



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 512**

51 Int. Cl.:
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)
C07D 301/03 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02028863 .5**
86 Fecha de presentación : **23.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1331032**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2003**

54 Título: **Procedimiento de inmovilización de un catalizador homogéneo y material catalítico.**

30 Prioridad: **24.01.2002 DK 2002 00127**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2008

73 Titular/es: **Haldor Topsoe A/S**
Nymollevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es: **Herbst, Konrad;**
Brorson, Michael;
Schmidt, Iver y
Jacobsen, Claus J.H.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 302 512 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

Procedimiento de inmovilización de un catalizador homogéneo y material catalítico.

5 Esta invención se relaciona con la aplicación de cristales de zeolita como hospedadores para catalizadores homogéneos, los así llamados catalizadores de “barco dentro de la botella”, y concierne a un material catalítico y a un procedimiento para su preparación.

10 En la presente invención, el hospedador de zeolita es una zeolita mesoporosa, donde las modificaciones estructurales de la morfología de la zeolita que conducen a mesoporosidad son primariamente introducidas en los cristales simples de zeolita individuales durante la cristalización de la zeolita y no por post-tratamientos de un material zeolita convencionalmente cristalizado.

15 Para muchas transformaciones de grupos funcionales orgánicos, se han desarrollado catalizadores homogéneos con una alta actividad y selectividad. Las reacciones catalíticas homogéneas son normalmente llevadas a cabo en condiciones de reacción suaves en un solvente apropiado, donde no sólo se disuelven los materiales de partida y un catalizador metálico, sino también los productos de reacción. A partir de estas mezclas complejas, es con frecuencia difícil aislar el producto de reacción o separar el catalizador para un uso repetido. Por esta razón, se hacen esfuerzos por combinar la catálisis homogénea con las ventajas de la catálisis heterogénea, donde se puede conseguir la separación del catalizador, v.g., de una fase líquida, por simple filtración.

20 Se puede conseguir esta combinación por inmovilización de complejos metálicos catalíticamente activos sobre un material de soporte inerte apropiado. Se han descrito diversos métodos para la inmovilización de complejos metálicos catalíticamente activos en la literatura, v.g., injertación, adsorción física, formación de pares de iones y atrapamiento. Éstos están descritos en D.E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs (Eds.), *Chiral Catalyst Immobilisation and Recycling*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2000. Muchos de estos métodos incluyen pequeñas modificaciones químicas de los complejos metálicos activos para anclar las moléculas sobre la superficie del soporte, lo que normalmente influye en el rendimiento catalítico de un modo negativo.

30 Una aproximación a la inmovilización de complejos metálicos no modificados es encapsularlos dentro del sistema de poros de un material de soporte poroso inorgánico. Son materiales apropiados para este fin zeolitas con un sistema de microporos de tamaño cristalográficamente definido y un sistema de canales que conectan los poros. Para algunas zeolitas, las estructuras de jaula son también un constituyente del sistema de microporos. Por una introducción por etapas de partes ligando en el sistema de poros, es posible sintetizar complejos metálicos dentro de los microporos que sean mayores que el sistema de canales (la así llamada síntesis de “barco dentro de una botella”). En dichos sistemas, el catalizador homogéneo es llamado “huésped” y el soporte de zeolita es llamado “hospedador”.

40 Dentro de los microporos, el complejo metálico puede reaccionar con moléculas orgánicas capaces de pasar a través del sistema de canales del soporte. Como el complejo metálico es mayor que el diámetro del canal, se puede evitar casi por completo la lixiviación del complejo metálico para formar una solución. Se ha descrito la preparación de dichos catalizadores de “barco dentro de una botella” en las Solicitudes de Patente DE N° 19913395 y 19913396. Las solicitudes describen la síntesis de diversos compuestos en los mesoporos de una zeolita, estando encerrados los mesoporos exclusivamente por los microporos.

45 Sin embargo, el uso de zeolitas convencionales como materiales de soporte para catalizadores de “barco dentro de una botella” es limitado, ya que muchos de los complejos metálicos catalíticamente activos son mayores que los microporos de la zeolita. El tratamiento de zeolitas que contienen Al por vapor o ácidos minerales conduce a desaluminización de la zeolita y a la formación de mesoporos lo suficientemente grandes para la encapsulación de muchos complejos metálicos catalíticamente activos. Sin embargo, este procedimiento de desaluminización está ligado a un considerable esfuerzo experimental.

50 Más aún, como el catalizador homogéneo en los catalizadores de “barco dentro de la botella” se localiza en el sistema de poros del material hospedador, bloquea parcialmente los microporos y limita así el transporte en masa hacia y desde los sitios activos. Ocasionalmente, las moléculas huésped se localizarán también lejos de la superficie del cristal hospedador y esto puede también inferior una limitación del transporte en masa de la velocidad de reacción.

55 En consecuencia, es deseable maximizar las moléculas huésped accesibles en la superficie externa del material hospedador. Al mismo tiempo, es deseable maximizar el área de la superficie externa del material hospedador. En principio, se podría conseguir esto usando cristales hospedadores de tamaño muy pequeño, del orden de nanómetros, con un tamaño de cristal de entre 0,1 nm y 100 nm. Sin embargo, el uso de cristales tan pequeños evitaría o limitaría severamente las posibilidades de separación del catalizador de la mezcla de reacción por filtración. Además, cristales muy pequeños podrían no ser suficientemente estables en condiciones de reacción relevantes.

60 En *Catalysis Today* (25-07-2000), 60 (3), 193-207, Schuster, C. y Hölderich, W. F. Describen material catalítico consistente en material inmovilizado en zeolitas. Se introduce la mesoporosidad en las zeolitas por desaluminización del marco zeolítico. Este procedimiento requería un extenso post-tratamiento de la zeolita en forma de intercambio iónico, dos etapas de desaluminización por vapor y tratamiento con ácido clorhídrico. Se separa el aluminio del marco de zeolita y se substituye por silicio. El vapor puede conducir a la formación de SiO₂ fuera del marco, que bloquea

ES 2 302 512 T3

los microporos en la zeolita. El vapor a la elevada temperatura de 1.123 K puede causar colapso de la estructura de la zeolita para producir una gran cantidad de SiO₂ y es, por lo tanto, importante realizar una primera etapa de vapor. El volumen de poro mesoporoso máximo de las muestras preparadas es de 0,188 cm³/g. En estos materiales, aún queda algo de aluminio fuera de marco. La completa eliminación de este aluminio haría a la zeolita menos estable en condiciones alcalinas e hidrotérmicas y conduciría a un colapso de la estructura de la zeolita. Los mesoporos formados están completamente rodeados de espacio microporoso.

En *Catalysis Letters* (04-1999), 58 (2/3), 75-80, Heinrichs, C. y Hölderich, W. F. Describen material catalítico consistente en material inmovilizado preparado por un procedimiento mediante el cual se introduce mesoporosidad en zeolitas de forma similar al procedimiento descrito por Schuster, C. y Hölderich, W. F. Se modifican la zeolita X y la Y generando mesoporos rodeados de espacio microporoso. La zeolita es primeramente desaluminizada por tratamiento con SiCl₄, vapor y tratamiento con ácido clorhídrico. Se mencionan problemas similares a los del tratamiento con vapor a alta temperatura y la eliminación de las especies de aluminio fuera de marco.

Recientemente, se ha mostrado que se pueden introducir mesoporos en cristales de zeolita, v.g., realizando la cristalización hidrotérmica en un material de negro de carbón (Patente EE.UU. 2002034471, que es una continuación en parte de EE.UU. 2001003117, y C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houžvička, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7116). La combustión controlada de la plantilla de negro de carbón conduce a cristales simples de zeolita mesoporosa con mesoporos del tamaño de las partículas del negro de carbón. Esto reduce el trabajo experimental para la formación de mesoporos significativamente, pero, lo que es más importante, aumenta dramáticamente el volumen de mesoporos máximamente disponibles de los cristales de zeolita (C. J. H. Jacobsen, J. Houžvička, A. Carlsson, I. Schmidt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135, 167).

En *Journal of the American Chemical Society* 2000, 122, 7116-7117, Jacobsen, C.J.H. y col. describen un procedimiento para la preparación de cristales simples de zeolita mesoporosos. Los cristales de zeolita están nucleados con el sistema de mesoporos de una matriz de carbono. Usando un exceso del gel de zeolita, es posible que la zeolita crezca alrededor de las partículas de carbono de la matriz de carbono inerte en todo el sistema de poros. Crecen grandes cristales simples de zeolita. Se eliminan las partículas de carbono encapsuladas por combustión.

Dichos cristales de zeolita mesoporosos con un sistema de mesoporos no cristalográfico resultante de la eliminación de una plantilla de mesoporos tras la cristalización de la zeolita son materiales hospedadores útiles.

En primer lugar, poseen el sistema de microporos (cristalográfico) característico de la zeolita relevante.

Tienen áreas de superficie externa específicas elevadas en comparación con los cristales convencionales de zeolita, debido al sistema de mesoporos (no cristalográfico) y finalmente tienen tamaños de cristal suficientemente grandes como para permitir la separación de los cristales por filtración. Esto hace de las zeolitas mesoporosas un material de soporte más apropiado para complejos metálicos catalíticamente activos inmovilizados que otros materiales conocidos de zeolita.

Es, por lo tanto, un objeto de la invención proporcionar un material catalítico consistente en un catalizador homogéneo inmovilizado en cristales zeotípicos con un sistema de mesoporos no cristalográfico y un volumen de mesoporos de los cristales zeotípicos superior a 0,25 ml/g obtenido por eliminación de una plantilla de mesoporos incorporada durante la cristalización de los cristales zeotípicos individuales.

Es también un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para preparar el material catalítico de la invención.

El catalizador homogéneo está inmovilizado en cristales zeotípicos que tienen un sistema de mesoporos no cristalográfico y un volumen de mesoporos superior a 0,25 ml/g. Los mesoporos tienen un diámetro de 20 - 50 Å y se introducen en los cristales de zeolita individuales por eliminación de una plantilla de mesoporos incorporada durante la cristalización. La plantilla de mesoporos puede ser eliminada por combustión, disolución, sublimación o fusión. El sistema de mesoporos resultante es no cristalográfico, ya que resulta del crecimiento del material zeolítico alrededor de la plantilla. Este procedimiento está descrito con mayor detalle en las Patentes EE.UU. 2002034471 y 2001003117, como se ha mencionado con anterioridad.

Los microporos presentes en el zeotipo representan un sistema de poros cristalográfico, teniendo celda unitaria un entramado regular que muestra la posición de los átomos individuales en la celda. Se determinan los canales resultantes de las posiciones de los átomos individuales en relación los unos con los otros por cristalografía. Los mesoporos no están rodeados por microporos y esto es ventajoso, ya que los mesoporos obtienen entrada directa a la superficie. Esto minimiza las limitaciones de difusión.

Los ejemplos ilustran la inmovilización de los catalizadores homogéneos:

- catalizador de Jacobsen (cloruro de (N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiamino)-manganeso (L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Höft, R. Fricke, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1997, 123, 179));

ES 2 302 512 T3

- $\text{CoMn}_2(\mu_3\text{-O})(\text{MeCO}_2)_6(\text{py})_3$ (S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Chem. Commun. 2001, 1124).

Los catalizadores complejos metálicos y las reacciones catalíticas aplicados en esta descripción son bien conocidos en la literatura.

5

Los zeotipos están ejemplificados por las zeolitas y las zeolitas de tipo MFI típicas que pueden usarse en el procedimiento de la invención son ZSM-5, zeolitas Y y β . Sin embargo, el procedimiento de la invención no se restringe a éstas, sino que puede ser aplicado a otros zeotipos.

10

En el procedimiento de la invención, el catalizador homogéneo puede ser sintetizado a partir de iones metálicos y ligandos o precursores de ligandos adecuados introducidos en el zeotipo mesoporoso secuencialmente. Cuando se usan complejos metálicos tales como los antes mencionados, éstos pueden contener uno o más átomos metálicos de uno o más elementos.

15

El material catalítico resultante obtenido por inmovilización del catalizador homogéneo en los cristales zeotípicos es, por lo tanto, un catalizador homogéneo en forma heterogenizada.

20

El material catalítico de la invención puede ser usado en procedimientos tanto continuos como de lotes, donde puede ser instalado, por ejemplo, en reactores de lecho fijo. También puede ser usado en reacciones en fase de suspensión, después de lo cual el material catalítico puede ser recuperado por filtración. Otra ventaja es que puede usarse en reacciones en fase gaseosa.

25

El material catalítico de la invención puede ser aplicado en muchos procedimientos, entre ellos las epoxidaciones de alquenos y las oxidaciones de p-xileno.

Se puede demostrar la inmovilización del catalizador homogéneo en el zeotipo por espectroscopía de IR y de UV-VIS.

30

Se puede identificar la presencia de un sistema de microporos cristalográfico por difracción de rayos X (XRD). El volumen de poro del sistema de mesoporos no cristalográfico puede ser determinado, por ejemplo, por intrusión de Hg o por el método BJH usando la isoterma de desorción de N_2 a 77 K.

Ejemplo comparativo 1

35

Se hizo un intercambio de iones de 2,0 g de zeolita de tipo MFI no mesoporosa convencional con una solución acuosa de 1,0 g de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente durante 24 h. Después de filtrar y secar, se suspendió el material zeolítico en CH_2Cl_2 /metanol (1:1). Se añadieron a esta suspensión 0,10 ml de diaminociclohexano. Se agitó la mezcla durante 24 h. Tras la adición de 200 mg de 3,5-di(terc-butil)salicilaldehído y 100 mg de LiCl, se agitó la mezcla en aire durante otras 48 h.

40

Se filtró el material marrón claro resultante, el catalizador de Jacobsen inmovilizado en zeolita de tipo MFI no mesoporosa, se lavó varias veces con CH_2Cl_2 y se secó en aire a 50°C.

45

Ejemplo comparativo 2

50

Se hizo un intercambio iónico de 2,0 g de zeolita de tipo MFI no mesoporosa convencional con soluciones acuosas de 0,50 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0,98 g de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (razón molar Co:Mn 1:2) a 65°C durante 4 h. Después de filtrar y secar, se suspendió el material zeolítico en CH_3COOH glacial (18 ml). Se añadieron a esta suspensión piridina (3,6 ml), NaBr (0,60 g) y H_2O_2 (35%, 7,7 ml). Se agitó esta mezcla a TA mientras se pasaba una corriente de aire a través de la solución durante 2 h.

55

Después de filtrar el producto, se lavó el catalizador de Chavan y col., inmovilizado en zeolita de tipo MFI no mesoporosa, con CH_3COOH y se secó a vacío.

Ejemplo 3

60

Se hizo un intercambio iónico de 2,0 g de zeolita de tipo MFI mesoporosa con una solución acuosa de 1,0 g de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente durante 24 h. Después de filtrar y secar, se suspendió el material zeolítico en CH_2Cl_2 /metanol (1:1). Se añadieron a esta suspensión 0,10 ml de diaminociclohexano. Se agitó la mezcla durante 24 h. Después de añadir 200 mg de 3,5-di(t-butil)salicilaldehído y 100 mg de LiCl, se agitó la mezcla en aire durante otras 48 h.

65

Se filtró el material marrón claro resultante, el catalizador de Jacobsen inmovilizado en zeolita de tipo MFI mesoporosa, se lavó varias veces con CH_2Cl_2 y se secó en aire a 50°C.

ES 2 302 512 T3

Ejemplo 4

Se hizo un intercambio iónico de 2,0 g de zeolita de tipo MFI mesoporosa con soluciones acuosas de 0,50 g de Co $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0,98 g de Mn $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (razón molar Co:Mn 1:2) a 65°C durante 4 h. Después de filtrar y secar, se suspendió el material zeolítico en CH_3COOH glacial (18 ml). Se añadieron a esta suspensión piridina (3,6 ml), NaBr (0,60 g) y H_2O_2 (35%, 7,7 ml). Se agitó esta mezcla a TA mientras se pasaba una corriente de aire a través de la solución durante 2 h.

Después de filtrar el producto, se lavó el catalizador de Chavan y col., inmovilizado en zeolita de tipo MFI mesoporosa, con CH_3COOH y se secó a vacío.

El catalizador del Ejemplo comparativo 1 tenía una carga metálica de 1.315 ppm de Mn. El catalizador del Ejemplo 3 tenía una carga metálica de 5.970 ppm de Mn.

Los espectros de infrarrojos de ambos catalizadores no podían distinguirse entre sí y eran casi idénticos a un espectro de infrarrojos del catalizador de Jacobsen no soportado, el cloruro de N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsaliciliden)-1,2-ciclohexanodiaminomanganeso.

El catalizador del Ejemplo comparativo 2 tenía una carga metálica de 500 ppm de Co y 920 ppm de Mn.

El catalizador del Ejemplo 4 tenía una carga metálica de 1.750 ppm de Co y 2.960 ppm de Mn.

Los espectros de UV/vis (190 - 900 nm) de ambos catalizadores no podían distinguirse entre sí y eran casi idénticos a un espectro de UV/Vis del grupo no soportado $[\text{CoMn}_2(\mu_3\text{-O})(\text{MeCO}_2)_6(\text{py})_3]$.

Ejemplo 5

Se mezcló una solución acuosa de hipoclorito de sodio con una solución de Na_2HPO_4 y se ajustó el valor del pH a 11,3. Se añadió el catalizador del Ejemplo comparativo 1 (908 mg) o del Ejemplo 3 (200 mg, que representa cantidades idénticas de Mn para ambos catalizadores) a la solución enfriada (0°C). Se añadieron luego 10 mmoles de estireno disuelto en 10 ml de diclorometano con agitación. Se agitó la mezcla de dos fases a temperatura ambiente durante un total de 5 h. Cada 20 min., se interrumpió la agitación y se tomó una muestra de la fase orgánica separada, se lavó con agua, se secó sobre Na_2SO_4 y se analizó por GC-MS. El catalizador mesoporoso del Ejemplo 3 mostró una conversión más rápida del estireno a epóxido de estireno que el catalizador no mesoporoso del Ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 6

A una mezcla de 38 ml de ácido acético, 5,6 ml de agua, 86 mg de NaBr y 2,0 ml de p-xileno, se le añadió el catalizador del Ejemplo comparativo 2 (1.327 mg) o del Ejemplo 4 (400 mg, que representa cantidades idénticas de metales para ambos catalizadores). Después de agitar durante algunos minutos, se pipetearon 3,0 ml de la mezcla en un pequeño vial de vidrio, que estaba equipado con un agitador de teflón. Se puso el vial en el autoclave, que fue presurizado con 20 bares de aire sintético, y se calentó a 195°C durante 4 h, lo que hizo que la presión subiera a aproximadamente 29 bares. Cada 20 min., se interrumpió la agitación y se tomó una muestra, se disolvió en DMF, se filtró y se analizó por GC-MS.

El catalizador mesoporoso del Ejemplo 4 mostró una conversión más rápida del p-xileno a ácido tereftálico que el catalizador no mesoporoso del Ejemplo comparativo 2.

Ejemplo 7

Se aislaron los catalizadores usados en las reacciones descritas en el Ejemplo 5 por filtración en un filtro G4, se lavaron con metanol y diclorometano y se secaron a 110°C durante 4 h. Se recuperó un 99% (198 mg) del catalizador. Se reutilizaron los catalizadores recuperados en un nuevo experimento catalítico, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. Los catalizadores reutilizados mostraron una actividad inalterada en comparación con los catalizadores frescos descritos en el Ejemplo 5.

Ejemplo 8

Se aislaron los catalizadores usados en las reacciones descritas en el Ejemplo 6 por filtración en un filtro G4, se lavaron con metanol y diclorometano y se secaron a 110°C durante 4 h. Se recuperó un 99% (396 mg) del catalizador. Se reutilizaron los catalizadores recuperados en un nuevo experimento catalítico, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 6. Los catalizadores reutilizados mostraron una actividad inalterada en comparación con los catalizadores frescos descritos en el Ejemplo 6.

REIVINDICACIONES

5 1. Material catalítico consistente en un catalizador homogéneo inmovilizado en cristales zeotípicos con un sistema de mesoporos no cristalográfico y un volumen de mesoporo de los cristales zeotípicos superior a 0,25 ml/g obtenido por eliminación de una plantilla de mesoporos incorporada durante la cristalización de los cristales zeotípicos individuales.

10 2. Material catalítico según la reivindicación 1, consistente en un catalizador homogéneo sintetizado a partir de iones metálicos y de ligandos o precursores de ligandos adecuados.

10 3. Material catalítico según las reivindicaciones 1 ó 2, constituido por un complejo metálico consistente en uno o más átomos metálicos de uno o más elementos.

15 4. Procedimiento para la preparación de material según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, consistente en inmovilizar un catalizador homogéneo en cristales zeotípicos con un sistema de mesoporos no cristalográfico y un volumen de mesoporo de los cristales zeotípicos superior a 0,25 ml/g obtenido por eliminación de una plantilla de mesoporos incorporada durante la cristalización de los cristales zeotípicos individuales.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, consistente en inmovilizar complejos metálicos homogéneos catalíticamente activos.

25 6. Procedimiento de las reivindicaciones 4 ó 5, consistente en inmovilizar precursores de complejos metálicos homogéneos catalíticamente activos introducidos en el zeotipo mesoporoso secuencialmente.

25

30

35

40

45

50

55

60

65