

ALUMINOFOSFATOS JERÁRQUICOS COMO CATALIZADORES PARA LA TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica el beneficio de, en virtud del Título 35, U.S.C. §119 (e), la Solicitud Provisional con No. de Serie 62/092,471 titulada ALUMINOFOSFATOS JERÁRQUICOS COMO CATALIZADORES PARA LA TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN, presentada el 16 de diciembre de 2014, cuya descripción se incorpora expresamente por referencia en el presente documento.

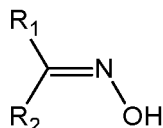
CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención hace referencia a métodos para la producción de lactamas, tales como por ejemplo ϵ -caprolactamas. En particular, la presente invención hace referencia a un método que produce ϵ -caprolactama que utiliza catalizadores aluminofosfato.

ANTECEDENTES

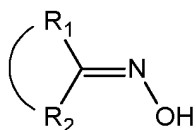
[0003] Los enfoques tradicionales para la producción de lactamas, utilizados en la producción de nylon, incluyen una oxima sometido a una transposición de Beckmann en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico fumante.

[0004] Las oximas son compuestos que tienen la fórmula general:



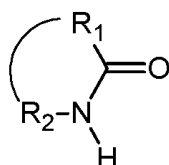
en donde R¹ es un grupo orgánico y R² es hidrógeno o un grupo orgánico. En el caso en el que R² es hidrógeno, la oxima es una oxima derivada de un aldehído, denominadas como aldoximas. En el caso en el que R² es un grupo orgánico, la oxima es una oxima derivada de una cetona, denominadas como cetoximas.

[0005] Las oximas cíclicas son un subgrupo de cetoximas que tienen la fórmula general:



en donde los grupos R¹ y R² forman un anillo.

[0006] Las lactamas, o amidas cíclicas, son compuestos que tienen la fórmula general:



en donde R^1 y R^2 forman un anillo.

[0007] Las oximas de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, la oxima de ciclohexanona, la oxima de ciclododecanona, la oxima de acetofenona 4-hidroxi y las oximas formadas a partir de acetofenona, butiraldehído, ciclopentanona, cicloheptanona, ciclooctanona y benzaldehído. Las lactamas de ejemplo incluyen aquellas hechas a partir de oximas cíclicas, incluidas las que figuran anteriormente. Las lactamas son bien conocidas en el arte como útiles en la producción de poliamidas, tales como nylon, se puede polimerizar la ϵ -caprolactama para formar Nylon-6, se puede polimerizar la ω -lauro lactama para formar Nylon-12. Ejemplos adicionales de lactamas útiles incluyen 11 undecanelactam, un precursor de Nylon-11, 2-pirrolidona un precursor de Nylon-4, 2-piperidona un precursor de Nylon-5.

[0008] Las reacciones de ejemplo se muestran en la figura 1. Tal como se ilustra en la figura 1A, se hace reaccionar la oxima de ciclohexanona para formar ϵ -caprolactama. A su vez se polimeriza la ϵ -caprolactama para formar nylon-6. Tal como se ilustra en la figura 1B, se hace reaccionar la oxima de ciclododecanona para formar ω -lauro lactama. A su vez se polimeriza la ω -lauro lactama para formar nylon-12. Tal como se ilustra en la figura 1C, se hace reaccionar la oxima de ciclooctanona para formar la lactama correspondiente (caprilolactama), que a su vez pueden polimerizarse para formar nylon-8. Los nylon-6, nylon-8 y nylon-12 se utilizan ampliamente en la industria y la fabricación.

[0009] En la figura 1D se ilustra un mecanismo de reacción potencial para la reacción de la figura 1A. El mecanismo consiste generalmente en protonar el grupo hidroxilo, llevando a cabo una migración de alquilo mientras que expulsa el hidroxilo para formar un ion nitrilium, seguido de hidrólisis, tautomerización y desprotonación para formar la lactama.

[0010] Normalmente, las reacciones de transposición de Beckmann de oximas para formar lactamas se realizan utilizando ácidos tales como ácido sulfúrico fumante. Estas reacciones se caracterizan por la conversión completa o casi completa de la oxima y muy alta selectividad para las lactamas deseadas. Sin embargo, estas reacciones también producen subproductos que incluyen sulfato de amonio. Aunque el sulfato de amonio es un producto útil en sí mismo, se desea minimizar su producción.

[0011] Se han propuesto diferentes catalizadores, tales como zeolitas, para su uso en la optimización de la transposición de Beckmann. Es ampliamente considerado que se requieren sitios de Brønsted débiles y se han propuesto por tanto una gama de diferentes catalizadores microporosos, incluyendo zeolitas, aluminofosfatos (AIPO), aluminofosfatos sustituidos con metal (MeAIPO) y catalizadores mesoporosos, incluyendo MCM-41 y SBA-15. Se han utilizado las zeolitas, tales como el catalizador de zeolita MFI altamente silíceo, ZSM-5, en la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclohexanona a ϵ -caprolactama.

[0012] Sin embargo, las estructuras microporosas típicas pueden incluir una o más desventajas, incluyendo una caída en actividad con el tiempo debido a la formación de depósitos de carbón en los sitios activos que actúan como un veneno, una transferencia de masa reducida, limitaciones de difusión, una versatilidad de sustrato reducida y limitaciones en tamaño de poro. Los zeotipos que tienen poros grandes, tales como AIPO-8 (AET), VPI-5 (VFI) y cloverite (CLO) pueden incluir grupos hidroxilo terminales, reduciendo la estabilidad de la estructura. Además, estos zeotipos porados más grandes pueden incluir sitios ácidos fuertes, que son menos favorables para ciertos tipos de reacciones y puede que no resulten en una mayor versatilidad, longevidad y actividad. Las sílices mesoporosas y los metales isomórficamente sustituidos en sistemas mesoporosos, tales como Mg-MCM41, Al-MCM41 y MgAl-MCM41, pueden ser menos estables, menos selectivos y menos activos que los catalizadores microporosos y su marco amorfo puede resultar en estabilidad reducida.

[0013] Se desean mejoras en los procesos antes mencionados.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0014] La presente divulgación proporciona métodos para la producción de lactamas a partir de oximas mediante la realización de una transposición de Beckmann utilizando un catalizador aluminofosfato jerárquico. Estos catalizadores se utilizan en las reacciones para convertir oximas en lactamas. Se produce alta conversión de oxima y alta selectividad para las lactamas deseadas utilizando los métodos descritos, incluyendo la longevidad del catalizador mejorada, la conversión relativamente alta y la selectividad relativamente alta para una lactama producida a partir de su oxima correspondiente.

[0015] En algunas modalidades de ejemplo, se proporcionan catalizadores aluminofosfatos porosos jerárquicos, tales como materiales de aluminofosfato sustituidos con metal. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la estructura porosa jerárquica proporciona una estructura microporosa con los sitios activos ácidos de Brønsted débiles, aislados y deseados y una red mesoporosa que ayuda en la transferencia de masa de reactivos y productos. Se cree que la red de mesoporos facilita el acceso a los

sitios activos en el marco microporoso del material. Además, en algunas modalidades de ejemplo, los materiales AIPO porosos jerárquicos (HP) tienen áreas superficiales y volúmenes de poro grandes en comparación con un material microporoso correspondiente debido a la porosidad secundaria de la red mesoporosa.

[0016] En una modalidad de ejemplo, se proporciona un método para llevar a cabo una reacción de transposición de Beckmann. El método comprende hacer reaccionar una oxima en presencia de un catalizador para producir una lactama, dicho catalizador que comprende un aluminofosfato jerárquico. En una modalidad más específica, el catalizador comprende una pluralidad de sitios activos ácidos de Brønsted débiles. En una modalidad aún más específica, el catalizador no incluye ningún sitio ácido de Lewis.

[0017] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador comprende un marco microporoso y un marco mesoporoso. En una modalidad de ejemplo, el marco microporoso y el marco mesoporoso están interconectados. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el marco mesoporoso con un diámetro de poro de 15 Å a 50 Å. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el marco microporoso con un diámetro de poro de 3 Å a 10 Å.

[0018] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico isomórficamente sustituido con uno o dos metales seleccionados de la lista que consiste en: manganeso, hierro, cobre, magnesio, cromo, cobalto, cobre, zinc, silicio, titanio, vanadio y estaño. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico isomórficamente sustituido con uno o dos metales seleccionados de la lista que consiste en: cobalto, silicio y titanio. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico isomórficamente sustituido con silicio. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico isomórficamente sustituido con uno o dos metales seleccionados de la lista que consiste en: cobalto y titanio. En una modalidad aún más específica, el metal está isomórficamente sustituido como una sustitución Tipo I o Tipo II.

[0019] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador comprende una estructura microporosa que tiene el código del marco de IZA AFI, CHA o FAU.

[0020] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador silicoaluminofosfato poroso jerárquico. En una modalidad

más específica, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en: HP SAPO-5, HP SAPO-11, HP SAPO-18, HP SAPO-31, HP SAPO-34, HP SAPO-37, HP SAPO-41 y HP SAPO-44. En una modalidad más específica, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en HP SAPO-5, HP SAPO-34 y HP SAPO-37. En una modalidad más específica, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en HP SAPO-5 y HP SAPO-34. En una modalidad aún más específica, el catalizador es HP SAPO-5. En una modalidad aún más específica, el catalizador es HP SAPO-34. En una modalidad aún más específica, el catalizador es HP SAPO-37.

[0021] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico seleccionado del grupo que consiste en HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es HP Co AIPO-5. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es HP Ti AIPO-5. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es HP Co Ti AIPO-5.

[0022] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, la oxima se selecciona del grupo que consiste en: oxima de ciclohexanona, oxima de ciclododecanona, oxima de acetofenona 4-hidroxi y oximas formadas a partir de acetofenona, butiraldehído, ciclopentanona, cicloheptanona, ciclooctanona y benzaldehído. En otra modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, la lactama se selecciona del grupo que consiste en: ϵ -caprolactama, ω -laurolactama, 11 undecanelactama, 2-pirrolidona y 2-piperidona. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, la oxima se selecciona de oxima de ciclohexanona, oxima de ciclooctanona y oxima de ciclododecanona.

[0023] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, la reacción se realiza en la fase de vapor. En otra modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, la reacción se realiza en la fase líquida.

[0024] En otra modalidad, se proporciona un catalizador poroso jerárquico. El catalizador incluye un marco de aluminofosfato con el un código del marco de IZA seleccionado del grupo que consiste en AFI, CHA y FAU; una pluralidad de microporos interconectados, cada microporo con un diámetro de poro de 3 a 10 Å; y una pluralidad de mesoporos interconectados con los microporos, cada mesoporo con un diámetro de poro de 15 Å a 50 Å.

[0025] En una modalidad más específica, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico isomórficamente sustituido con uno o dos metales seleccionados del grupo que consiste en: cobalto, silicio y titanio.

[0026] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador silicoaluminofosfato poroso jerárquico seleccionado del grupo que consiste en: HP SAPO-5, HP SAPO-34 y HP SAPO-37.

[0027] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico isomórficamente sustituido con uno o dos metales seleccionados del grupo que consiste en: cobalto y titanio.

[0028] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador se selecciona del grupo que consiste de HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP CoTi AIPO-5.

[0029] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador comprende un marco de aluminofosfato que contiene silicio con el código del marco de IZA AFI; una pluralidad de microporos interconectados, cada microporo con un diámetro de poro de 7 a 8 Å; y una pluralidad de mesoporos interconectados con los microporos, cada mesoporo con un diámetro de poro de 15 Å a 50 Å.

[0030] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador comprende un marco de aluminofosfato que contiene silicio con el código del marco de IZA CHA; una pluralidad de microporos interconectados, cada microporo con un diámetro de poro de 3 a 4 Å; y una pluralidad de mesoporos interconectados con los microporos, cada mesoporo con un diámetro de poro de 15 Å a 50 Å. En otra modalidad más específica, el catalizador comprende un marco de aluminofosfato con el código del marco de IZA CHA isomórficamente sustituido con uno o dos metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto y titanio; una pluralidad de microporos interconectados, cada microporo con un diámetro de poro de 3 a 4 Å; y una pluralidad de mesoporos interconectados con los microporos, cada mesoporo con un diámetro de poro de 15 Å a 50 Å.

[0031] En otra modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador comprende un marco de aluminofosfato que contiene silicio con el código del marco de IZA FAU; una pluralidad de microporos interconectados, cada microporo con un diámetro de poro de 7 a 8 Å; y una pluralidad de mesoporos interconectados con los microporos, cada mesoporo con un diámetro de poro de 15 Å a 50 Å.

[0032] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador es en fase pura. En otra modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador comprende una pluralidad de sitios activos ácidos de

Brønsted débiles. En aún otra modalidad específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el catalizador no incluye ningún sitio ácido de Lewis.

[0033] En una modalidad de ejemplo, se proporciona un método para producir un catalizador aluminofosfato poroso jerárquico. El método incluye combinar un tensioactivo de organosilano, un agente director de estructura y precursores de metal para formar una mezcla y añadir una fuente de silicio para la mezcla. El método incluye además cristalizar el material resultante para formar un catalizador. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el método comprende además cristalizar el catalizador a una temperatura de aproximadamente 200°C durante aproximadamente 24 horas.

[0034] En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el tensioactivo de organosilano es cloruro de amonio de dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil]. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el agente director de estructura es trietilamina e hidróxido de trietilamonio. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, el precursor de metal es isopropóxido de aluminio. En una modalidad más específica de cualquiera de las modalidades anteriores, la fuente de silicio es sílice. En una modalidad más específica, el catalizador aluminofosfato poroso jerárquico es un catalizador de acuerdo con cualquiera de las modalidades anteriores.

[0035] Las características antes mencionadas y otras características de la invención, así como la manera de conseguirlas, serán más evidentes y la propia invención se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción de las modalidades de la invención tomadas en conjunción con los dibujos adjuntos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0036] La figura 1A ilustra la reacción de la oxima de ciclohexanona a la ϵ -caprolactama.

[0037] La figura 1B ilustra la reacción de la oxima de ciclohexanona a la ω -laurolactama.

[0038] La figura 1C ilustra la reacción de la oxima de ciclooctanona a la caprilolactama.

[0039] La figura 1D ilustra las etapas potenciales de una reacción que corresponde a una reacción de transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona a la ϵ -caprolactama.

[0040] La figura 2 ilustra sitios activos y diámetros de poro de una zeolita de ejemplo, una sílice mesoporosa de ejemplo y material SAPO de ejemplo y un material SAPO jerárquico de ejemplo.

[0041] La figura 3 ilustra sustituciones isomorfas Tipo I, Tipo II y Tipo III en un material AIPO.

[0042] La figura 4A ilustra un diámetro de poro de un material SAPO-5 microporoso de ejemplo.

[0043] La figura 4B ilustra un diámetro de poro de un material SAPO-34 microporoso de ejemplo.

[0044] La figura 4C ilustra un diámetro de poro de un material SAPO-37 microporoso de ejemplo.

[0045] La figura 5 ilustra posibles sitios activos microporosos y mesoporosos en un material SAPO jerárquico de ejemplo.

[0046] La figura 6 ilustra una técnica de plantillaje suave de ejemplo para formar un material AIPO jerárquico.

[0047] La figura 7A se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra los espectros de difracción de rayos X para SAPO-5 y HP SAPO-5.

[0048] La figura 7B se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra los espectros de difracción de rayos X para SAPO-34 y HP SAPO-34.

[0049] La figura 7C se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra los espectros de difracción de rayos X para SAPO-37 y HP SAPO-37.

[0050] La figura 8A se relaciona con el Ejemplo 4 y proporciona los valores de refinamiento de referencia de celda para el material SAPO-5.

[0051] La figura 8B se relaciona con el Ejemplo 4 y proporciona los valores de refinamiento de referencia de celda para el material HP SAPO-5.

[0052] La figura 9A se relaciona con el Ejemplo 4 y proporciona los valores de refinamiento de referencia de celda para el material SAPO-34.

[0053] La figura 9B se relaciona con el Ejemplo 4 y proporciona los valores de refinamiento de referencia de celda para el material HP SAPO-34.

[0054] La figura 10A se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra las curvas del volumen del poro de adsorción BET y BJH para SAPO-5 y HP SAPO-5.

[0055] La figura 10B se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra las curvas del volumen del poro de adsorción BET y BJH para SAPO-34 y HP SAPO-34.

[0056] La figura 10C se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra las curvas del volumen del poro de adsorción BET y BJH para SAPO-37 y HP SAPO-37.

[0057] La figura 11A se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra una imagen SEM de SAPO-5.

[0058] La figura 11B se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra una imagen SEM de HP SAPO-5.

[0059] La figura 11C se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra una imagen SEM de SAPO-34.

[0060] La figura 11D se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra una imagen SEM de HP SAPO-34.

[0061] Las figuras 12A y 12B se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustran imágenes SEM de HP SAPO-34.

[0062] La figura 13 se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra una imagen SEM y datos EDS de HP SAPO-34.

[0063] La figura 14 se relaciona con el Ejemplo 4 e ilustra una imagen SEM y datos EDS de HP SAPO-5.

[0064] Las figuras 15 y 16 se relacionan con el Ejemplo 4 e ilustran una imagen TEM y el análisis elemental de HP SAPO-5.

[0065] Las figuras 17-19 se relacionan con el Ejemplo 4 e ilustran una imagen TEM y el análisis elemental de HP SAPO-34.

[0066] Las figuras 20A-20I se relacionan con el Ejemplo 5 e ilustran la conversión, la selectividad y el rendimiento de SAPO-5, HP SAPO-5, SAPO-34, HP SAPO-34, H-ZSM-5

y MCM-41 para la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclohexanona.

[0067] Las figuras 21A-21I se relacionan con el Ejemplo 5 e ilustran la conversión, la selectividad y el rendimiento de SAPO-5, HP SAPO-5, SAPO-34, HP SAPO-34, H-ZSM-5 y MCM-41 para la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclooctanona.

[0068] Las figuras 22A-22C se relacionan con el Ejemplo 5 e ilustran la conversión y la selectividad para la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclohexanona con HP SAPO-5 a diferentes temperaturas.

[0069] Las figuras 23A-23C se relacionan con el Ejemplo 5 e ilustran la conversión y la selectividad para la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclohexanona con HP SAPO-34 a diferentes temperaturas.

[0070] Las figuras 24A-24C se relacionan con el Ejemplo 5 e ilustran la conversión y la selectividad para la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclohexanona con HP SAPO-5 a diferentes WHSV.

[0071] Las figuras 25A-25C se relacionan con el Ejemplo 5 e ilustran la conversión y la selectividad para la transposición de Beckmann en fase gaseosa de la oxima de ciclohexanona con HP SAPO-34 a WHSV.

[0072] La figura 26 se relaciona con el Ejemplo 6 e ilustra la conversión de la oxima de ciclododecanona con diferentes catalizadores.

[0073] La figura 27A se relaciona con el Ejemplo 6 e ilustra la conversión de la oxima de ciclododecanona en la fase líquida con HP SAPO-5 con diferentes cantidades de catalizador.

[0074] La figura 27B se relaciona con el Ejemplo 6 e ilustra la conversión de la oxima de ciclododecanona en la fase líquida con HP SAPO-34 con diferentes cantidades de catalizador.

[0075] La figura 27C se relaciona con el Ejemplo 6 e ilustra la conversión de la oxima de ciclododecanona en la fase líquida con HP SAPO-37 con diferentes cantidades de catalizador.

[0076] Las figuras 28A-28C se relacionan con el Ejemplo 6 e ilustran la conversión de HP SAPO-34, HP SAPO-5 y HP SAPO-37, respectivamente, utilizando una configuración de reciclado líquido.

[0077] Las figuras 29A-29E se relacionan con el Ejemplo 7 e ilustran espectros NMR de SAPO-5 y HP SAPO-5.

[0078] Las figuras 30A-30E se relacionan con el Ejemplo 7 e ilustran espectros NMR de SAPO-34 y SAPO HP-34.

[0079] Las figuras 31A-31C se relacionan con el Ejemplo 7 e ilustran espectros NMR para HP SAPO-37.

[0080] La figura 32A se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los espectros FT-IR de SAPO-5 y HP SAPO-5.

[0081] La figura 32B se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los espectros FT-IR de SAPO-34 y SAPO HP-34.

[0082] La figura 32C se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra una comparación de los espectros FT-IR de HP SAPO-5 y HP SAPO-34.

[0083] La figura 33A se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los resultados TPD-NP 3 de SAPO-5 y HP SAPO-5.

[0084] La figura 33B se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los resultados TPD-NP 3 de SAPO-34 y HP SAPO-34.

[0085] La figura 33C se relaciona con el Ejemplo 7, e ilustra los TPD-NP 3 resultados de SAPO-37 y SAPO HP-37.

[0086] La figura 34A se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los resultados de adsorción de CO de HP SAPO-5.

[0087] La figura 34B se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los resultados de adsorción de CO de HP SAPO-34.

[0088] La figura 35A se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los resultados de adsorción de colidina de HP SAPO - 5.

[0089] La figura 35B se relaciona con el Ejemplo 7 y compara la distribución de sitios ácidos en los materiales SAPO-5 y HP SAPO-5.

[0090] La figura 36A se relaciona con el Ejemplo 7 e ilustra los resultados de adsorción de colidina de HP SAPO-34.

[0091] La figura 36B se relaciona con el Ejemplo 7 y compara la distribución de sitios ácidos determinados por adsorción de colidina en los materiales SAPO-34 y SAPO-HP 34.

[0092] La figura 37 se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros de difracción de rayos X de polvo para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[0093] La figura 38A se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra una imagen SEM de HP Co AIPO-5.

[0094] La figura 38B se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra una imagen SEM de HP Ti AIPO-5.

[0095] La figura 38C se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra una imagen SEM de HP Co Ti AIPO-5.

[0096] La figura 39A se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra la isoterma de adsorción de nitrógeno para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[0097] La figura 39B se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra las curvas de distribución de poro BJH para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[0098] La figura 40A se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra la ^{29}Si MAS NMR de HP Co AIPO-5.

[0099] La figura 40B se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra la ^{29}Si MAS NMR de HP Ti AIPO-5.

[00100] La figura 40C se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra la ^{29}Si MAS NMR de HP Co Ti AIPO-5.

[00101] La figura 41 se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros DR UV/vis de la HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[00102] La figura 42 se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de la región de extensión OH para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[00103] La figura 43A se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de CO adsorbido a 80 k en HP Co AIPO-5 calcinado.

[00104] La figura 43B se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de CO adsorbido a 80 k en HP Ti AIPO-5 calcinado.

[00105] La figura 43C se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de CO adsorbido a 80 k en HP Co Ti AIPO-5 calcinado.

[00106] La figura 44A se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de 0,02 cc de CO adsorbido a 80K en HP Co AIPO-5 calcinado, HP Ti AIPO-5 calcinado y HP Co Ti AIPO-5 calcinado.

[00107] La figura 44B se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de 0,08 cc de CO adsorbido a 80K en HP Co AIPO-5 calcinado, o HP Ti AIPO-5 calcinado y HP Co Ti AIPO-5 calcinado.

[00108] La figura 44C se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los espectros FT-IR de 0,16 cc de CO adsorbido a 80K en HP Co AIPO-5 calcinado, HP Ti AIPO-5 calcinado y HP Co Ti AIPO-5 calcinado.

[00109] La figura 45 se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra los resultados de adsorción de nitrógeno TPD para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[00110] La figura 46 se relaciona con el Ejemplo 8 e ilustra un resumen de una sonda de colidina FT-IR para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5.

[00111] La figura 47A se relaciona con el Ejemplo 9 e ilustra el porcentaje de conversión, el porcentaje de selectividad y el porcentaje de rendimiento para la transposición de Beckmann en fase líquida de la oxima de ciclohexanona a ϵ -caprolactama para diversos catalizadores.

[00112] La figura 47B se relaciona con el Ejemplo 9 e ilustra el porcentaje de conversión, el porcentaje de selectividad y el porcentaje de rendimiento para la transposición de Beckmann en fase líquida de la oxima de ciclododecanona a ω -laurolactama para diversos catalizadores.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[00113] La presente divulgación está dirigida a un método para formar lactamas a partir de compuestos de oxima cíclicos. Las reacciones de ejemplo se muestran en la figura 1. Tal como se ilustra en la figura 1A, se hace reaccionar la oxima de ciclohexanona para formar ϵ -caprolactama, que a su vez puede polimerizarse para formar nylon-6. Tal como se ilustra en la figura 1B, se hace reaccionar la oxima de ciclododecanona para formar ω -laurolactama, que a su vez puede polimerizarse para formar nylon-12. Tal como se ilustra en la figura 1C, se hace reaccionar la oxima de ciclooctanona para formar caprilolactama, que a su vez puede polimerizarse para formar nylon-8. En una modalidad de ejemplo, una oxima cíclica que tiene un mínimo de 5, 6, 8, un máximo de 10, 12, 18, o más átomos de carbono se hace reaccionar para formar la oxima correspondiente.

[00114] El presente método también es útil para llevar a cabo otras reacciones de transposición de Beckmann.

[00115] Las oximas se convierten en lactamas, tal como en los ejemplos ilustrados en las figuras 1A-1C, a través del contacto con los catalizadores. Se cree que la presente divulgación se aplica generalmente a cualquier oxima generada a partir de una variedad de aldehídos y cetonas. Las oximas de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, la oxima de ciclohexanona, la oxima de ciclododecanona, la oxima de acetofenona 4-hidroxi y las oximas formadas a partir de acetofenona, butiraldehído, ciclopentanona, cicloheptanona, ciclooctanona, benzaldehído.

[00116] En algunas modalidades de ejemplo, la reacción se realiza en ausencia de un disolvente. En algunas modalidades de ejemplo, la reacción se realiza en presencia de un disolvente. En las reacciones llevadas a cabo en ausencia de un disolvente, el producto se utiliza para absorber el calor exotérmico producido por la reacción. En estas modalidades, se mantiene una gran proporción de lactama a oxima en la zona de reacción para absorber la energía producida por la reacción.

[00117] Disolventes de ejemplo incluyen nitrilos orgánicos de la fórmula:



[00118] En donde R^1 representa alquilo C_1-C_8 , alqueno C_1-C_8 , alquino C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 ; aralquilo C_3-C_8 que incluye un anillo aromático C_6 . Ejemplos de nitrilos incluyen acetonitrilo, benzonitrilo y mezclas de cualquiera de ellos.

[00119] Otros disolventes de ejemplo incluyen compuestos aromáticos de la fórmula:



[00120] En donde el Ar es un anillo aromático y R^2 representa H, CH₃, F, Cl, o Br. El anillo aromático puede estar sustituido con uno o más grupos R^2 . Disolventes aromáticos de ejemplo incluyen benceno, tolueno, xileno y clorobenceno.

[00121] Otros disolventes de ejemplo incluyen agua y alcoholes de la fórmula:



[00122] En donde R^3 representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₁-C₈, alquino C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈; aralquilo C₃-C₈. Alcoholes de ejemplo incluyen alcoholes de 8 o menos átomos de carbono tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, iso-butanol, terc-butanol, n-amil alcohol, n-hexanol, fenol y mezclas de cualquiera de ellos.

[00123] En modalidades de ejemplo, el disolvente se seca rigurosamente antes de ponerse en contacto con el catalizador. Tal como se utiliza en el presente documento, se entiende por “rigurosamente secado” el secado a un nivel de 100 ppm de agua o menos. Métodos de secado de ejemplo incluyen adsorción de agua utilizando tamices moleculares, tales como tamices moleculares 4A activados. Tal como se utiliza en el presente documento, se entiende por “una reacción realizada en ausencia de agua” una reacción en la que el agua comprende menos de 0,01% en peso del peso de los reactivos.

[00124] La reacción se realiza como una reacción en fase líquida o una reacción en fase gaseosa. Tal como se utiliza en el presente documento, una reacción en fase líquida es una reacción en la que sustancialmente la totalidad de la oxima está en la fase líquida cuando se hace reaccionar para formar la lactama. Tal como se utiliza en el presente documento, una reacción en fase gaseosa es una reacción en la que sustancialmente la totalidad de la oxima y el disolvente están en la fase gaseosa o de vapor cuando se hacen reaccionar para formar la lactama.

[00125] Cuando se realiza como una reacción en fase gaseosa, la reacción se realiza normalmente a una temperatura inferior a 350°C. En una modalidad más específica, la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 300°C. En otras modalidades, la reacción puede realizarse a una temperatura tan baja como de aproximadamente 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 135°C o tan alta como de aproximadamente 140°C, 150°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 275°C, 290°C, 300°C, 325°C, 350°C o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como de 90°C a 350°C, de 100°C a 325°C o de 130°C a 300°C.

[00126] Cuando se realiza como una reacción en fase gaseosa, la reacción se realiza normalmente a una presión de aproximadamente 0,1 bar (10 kPa) a aproximadamente 1 bar

(100 kPa). En algunas modalidades, puede utilizarse una presión relativamente baja para proporcionar un componente con punto de ebullición alto en la fase gaseosa sin descomponer el componente. Más particularmente, en modalidades de ejemplo de la reacción realizada como una reacción en fase gaseosa, la presión puede ser tan baja como 0.005 bar (0.5 kPa), 0.01 bar (1 kPa), 0.02 bar (2 kPa), 0.05 bar (5 kPa), 0,1 bar (10 kPa), tan alta como 0,5 bar (50 kPa), 1 bar (100 kPa), 10 bar (1000 kPa), o superior, o dentro de un intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como de 0,005 bar (0.5 kPa) a 10 bar (1000 kPa), de 0.05 bar (5 kPa) a 1 bar (100 kPa) o de 0,1 (10 kPa) bar a 1 bar (100 kPa).

[00127] Cuando se realiza como una reacción en fase líquida, la reacción se realiza normalmente a una temperatura por debajo de 250°C. En una modalidad más específica, la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C. En otras modalidades, la reacción puede realizarse a una temperatura tan baja como de aproximadamente 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, o tan alta como de aproximadamente 140°C, 150°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera par de los valores anteriores, tales como de 90°C a 250°C, de 100°C a 220°C o de 100°C a 170°C.

[00128] Cuando se realiza como una reacción en fase líquida, la reacción se realiza normalmente a una presión de aproximadamente 1 bar (100 kPa) a aproximadamente 5 bar (500 kPa). Más particularmente, en algunas modalidades de ejemplo, la presión puede ser tan baja como 0,5 bar (50 kPa), 1 bar (100 kPa), tan alta como 1 bar (100 kPa), 2 bar (200 kPa), 5 bar (500 kPa), 10 bar (1000 kPa), 15 bar (1500 kPa), 20 bar (2000 kPa), 25 bar (2500 kPa), 30 bar (3000 kPa), 35 bar (3500 kPa), o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como 0,5 bar (50 kPa) a 35 bar (3500 kPa), 0,5 bar (50 kPa) a 10 bar (1000 kPa) o 1 bar (100 kPa) a 5 bar (500 kPa). En algunas modalidades de ejemplo de la reacción realizada como una reacción en fase líquida, el disolvente es normalmente un gas a la temperatura de reacción, pero se mantiene en la fase líquida mediante la realización de la reacción a una presión elevada.

[00129] Cuando se realiza como una reacción en fase líquida, la reacción se realiza normalmente a una temperatura y presión por debajo del punto crítico del disolvente, donde la presión puede ser tan baja como 1 bar (100 kPa), tan alta como 2 bar (200 kPa), 5 bar (500 kPa), 10 bar (1000 kPa), 15 bar (1500 kPa), 20 bar (2000 kPa), 25 bar (2500 kPa), 30 bar (3000 kPa), 35 bar (3500 kPa), o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como 1 bar (100 kPa) a 35 bar (3500 kPa), 1 bar (100 kPa) a 10 bar (1000 kPa) o 1 bar (100 kPa) a 5 bar (500 kPa).

[00130] La eficiencia de la reacción puede expresarse en términos de conversión de oxima, la selectividad del producto deseado o el rendimiento. La conversión es una medida

de la cantidad de reactivo de oxima que se consume por la reacción. Se desean mayormente las conversiones más altas. La conversión se calcula como:

$$\text{Conversión (\%)} = 100\% \times \left(1 - \frac{\text{moles de oxima restante}}{\text{moles de oxima suelta}} \right)$$

[00131] La selectividad es una medida de la cantidad del producto deseado que se produce en relación con todos los productos de reacción. Se desea mayormente una selectividad mayor. La baja selectividad indica un mayor porcentaje de reactivo que se utiliza para formar productos diferentes a la lactama deseada. La selectividad se calcula como:

$$\text{Selectividad (\%)} = 100\% \times \frac{\text{moles de lactama deseada producida}}{\text{moles de oxima suelta} - \text{moles de oxima restante}}$$

[00132] El rendimiento es una medida que combina selectividad y conversión. El rendimiento indica cuanta de la oxima entrante se hace reaccionar para formar la lactama deseada. El rendimiento se calcula como:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \text{Selectividad (\%)} \times \text{Conversión (\%)} / 100\%$$

[00133] Los métodos de acuerdo con la presente divulgación resultan en una conversión y selectividad alta de la lactama deseada.

[00134] En modalidades típicas, la conversión es del 50% o superior. En una modalidad más específica, la conversión es de aproximadamente 50% a aproximadamente 100%. Por ejemplo, la conversión puede ser tan baja como aproximadamente 50%, 60%, 70%, 75%, o tan alta como aproximadamente 80%, 85%, 90%, 95%, 97,5%, 99%, 99,5%, acercándose a 100% o 100%, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como de 50% a 100%, de 75% a 99,5% o de 80% a 99%.

[00135] En modalidades típicas, la selectividad es del 50% o superior. En una modalidad más específica, la selectividad es tan baja como aproximadamente 50%, 55%, 60%, 65%, o tan alta como aproximadamente 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 97,5% , 99%, 99,5%, acercándose a 100%, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como de 50% a 100%, de 75% a 99,5% o de 80% a 99%.

[00136] En modalidades típicas, el rendimiento es del 30% o superior. En una modalidad más específica, el rendimiento es tan bajo como aproximadamente 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, o tan alto como aproximadamente 70%, 75%, 80% ,

85%, 90%, 95%, 97,5%, 99%, 99,5%, acercándose a 100%, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tales como de 50% a 100%, de 75% a 99,5 % o de 80% a 99%.

[00137] Los métodos de acuerdo con la presente divulgación incluyen un reactivo de oxima sometido a una reacción de transposición de Beckmann en presencia de un catalizador. Haciendo referencia a la figura 2, los catalizadores de ejemplo incluyen materiales naturales y sintéticos, incluyendo tamices moleculares, materiales microporosos, tales como zeolitas 102, materiales de aluminofosfato (AIPO) (no se muestran) y materiales de silicoaluminofosfato (SAPO) 104 y materiales mesoporosos, tales como sílice mesoporoso 106. Tal como se ilustra en la figura 2, los materiales microporosos, tales como zeolita 102 y SAPO 104, incluyen ilustrativamente uno o más microporos 110 y el material mesoporoso, tales como sílice mesoporosa 106, incluyen ilustrativamente uno o más mesoporos 112. Tal como se muestra en la figura 2, los microporos 110 y los mesoporos 112 pueden incluir una pluralidad de sitios activos 114, tales como un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo.

[00138] Los catalizadores aluminofosfatos (AIPO) son materiales microporosos conocidos por ser útiles como catalizadores. Los catalizadores AIPO incluyen repetición de tetraedros AIO₄ y PO₄. Es posible modificar las propiedades catalíticas de un catalizador AIPO específico por medio de, por ejemplo, la elección de topología, la sustitución isomorfa, la deposición, injertar y similares. Tal como se muestra en la figura 3, los átomos de fósforo y/o de aluminio en la red pueden ser sustituidos de manera isomorfa. Una sustitución isomorfa de un átomo de aluminio con un metal (+2) o (+3) se ilustra como una sustitución de Tipo I, una sustitución isomorfa de un átomo de fósforo con un metal (+4) o (+5) se ilustra como una sustitución de Tipo II y las sustituciones isomorfas de tanto un átomo de aluminio como de fósforo con metal (+4) se ilustra como una sustitución de Tipo III. Los metales de ejemplo que pueden sustituirse isomórficamente para formar una sustitución de Tipo I incluyen cobalto, cobre, níquel y zinc. Los metales de ejemplo que pueden sustituirse isomórficamente para formar una sustitución de Tipo II incluyen titanio, vanadio, silicio, germanio y estaño.

[00139] Una clase de catalizadores AIPO conocidos por ser útiles como catalizadores son los catalizadores silicoaluminofosfato (SAPO) que contienen silicio. Métodos de ejemplo para la preparación de ciertos catalizadores SAPO se proporcionan en la Patente de Estados Unidos. No. 4.440.871 a Lok, et al., Patente de Estados Unidos. No. 8.772.476 a Levy, et al, N. Jappar, Y. Tanaka, S. Nakata, y T. Tatsumi, "Synthesis and Characterization of a New Titanium Silicoaluminophosphate: TAPSO-37," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 23, Issues 3-4, Agosto de 1998, págs. 169-178, J. Paterson, et al., "Engineering Active Sites for Enhancing Synergy in Heterogeneous Catalytic Oxidations," Chemical Communications, 47, págs. 517-519, 2011, y M. E. Potter, et al., "Role of

Isolated Acid Sites and Influence of Pore Diameter in the Low-Temperature Dehydration of Ethanol,” ACS Catal., 4(11), pp. 4161-4169, cuyas divulgaciones se incorporan al presente documento por referencia.

[00140] También se puede determinar el porcentaje en peso de silicio en el catalizador formado. Un método de ejemplo para la determinación del porcentaje en peso de silicio es por plasma acoplado inductivamente. Normalmente, el silicio comprende de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso del peso total del catalizador. En aún otra modalidad, el silicio comprende un porcentaje en peso del peso total del catalizador a partir de un mínimo de 1 % en peso, 1,5 % en peso, 2 % en peso, 2,5 % en peso, un máximo de 6 % en peso, 7 % en peso, 8 % en peso, 9 % en peso, 10 % en peso o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores.

[00141] En la figura 4A se ilustra un catalizador SAPO microporoso de ejemplo, SAPO-5. El SAPO-5 es un catalizador silicoaluminofosfato o aluminofosfato que contiene silicio con el código del marco de Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) AFI que se describe en el Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed., Baerlocher, et al., Elsevier, Amsterdam (2007), cuya divulgación se incorpora aquí por referencia en su totalidad. El catalizador SAPO-5 comprende una pluralidad de microporos 110 que tienen una abertura de poro de 7,3 Å. El catalizador comprende una pluralidad de átomos de silicio 116 sustituidos isomórficamente por fósforo en el marco, lo que lleva a la formación de sitios activos 114.

[00142] En la figura 4B se ilustra un catalizador SAPO microporoso de ejemplo, SAPO-34. EL SAPO-34 es un catalizador silicoaluminofosfato o aluminofosfato que contiene silicio con el código del marco de Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) CHA. El catalizador SAPO-34 comprende una pluralidad de microporos 110 que tienen una abertura de poro de 3,8 Å. El catalizador comprende una pluralidad de átomos de silicio 116 sustituidos isomórficamente por fósforo en el marco, lo que lleva a la formación de sitios activos 114.

[00143] En la figura 4C se ilustra un catalizador SAPO microporoso de ejemplo, SAPO-37. El SAPO-34 es un catalizador silicoaluminofosfato o aluminofosfato que contiene silicio con el código del marco de Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) FAUFAU que se describe en el Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed., Christian Baerlocher, Lynne B. McCusker and David H. Olson, Elsevier, Amsterdam (2007), cuya divulgación se incorpora aquí por referencia en su totalidad. El catalizador SAPO-37 comprende jaulas de sodalita unidas entre sí a través de 6,6 (doble-6) unidades de construcción secundarias. Doce de estas jaulas de sodalita se utilizan entonces para crear una estructura de superjaula de la que la abertura de poro 110 es de 7,4 Å y el diámetro interno de la superjaula se encuentra en la región de 12-14 Å. El catalizador comprende una pluralidad de átomos de

silicio 116 sustituidos isomórficamente por fósforo en el marco, lo que lleva a la formación de sitios activos 114.

[00144] Otros catalizadores microporosos de ejemplo incluyen AIPO-11 (código del marco de IZA AEL), AIPO-18 (código del marco de IZA AEI), AIPO-31 (código del marco de IZA ATO), AIPO-37 (código del marco de IZA FAU), AIPO-41 (código del marco de IZA AFO), AIPO-44 (código del marco de IZA CHA) y estructuras monometálicas y bimetálicas correspondientes, en donde el metal se selecciona entre Mn, Fe, Cu, Mg, Cr, Co, Ni, Zn, Si, Ti, V y Sn. En una modalidad más específica, el catalizador es un catalizador SAPO, tal como SAPO-5, SAPO-11, SAPO-18, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-37, SAPO-41 o SAPO-44.

[00145] En una modalidad, el catalizador AIPO o catalizador SAPO es un catalizador poroso jerárquico (HP). Los catalizadores HP AIPO o los catalizadores HP SAPO incluyen poros de más de una escala de longitud, tal como el catalizador SAPO jerárquico ilustrado 108 que se ilustra en la figura 2. En una modalidad más específica, el catalizador HP AIPO o el catalizador HP SAPO incluyen distribución de poros bimodal, tal como un primer marco poroso 110 que comprende una pluralidad de microporos y un segundo marco poroso 112 que comprende una pluralidad de mesoporos. En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico incluye una pluralidad de microporos de un mínimo de 3 Å, 4 Å, 5 Å, 6 Å, de un máximo de 7 Å, 8 Å, 9 Å, 10 Å, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera de los dos valores anteriores, tales como de 3 Å a 10 Å, de 3 Å a 6 Å, de 3 Å a 4 Å, de 7 Å a 10 Å o de 7 Å a 8 Å. En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico incluye una pluralidad de mesoporos de un mínimo 15 Å, 20 Å, 25 Å, 30 Å, de un máximo de 35 Å, 40 Å, 45 Å, 50 Å, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera de los dos valores anteriores, tales como de 15 Å a 50 Å, de 20 Å a 40 Å o de 15 Å a 40 Å.

[00146] El marco de microporo 110 y el marco de mesoporo 112 están interconectados. Tanto el marco microporoso 110 como el marco mesoporoso 112 pueden incluir sitios activos 114, tales como átomos de hidrógeno o grupos hidroxilo. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que los microporos poseen sitios activos para catalizar la reacción de transposición de Beckmann, mientras que los mesoporos ayudan en la difusión de moléculas dentro y fuera de los sitios activos.

[00147] Los AIPO jerárquicos de ejemplo incluyen HP Mn AIPO-5, informado por Zhou, et al., "Synthesis of hierarchical MeAPO-5 molecular sieves - Catalysts for the oxidation of hydrocarbons with efficient mass transport," Microporous and Mesoporous Materials, Vol 161, págs. 76-83, 2012, y HP SiAIPO-5, informado por Danilina, et al, "Influence of synthesis parameters on the catalytic activity of hierarchical SAPO-5 in space-demanding alkylation reactions," Catalysis Today, Vol. 168(1), págs. 80-85, 2011.

[00148] Haciendo referencia a continuación a la figura 5, se ilustra un catalizador SAPO jerárquico de ejemplo 108. Tal como se muestra en la figura 5, el catalizador SAPO jerárquico de ejemplo incluye tanto una pluralidad de microporos 110 como uno o más mesoporos 112. Los microporos ilustrados en la figura 5 están formados por la red cristalina de la repetición de tetraedros AIO 4 y PO₄, que pueden sustituirse isomórficamente con un átomo de silicio 116. Tal como se ilustra en la figura 5, el catalizador SAPO puede incluir sustituciones Tipo II en los microporos, siempre que un protón disponible se extienda desde la red en el microporo como un sitio activo ácido de Brønsted potencial 114. Tal como se ilustra adicionalmente en la figura 5, el SAPO también puede incluir sustituciones Tipo II en los mesoporos más grandes, siempre que tanto los protones como los grupos hidroxilos se extiendan desde la red para servir como un sitio activo ácido de Brønsted potencial 114. Sin desear limitarse a ninguna teoría particular, se cree que la presencia de silanoles puede proporcionar propiedades deseables en el catalizador, tales como hidrofiliicidad adicional, sitios ácidos adicionales, el potencial para funcionalizar otros sitios activos, un cambio en el área superficial, densidad mejorada de sitios ácidos y resistencia mejorada de sitios ácidos.

[00149] Tal como se muestra en la figura 5, el marco de microporo 110 y el marco de mesoporo 112 están interconectados. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que los microporos 110 poseen sitios activos para catalizar la reacción de transposición de Beckmann, mientras que los mesoporos 112 ayudan en la difusión de moléculas dentro y fuera de los sitios activos. Los microporos 110 tienen la misma abertura de poro que el catalizador SAPO microporoso sobre el que se basa el catalizador jerárquico. En contraste, el mesoporo 112 en el catalizador SAPO jerárquico 108 que se ilustra en la figura 5 tiene un diámetro de poro más grande que la abertura de poro de los microporos circundantes 110.

[00150] En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico incluye una pluralidad de microporos que tienen un volumen total de un mínimo de 0,05 cm³/g, 0,07 cm³/g, 0,10 cm³/g, 0,12 cm³/g, de un máximo de 0,14 cm³/g, 0,19 cm³/g, 0,20 cm³/g, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera de los dos valores anteriores, tal como 0,05 cm³/g a 0,20 cm³/g o 0,10 cm³/g a 0,14 cm³/g, y una pluralidad de mesoporos que tienen un volumen total de un mínimo de 0,08 cm³/g, 0,10 cm³/g, 0,11 cm³/g, de un máximo de 0,12 cm³/g, 0,15 cm³/g, 0,17 cm³/g, 0,20 cm³/g, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera de los dos valores anteriores, tal como de 0,08 cm³/g a 20 cm³/g o de 0,10 cm³/g a 0,15 cm³/g. En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico tiene más área superficial y/o volumen de poro que el material microporoso correspondiente.

[00151] En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico es un AIPO seleccionado de HP AIPO-5, HP AIPO-11, HP AIPO-18, HP AIPO-31, HP AIPO-34, HP AIPO-37, HP AIPO-41, HP AIPO-44 y sus estructuras monometálicas y bimetálicas, en

donde el metal se selecciona entre Mn, Fe, Cu, Mg, Cr, Co, Cu, Zn, Si, Ti, V y Sn. En una modalidad de ejemplo, el metal es cobalto. En una modalidad más específica, el catalizador jerárquico es un catalizador AIPO poroso jerárquico (HP) de cobalto, tal como HP Co AIPO-5. En una modalidad de ejemplo, el metal es titanio. En una modalidad más específica, el catalizador jerárquico es un catalizador AIPO poroso jerárquico de titanio, tal como HP Ti AIPO-5. En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico es bimetalico, en donde los metales son cobalto y titanio. En una modalidad más específica, el catalizador jerárquico es un catalizador AIPO poroso jerárquico bimetalico de cobalto y titanio seleccionado del grupo que consiste en HP Co Ti AIPO-5, HP Co Ti AIPO-11, HP Co Ti AIPO-18, HP Co Ti AIPO-31, HP Co Ti AIPO-34, HP Co Ti AIPO-37, HP Co Ti AIPO-41, HP Co Ti AIPO-44. En una modalidad más específica, el catalizador jerárquico es un catalizador AIPO poroso jerárquico bimetalico de cobalto y titanio, tal como HP Co Ti AIPO-5.

[00152] En una modalidad de ejemplo, el catalizador jerárquico es un catalizador SAPO poroso jerárquico (HP), tal como SAPO-5, SAPO-11, SAPO-18, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-37, SAPO-41 o SAPO-44.

[00153] En una modalidad de ejemplo, el catalizador SAPO jerárquico se selecciona de un catalizador SAPO-5 jerárquico, un catalizador SAPO-34 jerárquico y un catalizador SAPO-37 jerárquico. En una modalidad de ejemplo, el catalizador SAPO jerárquico se selecciona de un catalizador SAPO-5 jerárquico y un catalizador SAPO-34 jerárquico. En una modalidad de ejemplo, el catalizador SAPO jerárquico es un catalizador SAPO-5 jerárquico. En una modalidad de ejemplo, el catalizador SAPO jerárquico es un catalizador SAPO-34 jerárquico. En una modalidad de ejemplo, el catalizador SAPO jerárquico es un catalizador SAPO-37 jerárquico.

[00154] En una modalidad, los catalizadores jerárquicos, tales como catalizadores AIPO y SAPO jerárquicos, pueden formarse utilizando una técnica de plantillaje suave, tal como se ilustra en la figura 6. Tal como se ilustra en la figura 6, se utilizó un tensioactivo organosilano 120, tal como un cloruro amónico dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil] (DMOD), en combinación con un agente director de estructura (SDA) 122 y precursores de metal 124. Agentes directores de estructura 122 de ejemplo incluyen trietilamina e hidróxido de trietilamonio. Precursores de metal de ejemplo incluyen isopropóxido de aluminio. DMOD es un tensioactivo 120 de ilustración que contiene una cadena de carbono 18 y un cabezal que contiene silicio. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la porción de sílice del tensioactivo se incorpora en el marco SAPO y luego del cálculo de la cola hidrófoba orgánica se pueden formar sitios silanol adicionales. Estos sitios adicionales también pueden proporcionar sitios activos para la transposición de Beckmann.

[00155] Haciendo referencia a la figura 6, en una modalidad de ejemplo, se añade gota a gota una fuente de silicio, tal como sílice, a una mezcla de tensioactivo 120, SDA 122, y de precursor de metal 124 y se agita. El material resultante se cristaliza para formar el material SAPO poroso jerárquico 108, incluyendo una pluralidad de microporos 110 de la estructura cristalina SAPO y una pluralidad de mesoporos 112 del tensioactivo.

[00156] En una modalidad de ejemplo, el tensioactivo incluye una cadena de carbono de un mínimo de 5 carbonos, 8 carbonos, 10 carbonos, 15 carbonos, un máximo de 18 carbonos, 20 carbonos, 25 carbonos, 30 carbonos, o más, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera de los dos valores anteriores, tal como de 5 a 30 carbonos, de 8 a 25 carbonos, o de 15 a 20 carbonos. En una modalidad de ejemplo, el tensioactivo incluye un grupo de cabezal que contiene silicio. En otra modalidad de ejemplo, el tensioactivo incluye un grupo de cabezal polar que contiene al menos uno de carbono, nitrógeno, silicio y fósforo.

[00157] En una modalidad, el catalizador jerárquico se forma a partir de una relación de aluminio: fósforo: SDA: agua: sílice: tensioactivo de aproximadamente 1 Al: 1 P: 1 SDA: 65 FI2O: 0.15 Si: tensoactivo 0,5. En una modalidad, el catalizador jerárquico se forma a partir de una relación de aluminio: fósforo: SDA: agua: sílice: tensioactivo de aproximadamente 1 Al: 1 P: 0,8 SDA: 50 FI2O: 0.15 Si: tensoactivo 0,5. SDA de ejemplo incluyen trietilamina e hidróxido de trietilamina. Tensoactivos de ejemplo incluyen DMOD.

[00158] En una modalidad, el catalizador jerárquico se cristaliza a una temperatura de aproximadamente 200°C durante aproximadamente 24 horas.

[00159] En una modalidad, el catalizador jerárquico es fase pura. En algunas modalidades, el catalizador jerárquico es un material SAPO que contiene silicio amorfo en una cantidad de un mínimo de 1 % en peso, 0,5 % en peso, 0,1 % en peso, 0,05 % en peso, 0,01 % en peso, 0 % en peso o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquiera de los dos valores anteriores.

[00160] En una modalidad, los catalizadores jerárquicos, tales como catalizadores AIPO y SAPO jerárquicos, pueden formarse mediante desmetalización post sintética de un marco microporoso. Reactivos de ejemplo para desmetalización de un marco microporoso de zeolita incluyen reactivos básicos, tales como hidróxido de sodio, y reactivos ácidos, tales como ácido clorhídrico. En una modalidad de ejemplo, se añade un catalizador microporoso a una base, tal como hidróxido de sodio, de hidróxido de tetrapropilamonio con bromuro de tetrapropilamonio, o a un ácido, tal como ácido clorhídrico. En una modalidad, se añade el catalizador microporoso a la base o ácido en presencia de un tensioactivo. En una modalidad, se añade el catalizador microporoso a la base o ácido sin un tensioactivo. El

material se asimila parcialmente, tal como a una temperatura entre 298K y 373K durante unos 30 minutos. Después del tratamiento, el material parcialmente asimilado se calcina bajo aire, tal como a una temperatura de aproximadamente 550°C durante 16 horas, con el fin de formar el material mesoporoso.

[00161] En una modalidad, la prueba de adsorción del material poroso jerárquico produce una isoterma de Tipo IV con histéresis, lo que indica adsorción polimolecular de un adsorbente poroso.

[00162] En una modalidad, los materiales porosos jerárquicos tienen celdas unitarias consistentes con la celda unitaria de los materiales microporosos correspondientes.

[00163] En una modalidad, los materiales porosos jerárquicos tienen sitios ácidos de Brønsted débiles aislados. En una modalidad, los materiales porosos jerárquicos no tienen acidez de Lewis.

[00164] En una modalidad, los materiales porosos jerárquicos tienen sitios de silicio tetraédricos aislados. En algunas modalidades, estos sitios pueden ser similares a los sitios de silicio tetraédricos aislados del material microporoso correspondiente. En algunas modalidades, los materiales porosos jerárquicos incluyen sitios activos de silanol.

Ejemplo 1: Síntesis de un SAPO-5 (SAPO-5) microporoso, un SAPO-5 (HP SAPO-5) jerárquicamente poroso

[00165] A continuación se describe el protocolo sintético para la sustitución isomorfa de Si en el marco AFI jerárquicamente poroso. Se desplegó un método equivalente para la síntesis del análogo microporoso sin la inclusión del tensioactivo cloruro amónico dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil] (DMOD).

[00166] Se añadió isopropóxido de aluminio (6,807 g, Aldrich) a un vaso de precipitados Teflon con ácido fosfórico (2,28 ml, 85% en H₂O, Aldrich) y agua (10 ml) y se agitó vigorosamente durante 1,5 horas hasta que se formó una solución homogénea. Se añadió gota a gota DMOD (1,2 ml, 72% en H₂O, Aldrich), seguido inmediatamente por la adición gota a gota de trietilamina (3,7 ml, Aldrich) y luego agua (20 ml). La solución más densa resultante se agitó durante una hora. Se añadió gota a gota sol de sílice (0,771 ml, 40% en agua, Aldrich) y el gel se agitó durante otras 1,5 horas para obtener un gel blanco con la composición: 1 Al: 1 P: 0,8 TEA: 50 H₂O: 0,15 Si: 0,05 DMOD.

[00167] El gel se dividió entre tres autoclaves de acero inoxidable recubiertas con teflón de 23 ml que se transfirieron a un horno asistido con ventilador precalentado (WF-30 Lenton) a 200°C durante 24 horas.

[00168] El producto sólido blanco a partir de cada autoclave se recogió por filtración y se lavó con 500 ml de agua desionizada. El producto se dejó secar a 80°C durante la noche. El catalizador así sintetizado se calcinó en un horno de tubo bajo un flujo de aire a 550°C durante 16 horas para producir un sólido blanco.

Ejemplo 2: Síntesis de un SAPO-34 (SAPO-34) microporoso y un SAPO-34 (HP SAPO-34) jerárquicamente poroso

[00169] A continuación se describe el protocolo sintético para la sustitución isomorfa de Si en el marco CHA jerárquicamente poroso. Se desplegó un método equivalente para la síntesis del análogo microporoso sin la inclusión del tensioactivo cloruro amónico dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil)] (DMOD).

[00170] Se añadió isopropóxido de aluminio (4,5450 g, Aldrich) a un vaso de precipitados Teflon con hidróxido de tetraetilamonio (TeaOH) (9,14 ml, 35% en H₂O, Aldrich) y se agitó durante una hora. Se añadió lentamente sílice de pirólisis (0,2 g) y se agitó durante diez minutos. Se añadió gota a gota DMOD (0,8 ml, 72% en agua, Aldrich) y el gel de color blanco opaco se agitó durante una hora. Se añadió gota a gota agua desionizada (14 ml) seguido directamente por el ácido fosfórico (1,5 ml, 85% en H₂O, Aldrich). El gel se agitó vigorosamente durante dos horas para producir un gel blanco con la composición: 1 Al: 1 P: 1 TeaOH: 65 H₂O: 0.15 Si: 0.05 DMOD.

[00171] Los contenidos del gel se dividieron entre dos autoclaves de acero inoxidable recubiertas con teflón de 23 ml que se transfirieron a un horno asistido con ventilador precalentado (WF-30 Lenton) a 200°C durante 24 horas.

[00172] El producto sólido blanco a partir de cada autoclave se recogió por filtración y se lavó con 500 ml de agua desionizada. El producto se dejó secar a 80°C durante la noche. El catalizador así sintetizado se calcinó en un horno de tubo bajo un flujo de aire a 550°C durante 16 horas para producir un sólido blanco.

Ejemplo 3: Síntesis de un SAPO-37 (SAPO-34) microporoso y un SAPO-37 (HP SAPO-37) jerárquicamente poroso

[00173] A continuación se describe el protocolo sintético para la sustitución isomorfa de Si en el marco FAU jerárquicamente poroso. Se desplegó un método equivalente para la síntesis del análogo microporoso sin la inclusión del tensioactivo cloruro amónico dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil)] (DMOD).

[00174] Se añadió lentamente boehmita (5,5844 g) a una solución de ácido fosfórico (85 % en peso, 9,251 g) y agua desionizada (10 g) en un vaso de precipitados Teflon. La

mezcla blanca espesa se agitó magnéticamente durante 7 horas y se marcó como solución A.

[00175] La solución B se preparó añadiendo gota a gota DMOD (72 % en peso, 2 ml) a una solución de hidróxido de tetra propil amonio, TPAOH (40 % en peso, 38.689 g) e hidróxido de amonio tetra metilo. TMAOH (0,365 g), seguido por sílice de pirólisis (1 g). La solución B se agitó durante 2 horas.

[00176] Una vez tanto la solución A como la B se hayan homogeneizado se añade gota a gota solución B a la solución A para crear una mezcla muy espesa. Esto se agitó durante 68 horas. Luego se transfirió a autoclaves y se cristalizó a 200°C durante 24 horas.

[00177] El sólido blanco resultante se filtró con 1 litro de agua desionizada y se dejó secar en un horno (80°C) durante la noche. El catalizador se calcinó a 550°C durante 16 horas bajo aire para producir un sólido blanco.

Ejemplo 4: Caracterización de catalizadores

Difracción de rayos X de polvo

[00178] Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X de polvo (PXRD) utilizando un difractómetro Bruker D2 que utilizan radiación Cu K al donde $\text{\AA} = 1,54056$. Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo utilizando un difractómetro Bruker C2 GADDS. Los catalizadores jerárquicos se confirmaron para retener sus celdas unitarias parentales a través de pXRD (figuras 7A-7C). Las redes parentales correspondientes fueron similares a los análogos microporosos (véase, por ejemplo, figuras 8A, 8B, 9A y 9B) y confirmó que los catalizadores jerárquicos eran en fase pura y que retuvieron su cristalinidad.

[00179] Tal como se muestra en la figura 7A-7C, la fase de pureza y cristalinidad de todos los materiales se confirmó mediante difracción de rayos X de polvo. Todas las señales se pueden atribuir a la estructura AFI, CHA, o FAU correspondiente de acuerdo con la base de datos de IZA. Los valores de refinamiento de referencia de celda para los catalizadores AFI y CHA calcinados se presentan como las figuras 8 y 9. Los resultados fueron consistentes con el marco AFI esperado para SAPO-5 y HP SAPO-5 y el marco CHA esperado para SAPO-34 y SAPO HP-34.

[00180] Las mediciones XRD de ángulo bajo de las muestras jerárquicas, que se muestran en los insertos de las figuras 7A y 7B, reveló un pico a ángulos bajos, que estaba ausente en las muestras microporosas. Este pico indica la presencia de mesoporos en las muestras jerárquicas.

Área superficial BET

[00181] Los experimentos de desorción de adsorción de nitrógeno se realizaron utilizando un aparato Gemini 2575 Brunauer-Emmett-Teller (BET) con nitrógeno como gas de adsorción a 77K.

[00182] Las mediciones BET para cada catalizador se presentan en la Tabla 1. Tal como se muestra en la Tabla 1, los catalizadores jerárquicos tuvieron un área superficial general mayor (S_{BET}), un volumen de microporos mayor (V_{micro}) y un volumen de mesoporos mayor (V_{meso}) que los materiales microporosos correspondientes.

Tabla 1: Propiedades BET.

Muestra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)
SAPO-5	137	0,06	0,04
HP SAPO-5	237	0,07	0,11
SAPO-34	407	0,14	0,09
HP SAPO-34	566	0,19	0,17
SAPO-37	623,6	0,26	0,11
HP SAPO-37	482,2	0,11	0,27

[00183] Las isothermas de desorción de adsorción N₂ de HP SAPO-5, SAPO HP-34 y SAPO-37, que se muestran en la figuras 10A-10C, son típicos de una isoterma de tipo IV con una histéresis. Las isothermas de tipo IV exhibidas con histéresis para los materiales porosos jerárquicos son consistentes con la presencia de mesoporos en los marcos jerárquicos correspondientes.

[00184] Las curvas de volumen de poro de adsorción BJH proporcionadas como insertos en las figuras 10A-10C confirman además la presencia de mesoporos con un diámetro entre aproximadamente 20 Å y aproximadamente 60 Å en los sistemas jerárquicos, así como la ausencia de tales mesoporos en los materiales microporosos.

[00185] Los catalizadores jerárquicos exhibieron isothermas de tipo IV (figuras 10A-10C) con histéresis, lo cual es consistente con la presencia de mesoporos. Las áreas superficiales y los volúmenes de mesoporos también fueron más altos en los catalizadores jerárquicos en comparación con los análogos microporosos, consistente con la incorporación de mesoporos en los marcos jerárquicos (Tabla 1). Las curvas de distribución de poro de adsorción BJH apoyan además la presencia de mesoporos en los sistemas jerárquicos y la ausencia de dichos mesoporos en los catalizadores microporosos (figuras 10A-10C).

Imágenes de microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión

[00186] La porosidad de los materiales jerárquicos se evaluó adicionalmente a través de microscopia electrónico de barrido (SEM) (figuras 11-14). La figura 11A ilustra los cristales hexagonales alargados de SAPO-5 microporoso. La figura 11B ilustra los cristales del HP SAPO-5 poroso jerárquico. La figura 11C ilustra cristales cúbicos de SAPO-34 microporo. La figura 11D ilustra los cristales del HP SAPO-34 poroso jerárquico. Las imágenes del material poroso jerárquico en las figuras 11B y 11D representan partículas más grandes que los materiales microporosos correspondientes en las figuras 11A y 11C. Los materiales jerárquicos parecen incluir agregados de cristales más pequeños.

[00187] Tal como se muestra en las figuras 12A y 12B, el HP SAPO-34 se compone de cristales bien dispersados en bloques, así como aglomeraciones más grandes de posibles cristales entrecrecidos y menos dispersos.

[00188] Las imágenes SEM indican que las muestras tienen una composición bastante uniforme en toda la muestra. Tal como se muestra en la imagen SEM y los datos de dispersión de energía (EDS) correspondientes de la figura 13, la composición del HP SAPO-34 es bastante uniforme. Tal como se muestra en la imagen SEM y los datos de dispersión de energía (EDS) correspondientes de la figura 14, la composición del HP SAPO-5 es bastante uniforme.

[00189] La porosidad de los materiales jerárquicos se evaluó adicionalmente mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) (figuras 15-19). Las imágenes TEM indican las muestras que tiene una composición bastante uniforme en toda la muestra y revelaron mesoporosidad fina en ambos HP SAPO cristalinos (véase figuras 17-19).

[00190] Tal como se muestra la imagen TEM un análisis elemental de la figura 15, el material HP SAPO-5 tenía regiones de mesoporosidad en la región de fallo 130. El análisis elemental de la relación de AI: Si: P fue como se esperaba para un material SAPO.

[00191] Se confirmó la estructura cristalina de red de cada una de HP SAPO-5 y HP SAPO-34. Tal como se muestra en la figura 16, se confirmó que el patrón de difracción de la porción seleccionada del material HP SAPO-5 era AFI. El análisis elemental en la figura 15 es consistente con la relación AI: P: Si esperada para un material SAPO.

[00192] A partir de los patrones de TEM y de difracción de HP SAPO-34 fue posible dilucidar las formas alargadas y en forma de barra de los mesoporos, además de su posicionamiento perpendicular y paralelo a los vectores base romboédricos. Estaba claro que estos mesoporos estaban bien conectados dentro de la red microporosa. (figuras 17, 18). Tal como se muestra en la figura 17, se confirmó que el patrón de difracción de la porción seleccionada del material HP SAPO-5 era AFI. El análisis elemental en la figura 17 es consistente con la relación AI: P: Si esperada para un material SAPO. Los dos

reflexiones (101) (RHS ref 1) y (-1,1,1) (RHS ref 2) son equivalentes a (100) y (101) (por lo tanto los poros parecen tener morfología en forma de barra) en paralelo alargado a uno u otro a los vectores de base romboédricos. Tal como se muestra en la figura 18, que incluye una imagen TEM y un patrón de difracción de HP SAPO-34 desde la misma ubicación, la indexación indica que los poros son alargados perpendicularmente al plano (101). Esto es equivalente a la (100) de la celda unitaria tipo romboédrica.

[00193] La imagen TEM y EDS del HP SAPO-34 en la figura 19 muestra además la presencia de algo de porosidad secundaria 132.

Ejemplo 5: Transposición de Beckmann de vapor de oxima de ciclohexanona y oxima de ciclooctanona

[00194] El rendimiento catalítico de las muestras de HP SAPO-5 y HP SAPO-34 jerárquicos se comparó con la de las muestras SAPO-5 y SAPO-34 microporosas. Se realizó una transposición de Beckmann de vapor de oxima de ciclohexanona (véase figura 1A) para cada par de catalizadores microporosos y jerárquicos.

[00195] Se embolsó un reactor cilíndrico con lecho de cuarzo fijo (4 mm de diámetro) con una fritada de cuarzo con una capa de 0,5 cm de perlas de vidrio (1 mm), una capa de 4 cm de catalizador peletizado (0,2 g) y se colocaron otros 20 cm de perlas de vidrio (1 mm) dentro de la unidad de calentamiento del conjunto del reactor. La muestra fue entonces pretratada en 673K bajo un flujo de 50 ml/min de gas helio durante una hora. A continuación, la temperatura se bajó a 598K y el flujo de helio se redujo a 33,3 ml/hora. Se alimentó una alimentación de líquido de 100 g/litro de oxima de ciclohexanona en etanol en el reactor para mantener una WHSV de 0,79 hr⁻¹ que fue controlado por una bomba de jeringa electrónica. Se tomó una muestra después de cada hora cuando se alcanzó el estado de equilibrio. Las muestras se analizaron utilizando un cromatograma de gases PerkinElmer Glarus 480 con FID y usando una columna Elite 5, las áreas de pico se calibraron usando factores de respuesta predeterminados con mesitileno como un estándar interno.

[00196] La solución de alimentación para evaluar el balance de carbono usando mesitileno como estándar interno se compone de: mesitileno: 0,444g; oxima de ciclohexanona: 4,10g; EtOH: 36,000g.

[00197] Al llevar a cabo un procedimiento idéntico al que se describió anteriormente, se obtuvieron los siguientes datos GC a 598K, WHSV de 0,79 h⁻¹ con HP SAPO-5 y mediante el uso de los factores de respuesta fue posible calcular el número de moles de las áreas de picos.

[00198] La figura 20A muestra la conversión del SAPO-5 microporoso y del HP SAPO-5 jerárquico y la figura 20B muestra la selectividad para la ϵ -caprolactama de la reacción. La figura 20C muestra el rendimiento correspondiente para las reacciones.

[00199] La figura 20D muestra la conversión del SAPO-34 microporoso y del HP SAPO-34 jerárquico y la figura 20E muestra la selectividad para la ϵ -caprolactama de la reacción. La figura 20F muestra el rendimiento correspondiente para las reacciones.

[00200] Tal como se muestra en las figuras 20A-20F, los catalizadores jerárquicos proporcionan un rendimiento superior en comparación con los catalizadores microporosos. Los catalizadores jerárquicos fueron capaces de mantener tanto una conversión constante (figuras 20A, 20D) como una selectividad relativamente constante (figuras 20B, 20E), mientras que parece ser que los catalizadores microporosos correspondientes se desactivaban. Por ejemplo, el HP SAPO-5 conserva una conversión $> 97\%$, mientras que la actividad de SAPO-5 comenzó al 71% y se redujo drásticamente a sólo el 33% durante 7 horas.

[00201] También se investigaron el rendimiento del catalizador microporoso industrial H-ZSM-5 y los catalizadores MCM-41 mesoporosos. La conversión de H-ZSM-5 y MCM-41 se muestra en la figura 20G y las selectividades para la ϵ -caprolactama se muestran en la figura 20H. La figura 20I muestra el rendimiento correspondiente para las reacciones.

[00202] Parece ser que el catalizador H-ZSM-5 microporoso, similar a los SAPO-5 y SAPO-34 microporosos, se desactivaba rápidamente. El catalizador mesoporoso MCM-41 fue rápidamente desactivado y exhibió mucha menos conversión y selectividad inicial que los catalizadores jerárquicos.

[00203] Los materiales jerárquicos proporcionan generalmente una conversión y selectividad alta, así como en general una longevidad mejorada en comparación con los materiales restantes. Sin desear estar ligado por ninguna teoría en particular, se cree que el marco microporoso de los catalizadores jerárquicos proporciona sitios activos para la reacción de transposición de Beckmann y que los mesoporos conectados proporcionados mejoran la difusión de las oximas y/o las lactamas cíclicas hacia y desde los sitios activos.

[00204] Se continuó un protocolo idéntico para la transposición de Beckmann en fase de vapor de la oxima ciclooctanona más exigente para formar la caprilolactama correspondiente (véase figura 1C).

[00205] La figura 21A muestra la conversión del SAPO-5 microporoso y del HP SAPO-5l jerárquico y la figura 21B muestra la selectividad para la lactama deseada. La figura 21C muestra el rendimiento correspondiente para las reacciones.

[00206] La figura 21D muestra la conversión del SAPO-34 microporoso y del HP SAPO-34 jerárquico y la figura 21E muestra la selectividad para la lactama deseada. La figura 21F muestra el rendimiento correspondiente para las reacciones.

[00207] La figura 21G muestra la selectividad del H-ZSM-5 microporoso y del MCM-41 mesoporoso y la figura 21H muestra la selectividad para la lactama deseada. La figura 20I muestra el rendimiento correspondiente para las reacciones.

[00208] Para la reacción de la oxima de ciclooctanona, ambos catalizadores jerárquicos proporcionan selectividad relativamente buena.

[00209] Con respecto a SAPO-5 y HP SAPO-5, se observa que la selectividad aumenta con el tiempo. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, esto puede sugerir que algunos de los sitios ácidos fuertes originales se bloquean durante el curso de la reacción, dejando que los sitios activos más débiles deseados participen en la reacción con más frecuencia, lo que a su vez resulta en una selectividad mayor a la lactama. También es posible que los sitios ácidos se modifiquen o modulen en el transcurso de la reacción, convirtiéndose con el tiempo así en sitios ácidos más susceptibles/conducentes a la selectividad deseada. Con respecto a SAPO-34 y SAPO HP-34, la selectividad a la lactama permanece bastante constante durante el curso de la reacción.

[00210] Como con la reacción de la oxima de ciclohexanona, los catalizadores jerárquicos retuvieron sus actividades altas con la oxima de ciclooctanona más de 7 horas, mientras que las actividades de los catalizadores microporosos se redujeron significativamente. En particular, el HP SAPO-34 es igual de activo en la transposición de la oxima de ciclohexanona como en la transposición de la oxima ciclooctanona, pero la actividad del SAPO-34 microporoso de comparación en la transposición de la oxima de ciclooctanona es mucho más baja, similar al H-ZSM -5.

[00211] Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que esto podría deberse a la reacción que se produce en la boca de los poros del catalizador, lo que sería inaccesible para la oxima de ciclooctanona más grande. Por lo tanto, al incluir mesoporos en el catalizador es posible aumentar la accesibilidad de los sitios activos hacia los sustratos voluminosos que resultan en conversiones más elevadas que los análogos microporosos. Alternativamente, o además de lo anterior, las mejoras observadas en el catalizador jerárquico podrían atribuirse a la presencia de los sitios de silanol adicionales, ya que estos sitios parecen ser la característica común en ambos catalizadores jerárquicos. Estos silanoles pueden atenuar las propiedades hidrófobas del catalizador y esto podría resultar en el catalizador que tiene la protección contra la desactivación.

[00212] Tal como se muestra en las figuras 20 y 21, los catalizadores jerárquicos proporcionan sitios activos similares en comparación con sus análogos microporosos, al tiempo que conservan niveles de conversión altos en el transcurso del tiempo de reacción observado.

[00213] Se investigó el efecto sobre la reacción de la temperatura. Tal como se muestra en la figura 22A, se proporciona una velocidad espacial horaria por peso (WHSV) de oxima de ciclohexanona de $0,79 \text{ hr}^{-1}$ a un reactor que contiene 0,2 g de catalizador como una solución de 10 % en peso de la oxima en etanol. La reacción se realizó a 300°C , 325°C , 350°C y 400°C . La conversión y la selectividad de la reacción para la ϵ -caprolactama como una función de tiempo se muestra en las figuras 22B y 22C.

[00214] Tal como se muestra en la figura 23A, se realizó un experimento similar utilizando HP SAPO-34 como el catalizador. La reacción se realizó a 300°C , 325°C , 350°C y 400°C . La conversión y la selectividad de la reacción para la ϵ -caprolactama como una función de tiempo se muestra en las figuras 23B y 23C.

[00215] Tal como se muestra en las figuras 22A-22C y 23A-23C, tanto el HP SAPO-5 como el HP SAPO-34 son estables en la transposición de Beckmann en fase de vapor de la oxima de ciclohexanona en un intervalo de temperaturas. Las selectividades y las conversiones altas se mantienen sobre el tiempo de reacción y también se mantuvo la integridad estructural del catalizador.

[00216] Se investigó el efecto sobre la reacción de la oxima de concentración. Tal como se muestra en la figura 24A, se proporcionó la oxima de ciclohexanona a un reactor que contiene 0,2 g de catalizador como una solución de 10 % en peso de la oxima en etanol. La reacción se realizó a 325°C .

[00217] La velocidad de flujo de la oxima de ciclohexanona se varió entre $0,8 \text{ hr}^{-1}$ y $1,6 \text{ h}^{-1}$. La conversión y la selectividad de la reacción para la ϵ -caprolactama como una función del tiempo se muestra en las figuras 24B y 24C.

[00218] Tal como se muestra en la figura 23A, se realizó un experimento similar utilizando HP SAPO-34 como el catalizador. La reacción se realizó a $0,8 \text{ hr}^{-1}$ y $1,6 \text{ hr}^{-1}$ de oxima de ciclohexanona. La conversión y la selectividad de la reacción para la ϵ -caprolactama como una función del tiempo se muestra en las figuras 25B y 25C.

[00219] Tal como se muestra en las figuras 24 y 25, el HP SAPO-5 y el HP SAPO-34 mantienen una conversión y una selectividad alta en una gama de valores de WHSV, soportando además la estabilidad y la versatilidad de los catalizadores.

Ejemplo 6: Transposición de Beckmann líquida de oxima de ciclohexanona y oxima de ciclooctanona

[00220] Se añadieron oxima de ciclohexanona (0,1 g), clorobenceno anhidroso de estándar interno (0,1 g) y catalizador recién calcinado (0,1 g) a benzonitrilo anhidroso (20 ml) en un matraz reactor discontinuo de 3 bocas a 130°C bajo reflujo y nitrógeno. La suspensión resultante se agitó magnéticamente a la temperatura de reacción. En el transcurso de las alícuotas de reacción se tomó la mezcla de reacción y se analizó mediante GC.

[00221] En la figura 26 se proporcionan las conversiones de los catalizadores HP SAPO-5, HP SAPO-34 y SAPO-37 HP en la transposición en fase líquida de la oxima de ciclododecanona a ω -lauro lactam como una función de tiempo. La reacción se realizó a 130°C en atmósfera de nitrógeno con PhCN (20 ml) como disolvente. Se proporcionó 0,1 g del catalizador en el reactor junto con 0,1 g de la oxima, y se dejó a reflujo durante 7 horas.

[00222] Tal como se muestra en la figura 26, el rendimiento comparativo de los catalizadores microporosos y jerárquicos en la transposición de Beckmann en fase líquida de la oxima de ciclododecanona, con los análogos jerárquicos que muestran intervalos mejorados a tiempos de contacto inferiores. Además, el SAPO-34 microporoso de poro más pequeño (3,8 Å) tiene un rendimiento mucho más inferior (transferencia de masa y limitaciones de difusión) en comparación con su análogo jerárquico, destacando de este modo el potencial catalítico de este último con moléculas de sustrato más voluminosas. Los HP SAPO-5, SAPO HP-34 y HP SAPO-37 son todos activos en la transposición de Beckmann en fase líquida de la oxima cyclododecanone a ω -lauro lactam. Cada uno de ellos alcanzan el 100% de conversión con 100% de selectividad durante 5 horas. Todos los HP SAPO son más activos que sus análogos microporosos, que ilustra los beneficios de tener sitios activos más accesibles dentro de un marco jerárquicamente poroso.

[00223] Se investigó el efecto sobre la reacción de la oxima de ciclododecanona de la cantidad del catalizador. Tal como se muestra en las figuras 27A-27C, la cantidad de catalizador se varió de 0,02 g de catalizador por 0,1 g de oxima a 0,1 g de catalizador por 0,1 g de oxima. La figura 27A ilustra los resultados para HP SAPO-5. La figura 27B ilustra los resultados para HP SAPO-34. La figura 27C ilustra los resultados para HP SAPO-37.

[00224] Se investigó el efecto sobre la reacción de la oxima de ciclododecanona catalizada con HP SAPO-34 de la temperatura. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2: Conversión, selectividad y rendimiento de oxima de ciclododecanona a diversas temperaturas

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Conversión (mol%)	Selectividad (mol%)	Rendimiento (mol%)
110	60	26,3	100	26,3
110	120	44,2	100	44,2
110	180	56,4	100	56,4
110	240	67,8	100	67,8
110	300	74,0	100	74,0
110	360	78,6	100	78,6
110	420	83,0	100	83,0
130	60	58,6	100	58,6
130	120	86,9	100	86,9
130	180	94,4	100	94,4
130	240	97,7	100	97,7
130	300	98,8	100	98,8
130	360	100	100	100
130	420	100	100	100
150	60	82,1	100	82,1
150	120	94,9	100	94,9
150	180	98,4	100	98,4
150	240	100	100	100
150	300	100	100	100
150	360	100	100	100
150	420	100	100	100

[00225] Tal como se muestra en la Tabla 2, se probó el HP SAPO-34 en un rango de temperaturas de reacción incluyendo 110°C, 130°C y 150°C. El intervalo de reacción mejoró significativamente como una función del aumento de temperatura. Bajo todas las condiciones el catalizador alcanzó el máximo de conversión con 100% de selectividad a la lactama deseada.

[00226] Haciendo referencia a continuación a las figuras 28A-28C, se realizó un experimento de reciclado para cada catalizador para la transposición de Beckmann de la oxima de ciclododecanona. Se añadieron oxima de ciclohexanona, clorobenceno anhidroso de estándar interno y catalizador recuperado recién calcinado a benzonitrilo anhidroso en un reactor discontinuo de 3 bocas, con una relación en peso de 1: 1: 1: 30,6 respectivamente, a 130°C bajo reflujo y nitrógeno. La suspensión resultante se agitó magnéticamente a la temperatura de reacción. En el transcurso de las alícuotas de reacción se tomó la mezcla de reacción y se analizó mediante GC. La conversión se determinó después de 7 horas. La figura 28A ilustra el cambio en porcentaje de conversión para cada reciclaje usando el catalizador HP SAPO-34. La figura 28B ilustra el cambio en porcentaje

de conversión para cada reciclaje usando el catalizador HP SAPO-5. La figura 28C ilustra el cambio en porcentaje de conversión para cada reciclaje usando el catalizador HP SAPO-34.

[00227] Tal como se ilustra en las figuras 28A-28C, todos los HP SAPO-5, SAPO HP-34 y HP SAPO-37 retienen la integridad estructural y demostraron un rendimiento catalítico sostenido (cerca del 100% de conversión) después de las pruebas de reciclaje.

Ejemplo 7: Caracterización de las propiedades ácidas de los catalizadores

[00228] A partir del ejemplo 4, se observó que los catalizadores jerárquicos exhibieron mayor longevidad en las reacciones. Esto sugiere que se está produciendo un mínimo de coquización en estos sistemas. La coquización puede ocurrir si los sitios ácidos son demasiado fuertes y, por lo tanto, no permiten la desorción del producto, o puede ocurrir si la difusión es obstaculizada impidiendo así la salida de productos. Sin desear estar ligado por ninguna teoría en particular, se cree que la acidez de los catalizadores jerárquicos se atenúa por la presencia de mesoporos y que los mesoporos ayudan al transporte de masa de sustratos y productos.

[00229] Por lo tanto para establecer aún más el origen de estas mejoras, se investigaron las propiedades estructurales (isotermas de desorción de adsorción N₂ y microscopía electrónica) y las propiedades ácidas (NMR, TPD-NH₃ FT-IR usando CO y colidina como una molécula de sonda) de los catalizadores.

NMR en estado sólido

[00230] La figura 29A ilustra los espectros 27 AI MAS NMR de SAPO-5. La figura 29B ilustra los espectros 27 AI MAS NMR de HP SAPO-5. La figura 30A ilustra los espectros 27 AI MAS NMR de SAPO-34. La figura 30B ilustra los espectros 27 AI MAS NMR de HP SAPO-34.

[00231] La figura 29C ilustra los espectros 31 P MAS NMR de SAPO-5. La figura 29D ilustra los espectros 31 P MAS NMR de HP SAPO-5. La figura 30C ilustra los espectros 31 P MAS NMR de SAPO-34. La figura 30D ilustra los espectros 31 P MAS NMR de HP SAPO-34.

[00232] El 27 AI y el 31 P MAS NMR apoyan la formación de un marco AIPO cristalino completamente condensado. El 27 AI MAS/NMR tiene una fuerte señal en torno a -35 a -37 ppm que indica la presencia de aluminio tetraédrico. Aunque hay señales más débiles alrededor de -16 y 8 ppm que indican la presencia de centros de aluminio hidratados que son coordinados octaédricos y de cinco respectivamente.

[00233] La figura 29E ilustra los espectros ^{29}Si MAS NMR de SAPO-5 y HP SAPO-5. Los espectros puede sugerir que la presencia del tensioactivo favorece la formación de islas de silicio y esto resulta en los nidos de sílice, que están ausentes en el sistema microporoso.

[00234] La figura 30E ilustra los espectros ^{29}Si MAS NMR de SAPO-34 y SAPO HP-34. El ^{29}Si NMR apoya la formación de sitios de silicio aislados que son comparables al análogo microporoso.

[00235] La figura 31A ilustra los espectros ^{27}Al MAS NMR de HP SAPO-37. La figura 31B ilustra los espectros ^{31}P MAS NMR de SAPO-37. La figura 31C ilustra los espectros ^{29}Si MAS NMR de SAPO-37.

FT-IR, NH₃, CO y sondas de colidina

[00236] Con el fin de investigar más a fondo las propiedades ácidas de los catalizadores jerárquicos FT-IR resultantes con moléculas, se utilizaron sondas (CO y colidina). Los FT-IR permitieron la observación directa de la región de hidroxilo de los SAPO jerárquicos.

[00237] Los espectros de FT-IR de SAPO-5 y HP SAPO-5 se presentan en la figura 32A y los espectros de FT-IR de SAPO-34 y SAPO HP-34 se presentan en la figura 32B. Ambos catalizadores tenían bandas atribuibles a sitios de defecto POH/AIOH (3678 cm^{-1}) y bandas ($3628\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) que surgen de la sustitución de silicio en el marco (Si-OH-Al). También había una banda adicional a 3746 cm^{-1} que fue asignada a grupos Si-OH de defecto que eran marginales en el FT-IR de los catalizadores microporosos, lo que indica que estos sitios de silanol se formaron a través de la calcinación del tensioactivo.

[00238] En la figura 32C se presenta una comparación de los espectros de FT-IR para HP SAPO-5 y HP SAPO-34. Tal como se muestra en la figura 32C, los materiales porosos jerárquicos comparten un pico común Si-OH ($\sim 3750\text{ cm}^{-1}$) que es significativamente mayor que en los espectros de los SAPO-5 y SAPO-34 microporosos correspondientes (véase figuras 32A y 32B).

[00239] Se investigó la cantidad y la resistencia de los sitios ácidos utilizando una desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD) para SAPO-5 y HP SAPO-5, cuyos resultados se presentan en la figura 33A, para SAPO-34 y SAPO HP-34, cuyos resultados se presentan en la figura 33B, y para SAPO-37 y SAPO HP-37, cuyos resultados se presentan en la figura 33C.

[00240] Todas las mediciones de TPD se realizaron en un sistema personalizado utilizando detectores TCD para monitorear la concentración de amoníaco. Las muestras fueron tratadas previamente por calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 550°C en un 20% de

O₂/mezcla de helio durante 2 horas. Las muestras se expusieron a amoníaco y se dejaron equilibrar a 150°C durante 8 horas. La desorción se realizó en flujo a 10°C/min hasta 600°C y se mantuvo durante 40 minutos a 600°C.

[00241] Los resultados indicaron resistencia ácida similar entre SAPO-5 y HP SAPO-5 (véase figura 33A), entre SAPO-34 y SAPO HP-34 (véase figura 33B) y entre SAPO-37 y SAPO HP-37 (véase figura 33C). Sin desear estar ligado por ninguna teoría en particular, se cree que la ligera característica adicional en la figura 33B a 250-300°C puede atribuirse a los sitios de silanol débilmente ácidos y aluden adicional a la presencia de los sitios SiOH en los catalizadores jerárquicos.

[00242] A pesar que los espectros FT-IR proporcionan información sobre los tipos de grupos hidroxilo presentes, no discriminan la resistencia y el tipo de sitios ácidos presentes en los materiales jerárquicamente porosos. Se cree que la resistencia ácida de estos materiales está relacionada con las propiedades catalíticas resultantes de los materiales. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la transposición de Beckmann con catalizadores de ácidos sólidos depende de un equilibrio sutil de acidez dentro del sitio activo; tiene que ser lo suficientemente fuerte como para permitir que se realice la reacción, pero lo suficientemente débil como para permitir que la lactama básica se desorba antes de la formación de coque, la desactivación y que se sobre reaccione.

[00243] Se investigó la caracterización de la resistencia de los sitios ácidos utilizando moléculas de sonda, tales como CO y 2,4,6-trimetilpiridina (colidina) con el FT-IR para estudiar indirectamente la acidez del material. La ausencia de absorción $\geq 2190\text{ cm}^{-1}$ en las figuras 34A y 34B indica que no se observó acidez de Lewis en los materiales HP SAPO-5 o HP SAPO-34 y que solamente los sitios ácidos de Brønsted estaban presentes. La evaluación del cambio de banda de los sitios ácidos de Brønsted entre 260 y 286 cm^{-1} tras la interacción con CO reveló que ambas muestras consistían principalmente en sitios ácidos de Brønsted de resistencia moderada. Fue posible determinar mediante la integración del área de los picos de ácido de Brønsted que el HP SAPO-34 tiene acidez de Brønsted más completa, así como algunos sitios ácidos más resistentes (cambio de pico más grande) en comparación con la muestra de HP SAPO-5. Estos resultados fueron similares a los resultados de desorción programados de temperatura de amoníaco que se muestran en las figuras 33A y B y los datos de colidina FT-IR que se muestran en las figuras 35A y 35B. La resistencia de acidez de los catalizadores jerárquicos fue similar a la resistencia ácida de los catalizadores microporosos, lo que indica que el material poroso jerárquico tiene sitios activos similares a los de los materiales microporosos correspondientes.

[00244] El FT-IR con CO demostró que tanto en HP SAPO-5 (véase figura 34A) como en HP SAPO-34 (véase figura 34B) no se observó acidez de Lewis, que se caracteriza por una ausencia de absorción $\geq 2190\text{ cm}^{-1}$. En su lugar solo estaban presentes los sitios ácidos

de Brønsted. La evaluación del cambio de banda de los sitios ácidos de Brønsted entre 260-286 cm^{-1} tras la interacción con CO (Tabla 2) reveló que ambas muestras consistían principalmente en sitios ácidos de Brønsted de resistencia moderada. La Tabla 3 proporciona la posición de los máximos de los sitios de Brønsted OH y sus cambios (ΔV_{OH}) tras la adsorción CO a 80K en HP SAPO-34, HP SAPO-5 y sus análogos microporosos.

Tabla 3: Posición de máxima de sitios de Brønsted OH

Catalizador		V_{OH} (cm $^{-1}$)	$V_{\text{OH...co}}$ (cm $^{-1}$)	ΔV_{OH} (cm $^{-1}$)
SAPO-5	OHA	3638	3368	270
HP SAPO-5	OHA	3637	3369	268
SAPO-34	OHA	3633	3347	286
	OHB	3610	3281	329
HP SAPO-34	OHA	3633	3347	286
	OHB	3612	3281	331

[00245] Fue posible determinar mediante la integración del área de los picos de ácido de Brønsted que el HP SAPO-34 tiene acidez de Brønsted más completa, así como algunos sitios ácidos más resistentes (cambio de pico más grande) en comparación con la muestra de HP SAPO-5. Esta tendencia se encontraba en buen acuerdo con los resultados de desorción programados de temperatura de amoníaco (figuras 33A y 33B). Los resultados de la Tabla 3 indicaron además que los catalizadores jerárquicos tienen sitios activos que son similares a los de los catalizadores microporosos correspondientes.

[00246] Con el fin de explorar más los sitios ácidos dentro de los SAPO jerárquicos, se utilizó colidina como una sonda con FT-IR. Se eligió la colidina por tres razones principales: i) es una sonda exigente y por lo tanto proporciona la penetración en la accesibilidad de los sitios ácidos; ii) puede evaluar la resistencia de interacción entre el OH... N, mediante la cuantificación de las bandas a 1652 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} , por lo tanto alude la resistencia de interacción entre los sustratos en la transposición de Beckmann; y finalmente iii) es estable a altas temperaturas y por lo tanto la resistencia de interacción se puede cribar en temperaturas típicas de las condiciones de reacción.

[00247] La figura 35A ilustra los resultados de la adsorción de colidina en HP SAPO-5. La colidina interactúa con todos los tipos de grupos OH después de 150°C de desorción. Esencialmente, toda la colidina se desorbe por 450°C. La figura 35B ilustra la distribución de sitios ácidos débiles, medios y fuertes en los catalizadores SAPO-5 y HP SAPO-5. Tal como se muestra en la figura 35B, el catalizador HP SAPO-5 contiene generalmente un mayor número de sitios ácidos débiles, medios y totales que el catalizador SAPO-5. En el caso del HP SAPO-5, la colidina es capaz de interactuar con todos los tipos de grupos OH

(Si-OH, P-OH, Si-OH-AI y H-unido) después de 150°C de desorción y su accesibilidad es mucho mayor en comparación con el análogo microporoso SAPO-5.

[00248] La figura 36A ilustra los resultados de la adsorción de colidina en HP SAPO-34. El colidina interactúa principalmente con los grupos Si-OH y P-OH después de 150°C de desorción. La figura 36B ilustra la distribución de sitios ácidos débiles, medios y fuertes en los catalizadores SAPO-34 y HP SAPO-34. Tal como se muestra en la figura 36B, el catalizador HP SAPO-34 tiene una distribución similar de sitios ácidos en comparación con el catalizador SAPO-5. Tal como se muestra en la figura 36A, similar a la estructura microporosa, solo una pequeña fracción de los grupos OH de puente son accesibles a colidina, ya que hay una atenuación muy mínima de los grupos hidroxilo de puente.

[00249] Las diferencias entre la accesibilidad de los dos sitios activos de catalizadores jerárquicos podrían explicarse por sus estructuras microporosas muy diferentes (véase figuras 4A y 4B). El SAPO-5 tiene poros mucho más grandes, 7,3 Å, que el SAPO-34, 3,8 Å. Dado que los materiales jerárquicos son en gran parte microporosos, es probable que no todos los mesoporos sean accesibles debido a que están rodeados por el sistema microporoso y, por lo tanto, puede que la colidina FT-IR no represente verdaderamente todos los tipos de sitios ácidos que están presentes. En ambos casos, toda la colidina se desorbe por 450°C. De manera similar a los resultados FT-IR-CO, la adsorción de colidina indica que la colidina adsorbe en gran medida sitios ácidos débiles.

[00250] Los catalizadores jerárquicos, tales como HP SAPO-5 y HP SAPO-34, tenían acidez comparable a sus análogos microporosos correspondientes, pero proporcionan mejoras en uno o más de: tiempo de vida, actividad y versatilidad de sustrato en la transposición de Beckmann, mientras que no compromete la selectividad. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la inclusión de los mesoporos se ha traducido en un mayor acceso de los sustratos a los sitios activos, así como la formación de sitios activos adicionales (silanoles) que pueden participar en la reacción.

Ejemplo 8: Síntesis y caracterización de catalizadores AIPO porosos jerárquicos adicionales

[00251] Se añadió isopropóxido de aluminio (6,807 g, Aldrich) a un vaso de precipitados Teflon con ácido fosfórico (2,28 ml, 85% en H₂O, Aldrich) y agua (10 ml) y se agitó vigorosamente durante 1,5 horas hasta que se formó una solución homogénea. Se añadió gota a gota cloruro amónico dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil] (DMOD) (1,2 ml, 72% en H₂O, Aldrich), seguido inmediatamente por la adición gota a gota de trietilamina (3,7 ml, Aldrich) y luego de agua (20 ml). La solución más densa resultante se agitó durante una hora. Los precursores de metal que se muestran en la Tabla 4 se añadieron gota a gota y el gel se agitó durante otras 1,5 horas.

[00252] Se formó un análogo microporoso utilizando el mismo método, pero sin la inclusión del DMOD.

Tabla 4: Composición de gel

Catalizador	Composición de gel (% en peso)
HP Co AIPO-5	1 Al: 1.3 P : 0,8 SDA: 0.1 DMOD : 50 H ₂ O: 0.03 Co
HP Ti AIPO-5	1 Al: 1.3 P : 0,8 SDA: 0.1 DMOD : 50 H ₂ O: 0.03 Ti
HP Co Ti AIPO-5	1 Al: 1.3 P : 0,8 SDA: 0.1 DMOD : 50 H ₂ O: 0.03 Co : 0.03 Ti

[00253] Los contenidos del gel se dividieron entre tres autoclaves de acero inoxidable recubiertas con teflón de 23 ml que se transfirieron a un horno asistido con ventilador precalentado (WF-30 Lenton) a 200°C durante 24 horas. El producto sólido a partir de cada autoclave se recogió por filtración y se lavó con 500 ml de agua desionizada. El producto se dejó secar a 80°C durante la noche. El catalizador así sintetizado se calcinó en un horno de tubo bajo un flujo de aire a 550°C durante 16 horas para producir un sólido blanco.

[00254] Se investigó el efecto de diferentes combinaciones de metal dentro de los catalizadores porosos jerárquicos (HP) multimetálicos utilizando una gran variedad de técnicas espectroscópicas. Todos los catalizadores HP multimetálicos se sintetizaron utilizando la misma técnica de plantillaje suave, que empleaba el tensioactivo organosilano, cloruro amónico dimetiloctadecil [(3-(trimetoxisilil)propil] (DMOD) para dirigir la formación de los mesoporos y trietilamina para dirigir la formación de los microporos. Se eligió el DMOD como un tensioactivo apropiado debido a su cabezal hidrófilo que contiene silicio y la alta propensión para la formación de enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, promoviendo así la formación de mesoporos en todo el marco AIPO. Con el fin de evaluar el impacto de diferentes combinaciones de metal en la naturaleza intrínseca del sitio activo, se utilizó un procedimiento de síntesis idéntica para los catalizadores. Los catalizadores también contienen silicio en el marco debido a la naturaleza de la síntesis.

[00255] Tal como se muestra en los patrones de difracción de rayos X de polvo que se ilustran en la figura 37, las diversas combinaciones de metales, cobalto, titanio, así como cobalto y titanio, dentro del marco HP AIPO-5 no dieron lugar a ninguna imperfección estructural o de fase y se produjo el marco AFI cristalino previsto.

[00256] La figura 38A es una imagen SEM de HP Co AIPO-5, la figura 38B es una imagen SEM de HP Ti AIPO-5 y la figura 38C es una imagen SEM de HP Co Ti AIPO-5. Tal como se muestra en las figuras 38A-38C, la microscopia electrónico de barrido reveló los partículas I AIPO-5 esféricas esperadas, la región de 5-30 micras que acreditan aún más la síntesis exitosa del marco AIPO-5.

[00257] Se realizaron mediciones BET para evaluar la eficacia de nuestra estrategia de diseño en la generación de catalizadores jerárquicamente porosos. La figura 39A ilustra la isoterma de adsorción de nitrógeno para cada catalizador. La figura 39B ilustra las curvas de distribución de poro BJH para cada catalizador. Todas las muestras jerárquicamente porosas mostraron una isoterma de tipo IV, lo que indica la presencia de mesoporos dentro del catalizador.

Tabla 5: Mediciones BET para microporos y catalizadores HP M^{II}M^{III} AIPO-5

Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Mesoporo y área superficial externa (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Volumen de mesoporo (cm ³ /g)
Co AIPO-5	192,2	30,3	0,08	0,11
Ti AIPO-5	200,7	22,7	0,09	0,05
Co Ti AIPO-5	165,6	43,7	0,06	0,08
HP Co AIPO-5	306,2	111,8	0,08	0,30
HP Ti AIPO-5	312,2	106,3	0,09	0,23
HP Co Ti AIPO-5	288,8	115,56	0,07	0,35

[00258] Las curvas de distribución de poro de adsorción BJH demostraron además que todos los catalizadores HP contenían mesoporos que son de aproximadamente 40 Å de diámetro. Tal como se muestra en la Tabla 5, todos los catalizadores HP tenían áreas superficiales totales y volúmenes de mesoporos más grandes que sus análogos microporosos, mientras que todavía conservan áreas superficiales microporosas y volúmenes de microporos similares. Los datos BET indican fuertemente la incorporación exitosa de mesoporos en los marcos jerárquicamente porosos.

[00259] Con el fin de investigar la geometría de coordinación local de los sitios Al(III), P(V) y Si(IV) se desplegó MAS NMR. La figura 40A ilustra el ²⁹Si MAS NMR de HP Co AIPO-5. La figura 40B ilustra el ²⁹Si MAS NMR de HP Ti AIPO-5. La figura 40C ilustra el ²⁹Si MAS NMR de HP Co Ti AIPO-5. El ²⁹Si MAS NMR de los tres catalizadores jerárquicamente porosos confirmó además la incorporación del silicio en el marco debido a la utilización del organosilano en el procedimiento de síntesis. Las señales en el ²⁹Si MAS NMR es amplia para los tres de los catalizadores HP, lo que indica que hay un elemento de zonificación de silicio, que sería de esperar debido a la naturaleza de la síntesis. Aunque el principal pico observado para los catalizadores HP fue de aproximadamente -90 ppm, esto a menudo se asigna a los sitios Si(OAl)₄ ácidos aislados que son sitios aislados formados por sustitución de tipo II. Esto es realmente inusual para marcos Si AIPO-5; normalmente cabría esperar una señal mucho más amplia con un ppm más bajo, cerca de -100 ppm. Por lo tanto, esto es muy interesante catalítica y sintéticamente ya que los catalizadores HP

representan una forma para generar sitios de silicio aislados dentro de un marco aluminofosfato AFI que de otro modo sería difíciles de formar.

[00260] Con el fin de elucidar la naturaleza de los sitios metálicos de cobalto y titanio en los catalizadores HP AIPO-5 sustituidos se empleó reflectancia difusa (DR) UV/vis. La figura 41 ilustra el espectro DR UV/vis del HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5. Las mediciones de reflectancia difusa UV/vis permitieron investigar los entornos moleculares de los iones de cobalto y de titanio sustituidos en el marco AIPO. El DR UV/vis del HP AIPO que contiene cobalto tiene bandas de tripletes en la región visible entre 500 y 700 nm, lo que se puede atribuir a las transiciones d-d de iones Co (II) en coordinación tetraédrica. El espectro DR UV-Vis de HP Co Ti AIPO-5 y HP Ti AIPO-5 reducido muestra una banda de absorción fuerte en el intervalo de 200-250 nm debido a las transiciones tetraédricas Ti (IV) LMCT con los ligandos de oxígeno de marco. La amplia naturaleza de esta banda indica que el titanio no es puramente tetraédrico. Más bien, los centros de titanio tienden a ser una mezcla entre los sitios Ti (IV) tetraédricos y octaédricos, lo que a menudo se ve dentro del AIPO de titanio sustituido. Aunque cabe señalar que la banda Ti(IV) en el HP Co Ti AIPO-5 es más aguda que en el HP Ti AIPO-5, lo que indica que los iones Ti (IV) son más tetraédricos en naturaleza en el catalizador que contiene cobalto. Este fenómeno se puede atribuir a la 'sinergia de apoyo' en la que un segundo metal puede ayudar a dirigir el titanio en el marco y se ha observado previamente en los análogos microporosos.

[00261] La sustitución isomorfa de Co (II) a través de la sustitución tipo I y de Ti (IV) a través de la sustitución tipo II conducen a un sitio ácido que se genera igual que la incorporación de Si (IV), y la resistencia, el tipo y la cantidad de estos sitios estarán íntimamente relacionados con la actividad de los catalizadores. Por lo tanto, se utilizó FT-IR para sondear adicionalmente la acidez de los marcos jerárquicamente porosos, de acuerdo con la figura 42. La figura 42 ilustra los espectros FT-IR de la región de extensión OH para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5. La observación directa de la región de extensión OH indicó que el espectro fue muy similar para los tres catalizadores. Cada banda contenida debido a defectos Al-OH y P-OH, así como bandas debido a la incorporación de silicio en el marco AIPO. Había una banda a aproximadamente $3,640\text{ cm}^{-1}$ en los tres marcos jerárquicamente porosos que corresponde a los sitios ácidos de Brønsted dentro de los catalizadores, debido a que el silicio está sustituido de manera isomorfa en el marco a través de sustituciones tipo 2 o de tipo 3 o una combinación de ambos. También había una banda adicional a 3750 cm^{-1} , esto se atribuye a los sitios de silanol en los catalizadores que se originan de la calcinación del tensioactivo en los mesoporos. Por consiguiente, el datos de FT-IR indican que, como lo hizo el ^{29}Si MAS NMR (véase figura 40A-40C), el tensioactivo se ha incorporado con éxito en los marcos.

[00262] La espectroscopia de FT-IR junto con la pequeña molécula de sonda CO básica activó la elucidación del tipo y la resistencia de los sitios ácidos presentes en los marcos, tal como se muestra en las figuras 43A-C. La figura 43A ilustra los espectros FT-IR de CO adsorbido a 80 k en HP Co AIPO-5 calcinado. La figura 43B ilustra los espectros FT-IR de CO adsorbido a 80 k en HP Ti AIPO-5 calcinado. La figura 43C ilustra los espectros FT-IR de CO adsorbido a 80 k en HP Co Ti AIPO-5 calcinado. La observación de la región de CO de los espectros FT-IR reveló que los catalizadores que contienen cobalto (HP Co AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5) contenían sitios ácidos de Lewis así como sitios ácidos de Brønsted. El HP Ti AIPO-5 también tenía bandas de absorbancia debido a CO coordinado con ambos sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, a pesar de que se observó con mucho menor adsorción de CO en los sitios ácidos de Lewis en comparación con las muestras que contienen cobalto, lo que indica por tanto que el HP Ti AIPO-5 tiene mucho menos acidez de Lewis que los marcos que contienen cobalto.

[00263] Las figuras 44A-44C ilustran el espectro FT-IR después de la adición de 0,02cc, 0,08cc y 0,16cc, respectivamente, del CO adsorbido a 80K en HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5 calcinado. Tal como se muestra en las figuras 44A-44C y la Tabla 6, en la región OH la adsorción CO resultó en un cambio de los enlaces Si-OH, P-OH y Si-OH-AI a una frecuencia menor.

Tabla 6: Mediciones BET para microporos y catalizadores HP M^{II}M^{III} AIPO-5

Catalizador	OH de puente					Área CO (AU) (0,18cc añadidos)
	Antes de CO	Después de CO	Cambio	Después de CO	Cambio	
HP Co AIPO-5	3644	3366	278	3236	408	2,082
HP Ti AIPO -5	3641	3366	275			0,586
HP CoTi AIPO-5	3642	3364	278	3232	410	2,098

[00264] Tal como se muestra en las figuras 44A-44C y en la Tabla 6, en baja cobertura de CO todas las muestras mostraron una banda Si-OH-AI cambiada alrededor de 3365 cm⁻¹ en la región de hidroxilo. Esto resultó en un cambio de banda entre 275 y 278 cm⁻¹ que es típico de un catalizador SAPO. Las dos muestras que contienen cobalto también tenían una banda adicional de alrededor de 3235 cm⁻¹ con un cambio de > 400 cm⁻¹ que se atribuye al CO interactuando con los sitios ácidos de Brønsted más fuertes. A mayor cobertura de CO (0,08 cc), los tres catalizadores tenían una banda OH cambiada adicional alrededor de 3470 cm⁻¹ debido a la interacción del CO con los grupos de defecto P-OH. En aún mayor cobertura de CO (0,16 cc) hay una pequeña cantidad de atenuación de las bandas Si-OH alrededor de 3745 cm⁻¹ para las tres muestras. El FT-IR-CO reveló que el HP AIPO-5 que contiene cobalto contenía más sitios ácidos y considerablemente más fuertes que el HP Ti AIPO-5.

[00265] La figura 45 ilustra los resultados de adsorción de nitrógeno TPD para HP Co AIPO-5, HP Ti AIPO-5 y HP Co Ti AIPO-5. La figura 45 además apoya la observación anterior e indica que los catalizadores que contienen cobalto tienen esencialmente distribuciones de resistencia y números de sitios ácidos idénticos, mientras que el catalizador HP Ti AIPO-5 tiene acidez total significativamente menor y sitios menos fuertes. Esto es muy revelador, a partir de ^{29}Si NMR el ambiente local del silicio es esencialmente el mismo para los tres catalizadores (figuras 40A-40C) y a partir de BET (figuras 39A y 39B) y SEM (figuras 38A-38C) los tamaños de porosidad y de partículas se determinaron que eran extremadamente similares. Por lo tanto estas diferencias en resistencia y tipo ácido deben ser originarios de los metales dopantes, destacando por lo tanto las posibilidades reales de ajuste de los sitios activos para reacciones particulares.

[00266] La figura 46 ilustra los resultados de una sonda con una sonda básica más voluminosa, colidina. Tal como se muestra en la figura 46, el FT-IR con una sonda básica más voluminosa, colidina, permite la accesibilidad de los sitios ácidos de Brønsted, así como su resistencia y cantidad a ser evaluadas. Cada catalizador se cargó con colidina y después se calentó a una temperatura determinada con el fin de investigar la resistencia de los sitios ácidos. La observación de la región de hidroxilo del FT-IR reveló que la colidina interactuó con todos los grupos hidroxilos dentro de todos los catalizadores y esto dio lugar a la formación de una especie protonada que tiene un tramo N-H en torno a 3300 cm^{-1} . Dado que se aumentó la temperatura de la muestra con colidina, la colidina se desorbió de la muestra y quedó muy poco después de 450°C de desorción. El comportamiento de los tres catalizadores HP era muy similar. La adsorción total de colidina es más alta en el catalizador HP de un cobalto y también tenía el mayor número de sitios fuertes. La distribución de la resistencia fue muy similar para las dos muestras que contienen cobalto, con una mayor proporción de sitios moderados en comparación con la muestra de un titanio.

[00267] Mediante el empleo de una variedad de técnicas espectroscópicas fue posible determinar las diferentes resistencias y los diferentes tipos de sitios ácidos dentro del HP AIPO. Dado que las muestras tenían entornos de porosidad y de silicio análogos, sería razonable asumir que las diferencias en la acidez se deben al cobalto y al titanio isomórficamente sustituidos en el marco. Con el fin de investigar aún más estos catalizadores se probaron en reacciones catalíticas.

Ejemplo 9: Transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona

[00268] La transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona a la ϵ -caprolactama se realizó en un matraz de fondo redondo de tres bocas en atmósfera de nitrógeno. Se añadió benzonitrilo (20 ml) al matraz con 0,1 g de la oxima de ciclohexanona,

0,1 g de clorobenceno (patrón interno) y 0,1 g de catalizador. La reacción se realizó a 130°C y con frecuencia se tomaron alícuotas con el fin de controlar el curso de la reacción. Las soluciones se centrifugaron y analizaron mediante Perkin Elmer Calrus 480 GC utilizando una columna Elite-5 y detector de ionización de llama. Los productos fueron identificados y cuantificados mediante el uso de clorobenceno como un estándar interno y empleando el método de calibración.

[00269] Se determinó a partir de las investigaciones espectroscópicas que los tres catalizadores HP contenían sitios ácidos de Brønsted, con los sitios que contienen cobalto también con algo de acidez de Lewis. Por lo tanto la transposición de Beckmann industrialmente significativa fue elegida como la reacción de sonda para investigar los catalizadores de sitios activos. Esta transformación se utiliza para convertir oximas cíclicas en los bloques de construcción monoméricos de lactama para la síntesis de nylon. Es bien sabido que se prefieren los sitios ácidos de Brønsted débiles para esta reacción con sitios más fuertes y sitios ácidos de Lewis a menudo que promuevan la formación de la cetona no deseada. Por lo tanto la naturaleza de los sitios ácidos dentro del HP AIPO debería afectar su actividad y selectividad catalítica.

[00270] Los tres catalizadores HP AIPO eran activos en la transposición de Beckmann en fase líquida. La figura 47A ilustra el porcentaje de conversión, el porcentaje de selectividad y el porcentaje de rendimiento para la transposición de Beckmann en fase líquida de la oxima de ciclohexanona a ϵ -caprolactama para diversos catalizadores. La reacción se realizó utilizando 0,1 g de oxima de ciclohexanona, 0,1 g de catalizador, 0,1 g de clorobenceno (IS), 20 ml PhCN anhidro, 130°C en atmósfera de nitrógeno durante 7 horas. El HP Ti AIPO-5 fue del 100% selectivo hacia el producto deseado, ϵ -caprolactama. Tanto HP Co AIPO5 como HP Co Ti AIPO5 produjeron ciclohexanona como un subproducto. Sin desear limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que la formación de ciclohexanona se debe a la acidez de Lewis, así como sitios ácidos más fuertes que están presentes, que tanto HP Co AIPO-5 como HP Co Ti AIPO-5 tienen (figuras 40A-40C). Curiosamente, el HP Co Ti AIPO-5 es más selectivo que el HP Co AIPO-5 a pesar de que ambos tienen casi la misma cantidad y resistencia ácida. El HP Co Ti AIPO-5 también tiene la conversión más alta a 71% y por lo tanto el rendimiento mayor de ϵ -caprolactama a 39%, con el HP Ti AIPO-5 que tiene 100% de selectividad con un rendimiento menor de 29%. Estas diferencias entre los dos catalizadores podría ser debido a la sinergia entre los sitios Co y Ti. A partir de DR UV/vis (figura 41) se especuló que el titanio era más tetraédrico en naturaleza en el catalizador HP bimetálico. Esta naturaleza más tetraédrica puede ser más susceptible para la catálisis y dar lugar por tanto a conversiones más altas y rendimientos mayores de ϵ -caprolactama.

[00271] Tal como se muestra en la figura 47A, los catalizadores porosos jerárquicos demuestran actividad alta y selectividad mejorada en el rendimiento catalítico.

[00272] Haciendo referencia a continuación a la figura 47B, con el fin de probar adicionalmente la eficacia del catalizador HP a sustrato más grande, se utilizó oxima de ciclododecanona (0,9 nm) en la transposición de Beckmann a ω -laurolactama, precursor a Nylon 12 industrialmente significativo. La reacción llevada a cabo fue la transposición de Beckmann en fase líquida de la oxima de ciclododecanona a ω -laurolactama en condiciones de reacción de 0,1 g de oxima de ciclohexanona, 0,1 g de catalizador, 0,1 g de clorobenceno (IS), 20 ml PhCN anhidro, 130°C en atmósfera de nitrógeno, durante 2 horas. Tal como se muestra en la figura 47B, los catalizadores jerárquicamente porosos eran mucho más activos que los catalizadores microporosos, la oxima de ciclododecanona (0,9 nm) es mayor que los microporos de AIPO-5 (0,7 nm), por lo tanto, ya que los catalizadores microporosos son activos en esta transposición es probable que tanto los sitios internos como externos sean activos para esta reacción. Los catalizadores jerárquicamente porosos tendrán ambos sitios internos y externos accesibles al sustrato que lleva a conversiones extremadamente altas después de solo dos horas (92% para HP Ti AIPO-5), mientras que en el caso del análogo microporoso solo los sitios externos estarán disponibles y, por lo tanto, se observa una conversión inferior (apenas 24% para Ti AIPO-5). En esta reacción los catalizadores jerárquicamente porosos tienen conversiones mayores 81-92% con 100% de selectividad. Con el fin de dilucidar el origen de las conversiones altas, se probaron tanto el MCM 41 como el HP AIPO-5 en esta reacción. A diferencia de la transposición de oxima de ciclohexanona, el MCM 41 estaba activo en esta reacción y fue capaz de formar ω -laurolactam, asimismo el HP AIPO-5 también se encontraba activo. A pesar de que ambos no eran tan útiles como el HP AIPO-5 multimetalico, se destaca por tanto la importancia de los metales en el marco para sintonizar sutilmente la naturaleza intrínseca del sitio activo para una reacción particular.

[00273] Si bien la presente divulgación se enfoca principalmente a la transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona, la oxima de ciclooctanona y la oxima de ciclododecanona a sus lactamas correspondientes, debe entenderse que las características descritas en el presente documento tienen aplicación en la producción de otras lactamas y otros monómeros.

[00274] Aunque esta invención se ha descrito en relación a los diseños de ejemplo, la presente invención puede modificarse adicionalmente dentro del espíritu y alcance de esta divulgación. Además, esta solicitud está destinada a cubrir las desviaciones de la presente divulgación que vienen dentro de la práctica conocida o habitual del arte al que pertenece la presente invención.

Posibles sitios activos presentes en el SAPO jerárquico

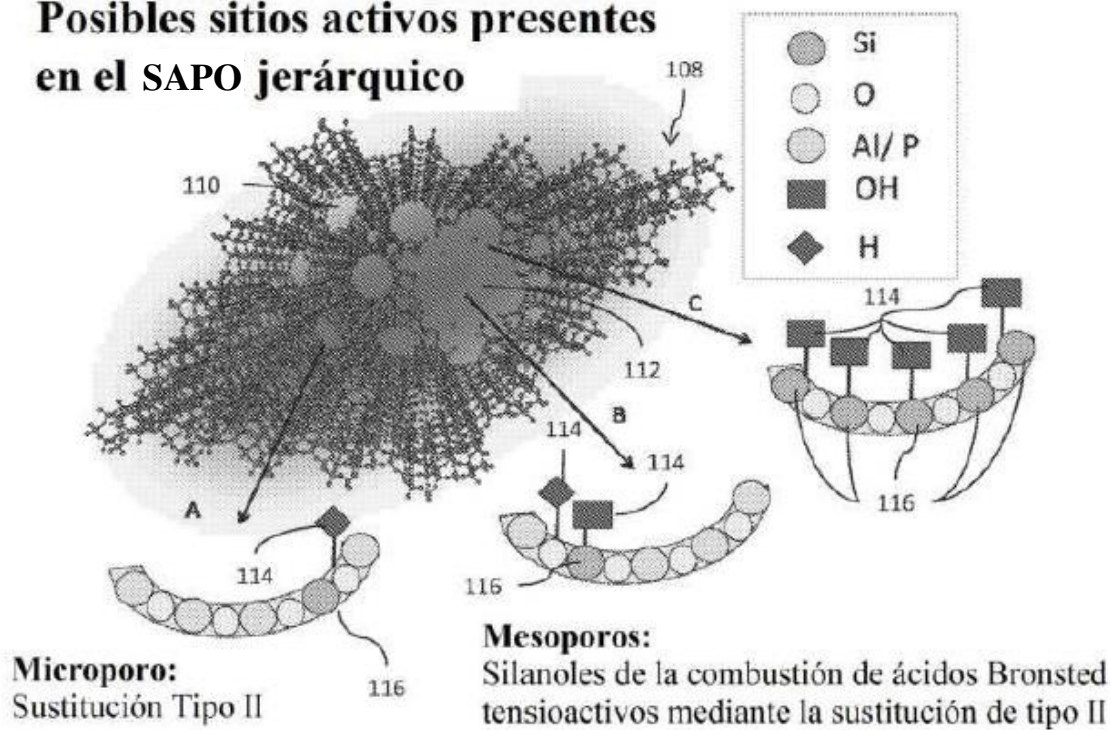
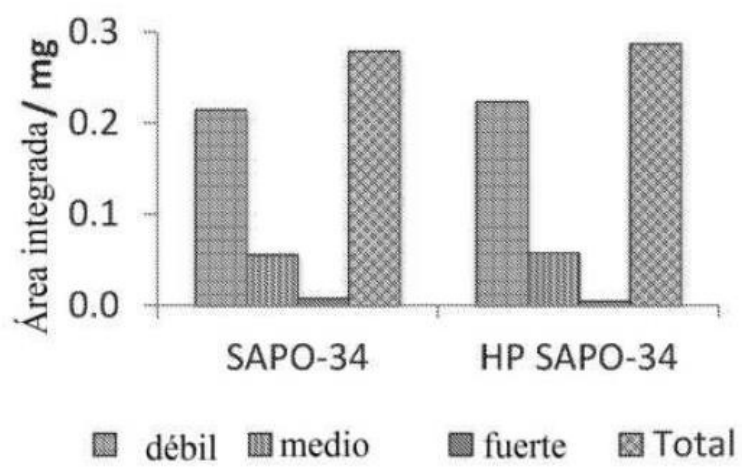


Figura 5

Figura 36B



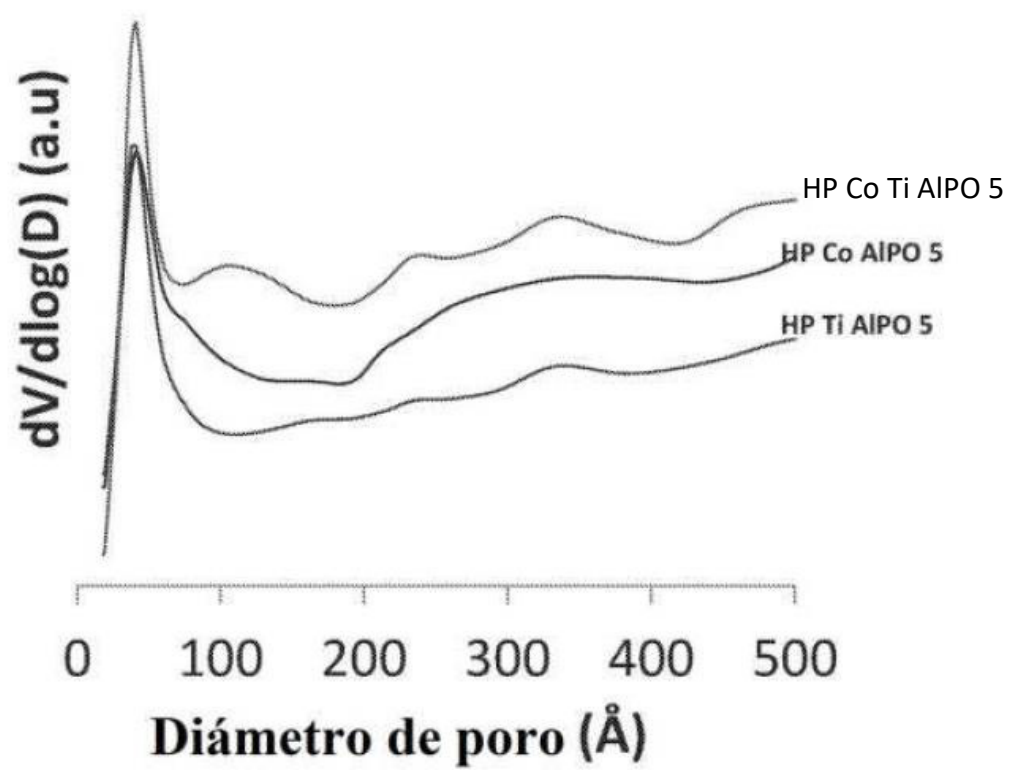


Figura 39B

FTIR-CO HP Co AlPO 5 (CO region)

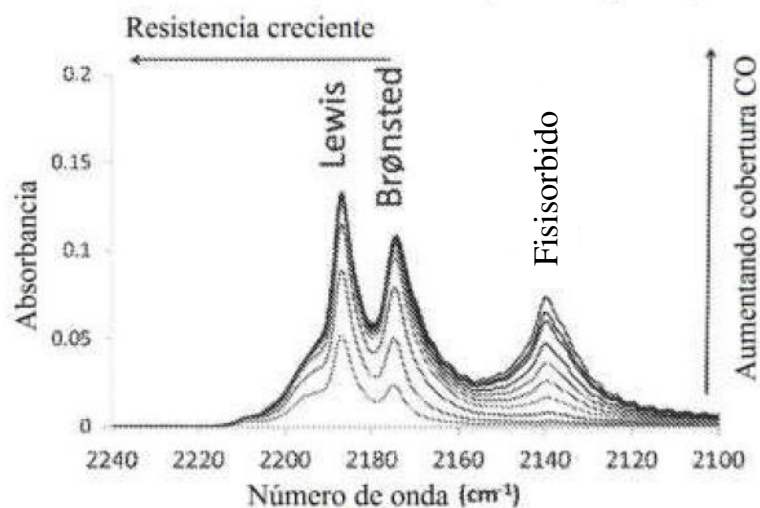


Figura 43A

FTIR-CO HP Ti AlPO 5 (CO region)

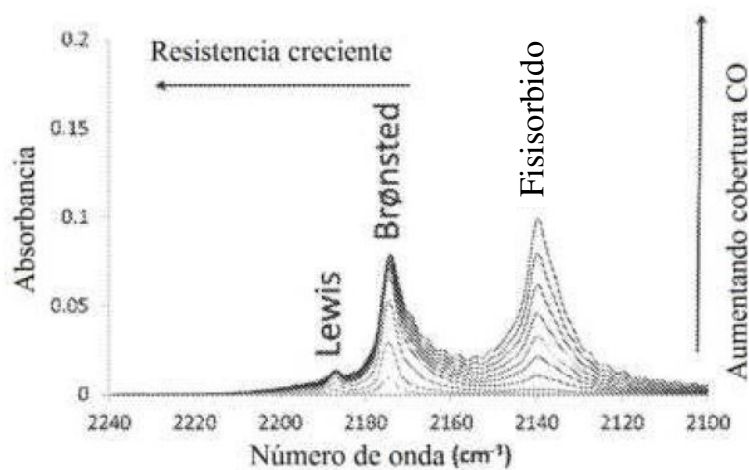


Figura 43B

FTIR-CO HP Co Ti AlPO 5 (CO region)

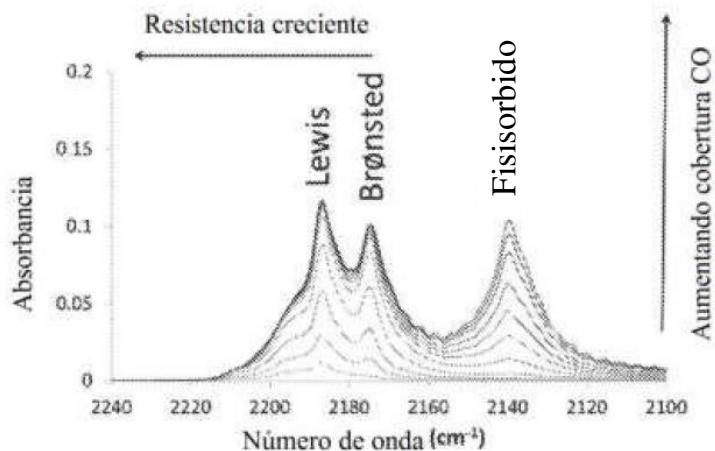


Figura 43C

Figura 47A

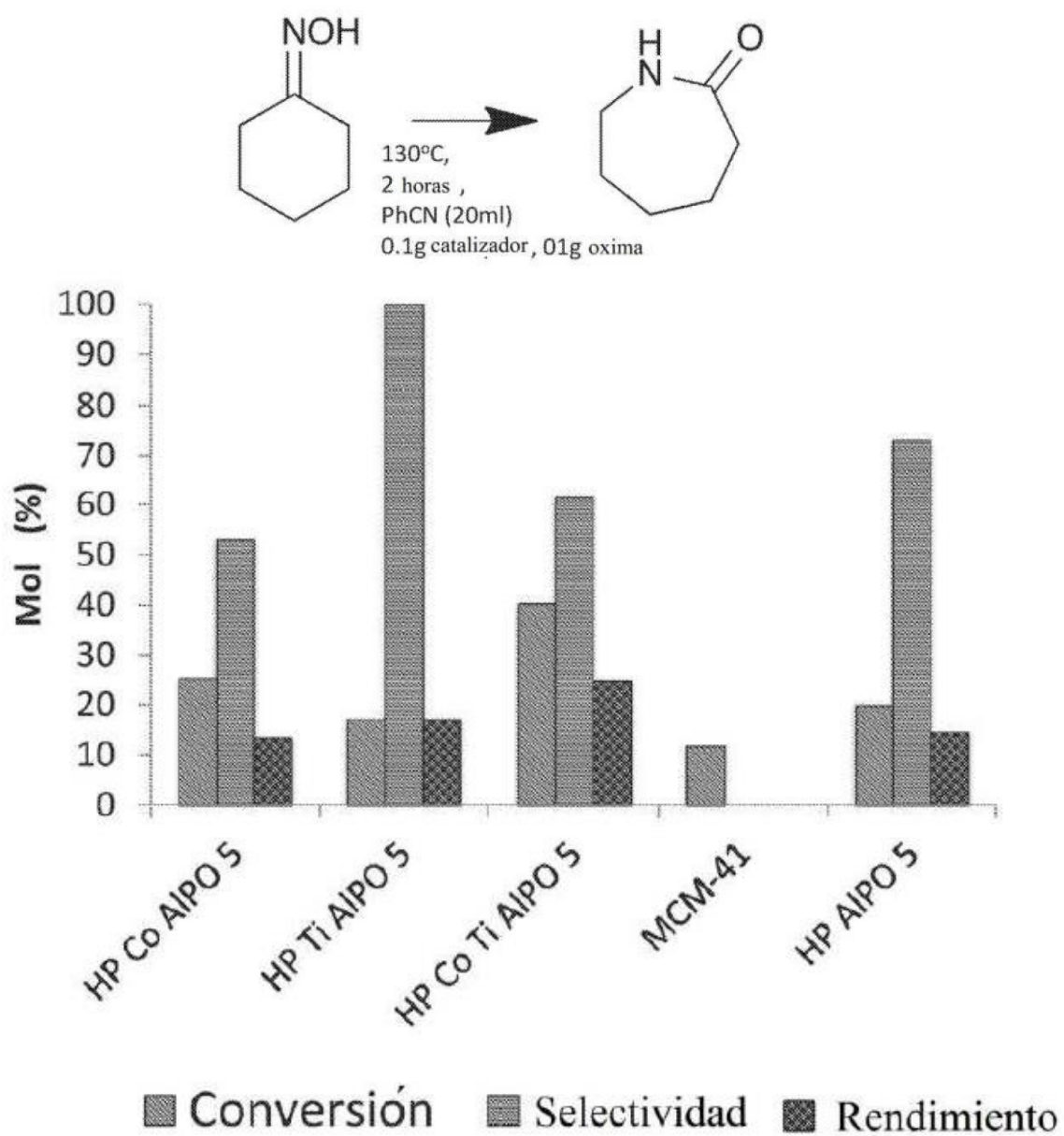


Figura 47B

Transposición de Beckmann en fase líquida de oxima de ciclododecanona

