar; eliminar el disolvente; y encapsular, para obtener el catalizador confinado en nanojaulas;

15 en donde M, M', Salen1 o Salen2, X y NC tienen cada uno independientemente la misma definición que en una de las realizaciones según el primer aspecto mencionado anteriormente y cada una de las variantes a modo de ejemplo del mismo.

20 En una realización, el procedimiento de preparación del segundo aspecto que va a usarse para preparar catalizadores confinados en nanojaulas según el primer aspecto y cada una de las variantes a modo de ejemplo del mismo.

25 En la solución técnica anterior, preferiblemente, el disolvente incluye al menos uno de diclorometano, etanol y metanol.

En la solución técnica anterior, agitar y el eliminar disolvente se realizan preferiblemente a una temperatura de -96 °C a 61 °C, más preferiblemente, 20-50 °C. En una realización a modo de ejemplo, la duración para la agitación es de 30 min o más. En una realización a modo de ejemplo, el disolvente se elimina volatilizando el disolvente con exposición al ambiente con agitación.

30 En la solución técnica anterior, preferiblemente, la encapsulación se realiza con un agente encapsulante. En una realización, en particular, la encapsulación de los centros activos se logra con ortosilicato de metilo prehidrolizado o ortosilicato de etilo prehidrolizado o un agente de acoplamiento de silano.

35 El tercer aspecto divulgado proporciona además el uso del catalizador anterior o el catalizador preparado mediante el procedimiento de preparación anterior en la reacción de producción de glicol mediante hidratación de óxido de alquileno.

40 Las condiciones para el uso comprenden: una razón de agua de $\geq 2:1$, un tiempo de reacción de 10 min-24 h, y el rendimiento de etilenglicol o propilenglicol obtenido mediante la reacción de hidratación de óxido de etileno u óxido de propileno catalizado para el primer pase es $\geq 91\%$, preferiblemente $\geq 93\%$; el rendimiento del etilenglicol o el propilenglicol obtenido reciclando directamente el catalizador anterior durante un 1 vez sin regeneración de activación es $\geq 75\%$, preferiblemente $\geq 90\%$; y el rendimiento de etilenglicol o el propilenglicol obtenido reciclando directamente el catalizador anterior durante 2 veces sin regeneración de activación es $\geq 64\%$, preferiblemente $\geq 83\%$, y además preferiblemente $\geq 84\%$.

45 El catalizador según la presente invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas comprende un material de sustrato que contiene una estructura de nanojaula y un centro activo de M(Salen1)X o M'(Salen2) confinado en la nanojaula, en donde M es Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , o Cr^{3+} , M' es Cu^{2+} o Ni^{2+} , Salen1 y Salen2 son derivados de base de Schiff, y X es un anión axial. El procedimiento proporcionado por la invención es simple y viable, y proporciona una referencia para la síntesis de otros catalizadores confinados en nanojaulas. El catalizador tiene alta actividad y buen rendimiento de reciclaje sin activación para producir glicol mediante hidratación de óxido de alquileno bajo razones de agua tanto altas como bajas y un tiempo de reacción corto, y buena estabilidad, lo que representa efectos inesperados. El procedimiento de preparación proporcionado por la invención es simple y viable, y puede proporcionar una referencia para la síntesis de otros catalizadores confinados en nanojaulas.

Dibujos

60 La figura 1 es una fotografía de TEM del catalizador obtenido en el ejemplo I-1.

La figura 2 es una fotografía de TEM del catalizador obtenido en el ejemplo II-1.

La figura 3 es una fotografía de TEM del catalizador obtenido en el ejemplo III-1.

65

Realizaciones

La presente invención se ilustrará adicionalmente con más detalle a continuación, mientras que debe entenderse que el alcance de la invención no está restringido por las realizaciones, sino que está definido por las reivindicaciones adjuntas.

A menos que se defina específicamente, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entienden habitualmente los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones.

Todos los intervalos implicados en el presente documento incluyen sus puntos finales a menos que se indique específicamente lo contrario. Además, cuando se dan un intervalo, uno o más intervalos preferidos, o una pluralidad de límites superior e inferior preferibles, para una cantidad, concentración u otro valor o parámetro, debe entenderse que todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite superior o valores preferidos de los mismos y cualquier límite inferior o valores preferidos de los mismos se divulgan específicamente, independientemente de si tales pares de valores se divulgan individualmente.

Todos los porcentajes, partes, razones, etc. implicados en esta memoria descriptiva se indican en peso a menos que se indique explícitamente lo contrario, a menos que la base en peso no se adapte a la comprensión convencional por los expertos en la técnica.

Los "intervalos" tal como se divulgan en el presente documento se dan con límites inferior y superior, por ejemplo, uno o más límites inferiores y uno o más límites superiores. Un intervalo dado puede definirse seleccionando un límite inferior y un límite superior que definen los límites del intervalo dado. Todos los intervalos definidos de esta manera son inclusivos y combinables, es decir, cualquier límite inferior puede combinarse con cualquier límite superior para formar un intervalo. Por ejemplo, los intervalos de 60-110 y 80-120 se enumeran para parámetros particulares, lo que significa que también se contemplan intervalos de 60-120 y 80-110. Además, si los límites inferiores enumerados son 1 y 2 y los límites superiores enumerados son 3, 4 y 5, entonces se contemplan todos los siguientes intervalos: 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4, y 2-5.

En este contexto, a menos que se indique lo contrario, un intervalo numérico "a-b" representa una abreviatura para cualquier combinación de números reales entre a y b, donde a y b son ambos números reales. Por ejemplo, un intervalo numérico de "de 0 a 5" indica que todos los números reales entre "de 0 a 5" se han enumerado en el presente documento, y "de 0 a 5" es simplemente una representación abreviada de la combinación de estos números.

En este contexto, los intervalos de los contenidos de los componentes individuales de la composición y sus intervalos preferidos pueden combinarse entre sí para formar nuevas soluciones técnicas, a menos que se indique lo contrario.

Tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, la cantidad total de cada componente en porcentajes para todas las composiciones suma hasta el 100 %.

Todas las realizaciones y las realizaciones preferidas mencionadas en el presente documento pueden combinarse entre sí para formar nuevas soluciones técnicas, a menos que se indique lo contrario.

Todas las características técnicas mencionadas en el presente documento, así como las características preferidas, pueden combinarse entre sí para formar nuevas soluciones técnicas, a menos que se indique lo contrario.

En este contexto, todas las etapas mencionadas en el presente documento pueden realizarse de manera secuencial o aleatoria, pero preferiblemente de manera secuencial, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, el procedimiento comprende las etapas (a) y (b), lo que significa que el procedimiento puede comprender las etapas (a) y (b) realizadas secuencialmente, y también puede comprender las etapas (b) y (a) realizadas secuencialmente. Por ejemplo, la referencia al procedimiento que comprende además la etapa (c) significa que la etapa (c) puede añadirse al procedimiento en cualquier orden, por ejemplo, el procedimiento puede comprender las etapas (a), (b) y (c), también puede comprender las etapas (a), (c) y (b), también puede comprender las etapas (c), (a) y (b), etc.

En este documento, a menos que se indique lo contrario, los términos "que comprende", "que incluye", "contiene", "que tiene" y palabras similares deben interpretarse como abiertos, pero también deben interpretarse para cubrir situaciones cerradas como si todas estas situaciones se expusieran explícitamente. Por ejemplo, "que comprende" significa no sólo el caso en el que pueden incluirse otros elementos no enumerados, sino también el caso en el que sólo se incluyen los elementos enumerados. Además, tal como se usa en el presente documento, "que incluye/que comprende" se interpreta como que especifica la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes indicados a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos. Adicionalmente, el término "que comprende" pretende incluir realizaciones abarcadas por los términos "que consiste esencialmente en..." y "que

consiste en...". De manera similar, el término "que consiste esencialmente en..." pretende incluir realizaciones abarcadas por el término "que consiste en...".

En este contexto, a menos que se indique lo contrario, las etapas específicas, los valores específicos y las sustancias específicas mencionadas en los ejemplos pueden combinarse con otras características en otras partes de la descripción. Por ejemplo, cuando la sección del Sumario o Realización de la memoria descriptiva se refiere a una temperatura de reacción de 10 a 100 °C y los ejemplos describen una temperatura de reacción específica de 20 °C, debe entenderse que el intervalo de 10 a 20 °C o el intervalo de 20 a 100 °C se ha divulgado específicamente en el presente documento y puede combinarse con otras características en otras secciones de la memoria descriptiva para formar nuevas realizaciones.

Según la divulgación, por ejemplo, se proporcionan las siguientes realizaciones a modo de ejemplo:

Un catalizador confinado en nanojaulas, caracterizado porque el catalizador se representado mediante la fórmula: NC-[M(Salen)X] o NC-[M'(Salen)], en la que NC es un material que tiene una estructura de nanojaula; M(Salen)X y M'(Salen) son centros activos, en los que M y M' son un ion de metal, M comprende Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} , M' comprende Cu^{2+} y Ni^{2+} , Salen es un derivado de base de Schiff, y X es un anión axial.

X puede comprender acetato, bencenosulfonato, benzoato, acetato sustituido, bencenosulfonato sustituido, y benzoato sustituido.

NC pueden ser nanopartículas de sílice mesoporosas que tienen una estructura de nanojaula o nanopartículas de sílice mesoporosas híbridas orgánicas que tienen una estructura de nanojaula.

El NC puede comprender SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, y AMS-8.

El derivado de base de Schiff puede ser N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina o una N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina sustituida.

Un procedimiento de preparación de un catalizador confinado en nanojaulas, que comprende las etapas de:

añadir un centro activo de M(Salen)X o M'(Salen) y material de nanojaula NC en un disolvente, y agitar; eliminar el disolvente; y encapsular, para obtener el catalizador confinado en nanojaulas.

M puede comprender Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} , M' comprende Cu^{2+} y Ni^{2+} ; Salen es un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y el X comprende acetato, bencenosulfonato, benzoato, acetato sustituido, bencenosulfonato sustituido y benzoato sustituido.

El disolvente puede comprender al menos uno de diclorometano, etanol, y metanol.

La agitación y eliminación del disolvente puede realizarse a una temperatura de -96 °C a 61 °C.

Un catalizador tal como se definió anteriormente, o un catalizador obtenido mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente en una reacción de producción de un glicol mediante hidratación de un óxido de alquileo.

Un catalizador confinado en nanojaulas de alto rendimiento, caracterizado porque el catalizador tiene una fórmula de: NC-[M(Salen)SbF₆]. M(Salen) X], en la que NC es un material que tiene una estructura de nanojaula; M(Salen)SbF₆. M(Salen)X es un centro activo, en el que M es un ion de metal, Salen es un derivado de base de Schiff, y X es un anión axial y X es un anión haluro.

M puede comprender independientemente Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} .

NC pueden ser nanopartículas de sílice mesoporosas que tienen una estructura de nanojaula o nanopartículas de sílice mesoporosas híbridas orgánicas que tienen una estructura de nanojaula, preferiblemente, NC comprende SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, y AMS-8.

El derivado de base de Schiff puede ser N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina o una N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina sustituida.

El anión haluro puede ser F⁻, Cl⁻, Br⁻, o I⁻.

Un procedimiento de preparación un catalizador confinado en nanojaulas que comprende las etapas de:

añadir centros activos M(Salen)SbF₆ y M(Salen)X, y material de nanojaula NC en un disolvente, y agitar; eliminar el disolvente; y encapsular, para obtener el catalizador confinado en nanojaulas.

El disolvente puede comprender al menos uno de diclorometano, etanol, y metanol.

La agitación y eliminación del disolvente puede realizarse a una temperatura de -96 °C a 61 °C.

- 5 M puede ser un ion de metal, y M puede comprender Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} , Salen es un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y X es un anión haluro.

El uso del catalizador tal como se definió o un catalizador obtenido mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente en una reacción para producir glicol mediante hidratación de óxido de alquileno.

- 10 Un catalizador para producir glicol mediante hidratación de óxido de alquileno, caracterizado porque el catalizador es un catalizador confinado en nanojaulas que tiene una fórmula de: $\text{NC}-[\text{M}(\text{Salen})\text{X}]$, en la que $\text{M}(\text{Salen})\text{X}$ está confinado en el NC, y NC es un material que tiene una estructura de nanojaula; $\text{M}(\text{Salen})\text{X}$ es un centro activo, M es un ion de metal, y M comprende Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} , Salen es un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y X es PF_6^- o BF_4^- .

NC pueden ser nanopartículas de sílice mesoporosas que tienen una estructura de nanojaula o nanopartículas de sílice mesoporosas híbridas orgánicas que tienen una estructura de nanojaula.

- 20 El NC puede comprender SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, y AMS-8.

El derivado de base de Schiff puede ser N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina o una N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina.

- 25 Un procedimiento de preparación de un catalizador para producir glicol mediante hidratación de óxido de alquileno, que comprende las etapas de:

dispersar un centro activo $\text{M}(\text{Salen})\text{X}$ y material de nanojaula NC en un disolvente, agitar; eliminar el disolvente; y añadir un agente encapsulante para encapsular, para obtener el catalizador confinado en nanojaulas.

- 30 El disolvente puede comprender al menos uno de diclorometano, etanol, y metanol.

La agitación y eliminación del disolvente puede realizarse a una temperatura de -96 °C a 61 °C.

- 35 M puede ser un ion de metal, y M puede comprender Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} , Salen es un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y X puede comprender PF_6^- y BF_4^- .

El disolvente puede eliminarse volatilizándolo el disolvente a través de la exposición al ambiente con agitación.

- 40 El uso de un catalizador tal como se definió anteriormente, o un catalizador preparado mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente en una reacción de producción de glicol mediante hidratación de óxido de alquileno.

Ejemplos

- 45 Ejemplo I-1

Se pesaron 0,50 g de F127, 0,6 g de mesitileno y 2,5 g de KCl y se disolvieron en 30 ml de disolución acuosa de HCl 2 M a una temperatura de 16 °C, y se agitaron durante 2 horas; se añadieron 2,08 g de TEOS, se continuó la agitación durante 24 h a 16 °C y luego se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico en un horno a 100 °C durante 24 h, se sacaron, se lavaron, se secaron, y se calcinaron a 550 °C durante 6 h para obtener el material de sustrato de nanojaula FDU-12. Se pesaron 0,2 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado y 0,490 g de Fe (N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina), se disolvieron en 20 ml de diclorometano, y se agitaron a temperatura ambiente durante 12 h con exposición al ambiente, se eliminó el disolvente mediante centrifugado, y se lavó completamente con n-hexano y se secó, para obtener el centro activo $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina})\text{OTs}$. Se pesó 1,0 g de FDU-12 y se colocó en 4 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina})\text{OTs}$, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador I-A.

- 60 Ejemplo I-2

Se pesó 1,0 g de SBA-6 y se colocó en 4 ml de una disolución mixta de 300 mg de $\text{Ga}(\text{N,N}'\text{-bis(3,5-di-terc-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina})\text{OAc}$ en etanol y diclorometano, se selló y se agitó a 20 °C durante 3 horas, y luego se agitó con exposición al ambiente a 40 °C, hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 60 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se

lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador I-B.

Ejemplo I-3

5 Se pesó 1,0 g de SBA-16 y se colocó en 6 ml de una disolución de metanol que contenía 400 mg de Al (N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OAc, se selló y se agitó a 20 °C durante 4 h, y luego se agitó con exposición al ambiente a 30 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 60 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador I-C.

Ejemplo I-4

15 Se pesó 1,0 g de FDU-1 en 6 ml de una disolución mixta de metanol y etanol que contenía 500 mg de Cr(N,N'-bis(3-di-terc-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina)OAc, se selló y se agitó a 30 °C durante 3 h, y luego se agitó con exposición al ambiente a 40 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadieron 2 ml de tolueno, 2 mg de ácido p-toluenosulfónico y 20 mmol de trimetoxipropilsilano, se sometieron a reflujo durante la noche, se separaron por centrifugación, se lavaron completamente, y se secaron para obtener el catalizador I-D.

Ejemplo I-5

20 Se pesó 1,0 g de KIT-5 y se colocó en 8 ml de una disolución de etanol que contenía 600 mg de Cu(N,N'-bis(3-terc-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina), se selló y se agitó a 30 °C durante 3 h, y luego se agitó con exposición al ambiente a 50 °C hasta que se evaporó el disolvente. Se añadieron 2 ml de tolueno, 2 mg de ácido p-toluenosulfónico y 20 mmol de trimetoxipropilsilano, se sometieron a reflujo durante la noche, se separaron por centrifugación, se lavaron completamente, y se secaron para obtener el catalizador I-E.

Ejemplo I-6

30 Se pesó 1,0 g de AMS-8 y se colocó en 10 ml de disolución de etanol que contenía 700 mg de Ni (N,N'-bis(5-terc-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina), se selló y se agitó a 30 °C durante 3 h, y luego se agitó con exposición al ambiente a 50 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadieron 2 ml de tolueno, 2 mg de ácido p-toluenosulfónico y 20 mmol de trimetoxipropilsilano, se sometieron a reflujo durante la noche, se separaron por centrifugación, se lavaron completamente, y se secaron para obtener el catalizador I-F.

Ejemplo comparativo I-1

35 Se pesó 1,0 g de SBA-16 y se colocó en 6 ml de disolución de metanol que contenía 400 mg Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OTs, se selló y se agitó durante 4 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 30 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 60 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador I-G.

Ejemplo I-7

45 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-A en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón en peso de catalizador con respecto a óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 horas. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-8

50 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-7, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-7. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-9

55 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-8, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-7 y I-8. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-10

65 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-B en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-11

5 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-10, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-10. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-12

10 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-11, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-10 y 11. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-13

15 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno y se evaluó el rendimiento del catalizador I-C en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-14

20 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-13, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-13. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

Ejemplo I-15

25 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-14, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-13 y 14. Los resultados se muestran en la tabla I-1.

TABLA I-1 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores I-A, I-B y I-C

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del etilenglicol, 2 reciclajes (%)
I-A	94	79	69
I-B	94	78	68
I-C	92	76	66

Ejemplo I-16

35 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-D en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 6:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-17

40 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-16, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-16. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-18

45 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-17, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-16 y 17. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-19

50 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-E en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 6:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-20

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-19, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-19. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-21

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-20, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-19 y 20. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-22

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-F en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 6:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-23

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-22, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-22. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

Ejemplo I-24

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-23, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-22 y 23. Los resultados se muestran en la tabla I-2.

TABLA I-2 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores I-D, I-E, y I-F

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del etilenglicol, 2 reciclajes (%)
I-D	94	79	68
I-E	92	77	67
I-F	93	78	68

Ejemplo I-25

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-D en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-26

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-25, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-25. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-27

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-26, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-25 y 26. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-28

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-E en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-29

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-28, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-28. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-30

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-29, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-28 y 29. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-31

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-F en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-32

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-31, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-31. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

Ejemplo I-33

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-32, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-31 y 32. Los resultados se muestran en la tabla I-3.

TABLA I-3 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores I-D, I-E, y I-F

Catalizador	Rendimiento del propilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del propilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del propilenglicol, 2 reciclajes (%)
I-D	93	78	67
I-E	91	75	64
I-F	92	77	66

Ejemplo I-34

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-A en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 8:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-35

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-34, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-34. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-36

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-35, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-34 y 35. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-37

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-B en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 8:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-38

5 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-37, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-37. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-39

10 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-38, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-37 y 38. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-40

15 Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-C en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 8:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-41

20 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo I-40, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo I-40. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

Ejemplo I-42

30 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo I-41, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos I-40 y 41. Los resultados se muestran en la tabla I-4.

TABLA I-4 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores I-A, I-B, y I-C

Catalizador	Rendimiento del propilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del propilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del propilenglicol, 2 reciclajes (%)
I-A	93	77	68
I-B	93	76	67
I-C	92	76	66

Ejemplo comparativo I-2

40 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador I-G en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla I-5.

Ejemplo comparativo I-3

45 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo comparativo I-2, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo comparativo I-2. Los resultados se muestran en la tabla I-5.

TABLA I-5 Rendimiento de reciclaje del catalizador I-G

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)
I-G	96	44

Ejemplo II-1

55 Se pesaron 0,50 g de F127, 0,6 g de mesitileno y 2,5 g de KCl y se disolvieron en 30 ml de disolución acuosa de HCl 2 M a una temperatura de 16 °C, y se agitaron durante 2 horas; se añadieron 2,08 g de TEOS, se continuó la agitación durante 24 h a 16 °C y luego se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico en un horno a 100 °C durante

24 h, se sacaron, se lavaron, se secaron, y se calcinaron a 550 °C durante 6 h para obtener el material de sustrato de nanojaula FDU-12. Se pesaron 0,344 g de hexafluoroantimoniato de plata y 0,492 g de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina) y se disolvieron en 40 ml de diclorometano, se agitaron durante 12 horas en la oscuridad con exposición al ambiente a temperatura ambiente, y se sometieron a filtración por succión repetidamente con tierra de diatomeas, y se recogió el filtrado y se secó mediante centrifugación para obtener el centro activo Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆. Se disolvió 1,0 g de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OTs en 40 ml de cloruro de metileno, se colocó en un embudo separador y se lavó tres veces con 40 ml de cloruro de sodio saturado, y se secó sobre sulfato de sodio, para eliminar el disolvente, y se suspendió el sólido resultante en pentano y se filtró para obtener el centro activo Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)Cl. Se pesó 1,0 g de FDU-12 y se colocó en 4 ml de disolución de diclorometano que contenía 40 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆ y 60 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)Cl, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador II-A.

Ejemplo II-2

Se pesó 1,0 g de SBA-6 y se colocó en 4 ml de una disolución mixta de etanol y diclorometano que contenía 100 mg de Co(N,N'-bis(3,5-di-t-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆ y 200 mg de Fe(N,N'-disaliciliden-1,3-ciclohexanodiamina)F, se selló y se agitó durante 3 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 40 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de etilo prehidrolizado, y se agitó durante 60 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador II-B.

Ejemplo II-3

Se pesó 1,0 g de SBA-16 y se colocó en 6 ml de disolución de metanol que contenía 300 mg de Ga (N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆ y 100 mg Al (N,N'-bis(3-t-butilsaliciliden)-1,2-cicloetilenodiamina)Br, se selló y se agitó durante 4 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 30 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de etilo prehidrolizado, y se agitó durante 60 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador II-C.

Ejemplo II-4

Se pesó 1,0 g de FDU-1 y se colocó en 8 ml de una disolución mixta de metanol y etanol que contenía 300 mg de Fe(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆ y 200 mg Cr(N,N'-bis(5-t-butilsaliciliden)-1,2-cicloetilenodiamina)I, se selló y se agitó durante 4 h a 30 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 40 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadieron 2 ml de tolueno, 2 mg de ácido para-toluenosulfónico y 20 mmol de trimetoxipropilsilano, se sometieron a reflujo durante la noche, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador II-D.

Ejemplo comparativo II-1

Se pesó 1,0 g de FDU-12 y se colocó en 4 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador II-E.

Ejemplo comparativo II-2

Se pesó 1,0 g de FDU-12 y se colocó en 4 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-cicloetilenodiamina)Cl, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador II-F.

Ejemplo II-5

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-A en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla II-1.

Ejemplo II-6

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-5, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-5. Los resultados se muestran en la tabla II-1.

Ejemplo II-7

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-6, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-5 y 6. Los resultados se muestran en la tabla II-1.

Ejemplo II-8

Se pesó 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-B en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla II-1.

Ejemplo II-9

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-8, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-8. Los resultados se muestran en la tabla II-1.

Ejemplo II-10

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-8, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-8 y 9. Los resultados se muestran en la tabla II-1.

TABLA II-1 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores II-A y II-B

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del etilenglicol, 2 reciclajes (%)
II-A	95	90	84
II-B	93	88	81

Ejemplo II-11

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-C en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 6:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla II-2.

Ejemplo II-12

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-11, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-11. Los resultados se muestran en la tabla II-2.

Ejemplo II-13

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-12, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-11 y 12. Los resultados se muestran en la tabla II-2.

Ejemplo II-14

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-D en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 6:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla II-2.

Ejemplo II-15

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-14, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-14. Los resultados se muestran en la tabla II-2.

Ejemplo II-16

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-15, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-14 y 15. Los resultados se muestran en la tabla II-2.

TABLA II-2 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores II-C y II-D

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del etilenglicol, 2 reciclajes (%)
II-C	94	89	83
II-D	93	87	80

Ejemplo II-17

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-C en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla II-3.

Ejemplo II-18

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-17, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-17. Los resultados se muestran en la tabla II-3.

Ejemplo II-19

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-18, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-17 y 18. Los resultados se muestran en la tabla II-3.

Ejemplo II-20

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-D en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla II-3.

Ejemplo II-21

El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-20, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-20. Los resultados se muestran en la tabla II-3.

Ejemplo II-22

El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-21, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-21 y 22. Los resultados se muestran en la tabla II-3.

TABLA II-3 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores II-C y II-D

Catalizador	Rendimiento del propilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del propilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del propilenglicol, 2 reciclajes (%)
II-C	92	87	81

II-D	91	85	79
------	----	----	----

Ejemplo II-23

5 Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-A en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 8:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla II-4.

Ejemplo II-24

10 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-23, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-23. Los resultados se muestran en la tabla II-4.

Ejemplo II-25

15 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-24, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-23 y 24. Los resultados se muestran en la tabla II-4.

Ejemplo II-26

20 Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-B en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 8:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Los resultados se muestran en la tabla II-4.

Ejemplo II-27

30 El catalizador que se había usado una vez se recuperó a partir del ejemplo II-26, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en el ejemplo II-26. Los resultados se muestran en la tabla II-4.

Ejemplo II-28

35 El catalizador que se había usado dos veces se recuperó a partir del ejemplo II-27, y se evaluó para determinar su rendimiento catalítico sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas que en los ejemplos II-26 y 27. Los resultados se muestran en la tabla II-4.

40 TABLA II-4 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores II-A y II-B

Catalizador	Rendimiento del propilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del propilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del propilenglicol, 2 reciclajes (%)
II-A	94	89	83
II-B	93	87	81

Ejemplo comparativo II-3

45 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-E en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla II-5.

50 Ejemplo comparativo II-4

55 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador II-F en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla II-5.

TABLA II-5 Rendimiento de los catalizadores II-E y II-F

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)
II-E	12
II-F	63

Ejemplo III-1

Se pesaron 0,50 g de F127, 0,6 g de mesitileno y 2,5 g de KCl y se disolvieron en 30 ml de disolución acuosa de HCl 2 M a una temperatura de 16 °C, y se agitaron durante 2 horas; se añadieron 2,08 g de TEOS, se continuó la agitación durante 24 h a 16 °C y luego se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico en un horno a 100 °C durante 24 h. Se sacaron, se lavaron, se secaron, y se calcinaron a 550 °C durante 6 h para obtener el material de sustrato de nanojaula FDU-12. Se pesaron 0,331 g de hexafluorofosfato de ferroceno y 0,492 g de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-hexanaftenodiamina), se disolvieron en una disolución mixta de 15 ml de diclorometano y 15 ml de acetonitrilo, y se agitaron a temperatura ambiente durante 12 h con exposición al ambiente, se eliminó el disolvente mediante centrifugado, y se lavó completamente con n-hexano y se secó, para obtener el centro activo Co(N,N'-disaliciliden-1,2-hexanaftenodiamina)PF₆. Se pesó 1,0 g de FDU-12 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-A.

Ejemplo III-2

Se pesó 1,0 g de SBA-6 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Fe(N,N'-bis(3,5-di-t-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-B.

Ejemplo III-3

Se pesó 1,0 g de SBA-16 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Ga(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-C.

Ejemplo III-4

Se pesó 1,0 g de FDU-1 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Al(N,N'-bis(3-t-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-D.

Ejemplo III-5

Se pesó 1,0 g de KIT-5 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Cr(N,N'-bis(5-t-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-E.

Ejemplo III-6

Se pesó 1,0 g de SBA-16 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)BF₄, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-F.

Ejemplo comparativo III-1

Se pesó 1,0 g de SBA-16 y se colocó en 6 ml de disolución de diclorometano que contenía 100 mg de Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OTs, se selló y se agitó durante 2 h a 20 °C, y luego se agitó con exposición al ambiente a 20 °C hasta que se eliminó por evaporación el disolvente. Se añadió ortosilicato de metilo prehidrolizado, y se agitó durante 40 min. Se añadió etanol, se separó por centrifugación, se lavó completamente, y se secó para obtener el catalizador III-G.

Ejemplos III-7~15

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador III-A, III-B y III-C en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Se recuperaron los catalizadores III-A, III-B y III-C que se habían usado, y se usaron para las siguientes reacciones catalíticas (por tanto, se reciclaron dos veces) sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas. Los resultados se muestran en la tabla III-1.

TABLA III-1 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores III-A, III-B, y III-C

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del etilenglicol, 2 reciclajes (%)
III-A	≥ 97	≥ 94	≥ 89
III-B	≥ 96	≥ 93	≥ 88
III-C	≥ 96	≥ 93	≥ 87

Ejemplos III-16~24

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador III-D, III-E y III-F en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 6:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Se recuperaron los catalizadores III-D, III-E y III-F que se habían usado, y se usaron para las siguientes reacciones catalíticas (por tanto, se reciclaron dos veces) sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas. Los resultados se muestran en la tabla III-2.

TABLA III-2 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores III-D, III-E y III-F

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del etilenglicol, 2 reciclajes (%)
III-D	≥ 95	≥ 92	≥ 85
III-E	≥ 94	≥ 91	≥ 84
III-F	≥ 95	≥ 92	≥ 86

Ejemplos III-25~33

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador III-D, III-E y III-F en las condiciones de una temperatura de 40 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Se recuperaron los catalizadores III-D, III-E y III-F que se habían usado, y se usaron para las siguientes reacciones catalíticas (por tanto, se reciclaron dos veces) sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas. Los resultados se muestran en la tabla III-3.

TABLA III-3 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores III-D, III-E, y III-F

Catalizador	Rendimiento del propilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del propilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del propilenglicol, 2 reciclajes (%)
III-D	≥ 94	≥ 91	≥ 83
III-E	≥ 93	≥ 90	≥ 83
III-F	≥ 94	≥ 90	≥ 84

Ejemplos III-34~42

Se pesaron 1,74 g de óxido de propileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador III-A, III-B y III-C en las condiciones de una temperatura de 60 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 8:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de propileno de 1:500 y una duración de reacción de 4 h. Se recuperaron los catalizadores III-A, III-B y III-C que se habían usado a través de centrifugación, y se usaron respectivamente para la siguiente reacción catalítica (por tanto, se reciclaron dos veces) sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas. Los resultados se muestran en la tabla III-4.

10 TABLA III-4 Rendimiento de reciclaje de los catalizadores III-A, III-B, y III-C

Catalizador	Rendimiento del propilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del propilenglicol, 1 reciclaje (%)	Rendimiento del propilenglicol, 2 reciclajes (%)
III-A	≥ 96	≥ 93	≥ 88
III-B	≥ 95	≥ 92	≥ 86
III-C	≥ 95	≥ 93	≥ 87

Ejemplos comparativos III-2~3

15 Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno y se evaluó el rendimiento de los centros activos Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆ y Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OTs usado como catalizador homogéneo en condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Los resultados se muestran en la tabla III-5.

20 TABLA III-5 Rendimiento de los centros activos Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)PF₆ y Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OTs usados como catalizadores homogéneos

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol (%)
Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)PF ₆	≥ 85
Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)OTs	≥ 92

25 Ejemplo comparativo III-4

Se pesaron 1,32 g de óxido de etileno, y se evaluó el rendimiento del catalizador III-G en las condiciones de una temperatura de 20 °C, una presión de 1,0 MPa, una razón de agua de 2:1, una razón molar del catalizador con respecto al óxido de etileno de 1:1000 y una duración de reacción de 7 h. Se recuperó el catalizador III-G que se había usado a través de centrifugación, y se usó para la siguiente reacción catalítica (por tanto, se recicló dos veces) sin regeneración de activación en las mismas condiciones catalíticas. Los resultados se muestran en la tabla III-4.

30 TABLA III-6 Rendimiento de reciclaje del catalizador III-G

Catalizador	Rendimiento del etilenglicol, primer uso (%)	Rendimiento del etilenglicol, 1 reciclaje (%)
III-G	≥ 97	≥ 45

REIVINDICACIONES

1. Catalizador confinado en nanojaulas, caracterizado porque el catalizador tiene un centro activo de fórmula (I-1) y/o (I-2):



de modo que el catalizador tiene la fórmula (I):



en la que:

NC es un material que tiene una estructura de nanojaula, en la que el NC son nanopartículas de sílice mesoporosas que tienen una estructura de nanojaula o nanopartículas de sílice mesoporosas híbridas orgánicas que tienen una estructura de nanojaula;

cada aparición de M se selecciona independientemente del grupo que consiste en ion de Co, ion de Fe, ion de Ga, ion de Al, ion de Cr, y una mezcla de los mismos; y cada aparición de M' se selecciona independientemente de ion de Cu, ion de Ni y una mezcla de los mismos;

m es un número entero de 0 a 2, n es un número entero de 0 a 1; siempre que al menos uno de m y n no sea 0;

cada aparición de Salen1 y Salen2 es independientemente un derivado de una base de Schiff;

X es un anión axial, en la que cada aparición de X se selecciona independientemente del grupo que consiste en acetato no sustituido, bencenosulfonato no sustituido, p-toluenosulfonato, benzoato no sustituido, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SbF₆⁻, PF₆⁻, BF₄⁻ y una mezcla de los mismos; siempre que:

(1) cuando X es un acetato no sustituido, un bencenosulfonato no sustituido, o un benzoato no sustituido, entonces M no es un ion de Co,

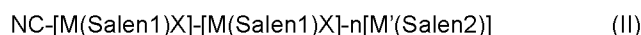
(2) cuando X es F⁻, Cl⁻, Br⁻, o I⁻, entonces m no es menor de 2, y al menos una aparición de X en la fórmula (I-1) es SbF₆⁻, y

(3) el catalizador confinado en nanojaulas no tiene la fórmula FDU-12-Co(N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina)SbF₆ en la que el centro activo está encapsulado por ortosilicato de metilo prehidrolizado.

2. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque cada aparición de M en la fórmula (I-1) se selecciona independientemente de Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, Cr³⁺ y una mezcla de los mismos, y/o cada aparición de M' en la fórmula (I-2) se selecciona independientemente de Cu²⁺, Ni²⁺ y una mezcla de los mismos.

3. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque m es 1, n es 0, y X se selecciona del grupo que consiste en acetato no sustituido, bencenosulfonato no sustituido, benzoato no sustituido, SbF₆⁻, PF₆⁻, y BF₄⁻.

4. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque m es 2, n es de 0 a 1, y cada aparición de M(Salen1)X de la fórmula (I-1) es diferente, para formar un catalizador de fórmula (II):



en la fórmula (II), cada aparición de M es diferente y se selecciona independientemente de Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, y Cr³⁺, y cada Salen1 es igual o diferente.

5. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque m es 2, n es 0, y cada aparición de M(Salen1)X es diferente, para formar un catalizador de fórmula (II-1)



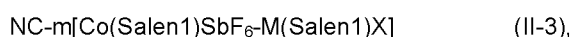
en la fórmula (II-1), cada aparición de M es diferente y se selecciona independientemente de Co³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, y Cr³⁺, y cada Salen1 es igual o diferente.

6. Catalizador según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque una aparición de X es SbF_6^- , y la otra aparición de X es F^- , Cl^- , Br^- o I^- .

7. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el NC se selecciona de SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, y AMS-8.

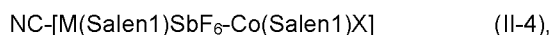
8. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de base de Schiff es N,N'-disaliciliden-1,2-ciclohexanodiamina.

9. Catalizador confinado en nanojaulas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador tiene la fórmula (II-3):



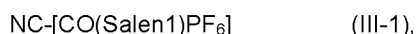
en la que NC y Salen1 son cada uno independientemente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores; X se selecciona de F^- , Cl^- , Br^- , y I^- ; y M se selecciona de Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} , o

porque el catalizador tiene la fórmula (II-4):



en la que NC y Salen1 son cada uno independientemente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores; X se selecciona de F^- , Cl^- , Br^- , y I^- ; y M se selecciona de Co^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} , o

porque el catalizador tiene la fórmula (III-1) o (III-2):



o



en las que NC y Salen1 son cada uno independientemente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

10. Procedimiento de preparación de un catalizador confinado en nanojaulas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:

añadir un centro activo M(Salen1)X o M'(Salen2) y un material de nanojaula NC en un disolvente, y agitar; eliminar el disolvente; y encapsular, para obtener el catalizador confinado en nanojaulas.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque M comprende Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , y Cr^{3+} , M' comprende Cu^{2+} y Ni^{2+} ; Salen1 y Salen2 son respectivamente un derivado de base de Schiff, X es un anión axial, y el X comprende acetato, bencenosulfonato, benzoato, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SbF_6^- , PF_6^- , y BF_4^- .

12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente comprende al menos uno de diclorometano, etanol, y metanol.

13. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o un catalizador obtenido mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en una reacción para producir glicol mediante hidratación de óxido de alquileo.

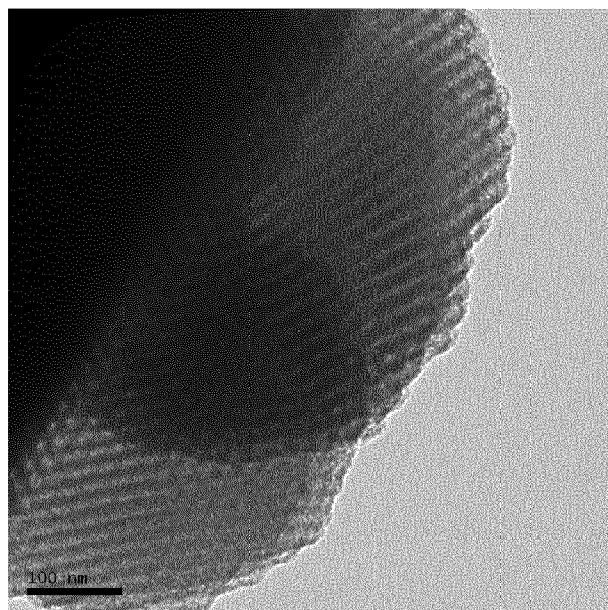


Fig. 1

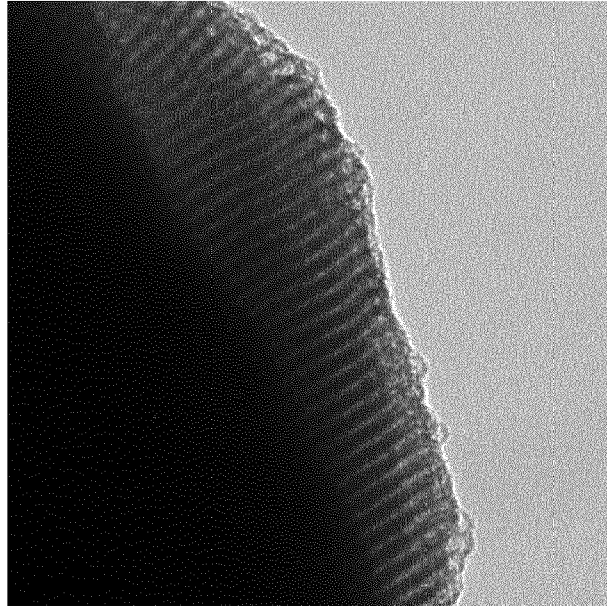


Fig. 2

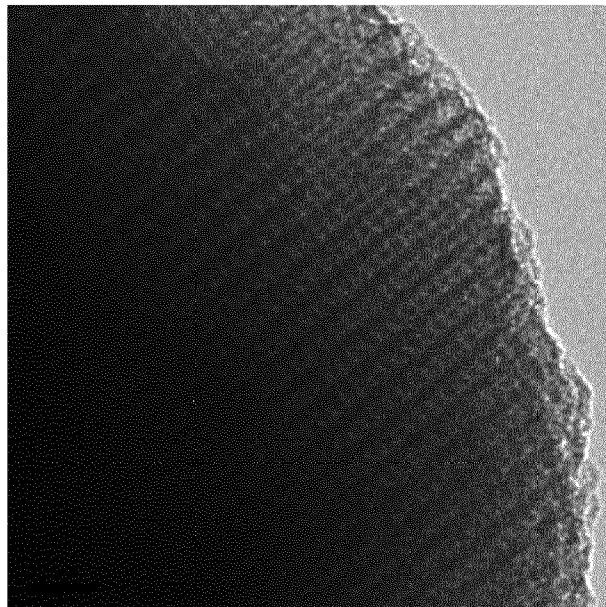


Fig. 3