

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 821 103

51 Int. CI.:		
C07C 45/39	(2006.01) B01J 23/38	(2006.01)
C07C 45/86	(2006.01) B01J 23/42	(2006.01)
C07C 45/29	(2006.01) B01J 23/44	(2006.01)
C07C 49/403	(2006.01) B01J 23/52	(2006.01)
C07C 35/08	(2006.01) B01J 23/89	(2006.01)
B01J 29/00	(2006.01) B01J 35/00	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01) B01J 27/18	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01) B01J 27/185	(2006.01)
B01J 37/18	(2006.01)	
B01J 37/34	(2006.01)	

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	nal: 29.09.2	2016 PCT/US2016	/054334
87 Fecha y número de publicación internacional:	06.04.2017	WO17059010	
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	29.09.2016	E 16852556 (6)	
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea:	24.06.2020	EP 3356319	

54 Título: Catalizadores de nanopartículas para la conversión del ciclohexanol en ciclohexanona



ES 2 821 103 T3

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de nanopartículas para la conversión del ciclohexanol en ciclohexanona

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica la prioridad a tenor de 35 USC §119 (e) de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos n.º 62.235.684, presentada el 1 de octubre de 2016.

10 Campo

15

La presente invención se refiere a la conversión del ciclohexanol en ciclohexanona.

Antecedentes

La ciclohexanona se usa comúnmente en la producción de s-caprolactama, que es una materia prima usada en la producción de nailon 6. El nailon 6 tiene muchos usos, incluyendo como materia prima usada en la industria y la fabricación.

La ciclohexanona normalmente se produce industrialmente mediante la hidrogenación del fenol o la oxidación del ciclohexano. Estos procesos típicos producen el subproducto ciclohexanol, que conduce a la formación de una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol conocida como aceite de KA. El documento US-A-4 918 239 desvela la oxidación del ciclohexanol en ciclohexanona con aire usando un catalizador de CuO-ZnO opcionalmente impregnado con paladio. HINDE, CHRISTOPHER S. *ET AL*.: "Elucidating Structure-Property Relationships in the Design of Metal Nanoparticle Catalysts for the Activation of Molecular Oxygen", ACS CATALYSIS, vol. 5, 14 de mayo de 2015 (14-05-2015), páginas

3807-3816 desvela catalizadores de cloropirofosfato de cobre que contienen nanopartículas de Au, Pt o Pd.

Se desean mejoras en los procesos anteriores.

30 Sumario

La presente divulgación proporciona la conversión del ciclohexanol en ciclohexanona. Los catalizadores usados comprenden un armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre (CuCIP) que incluye una pluralidad de sitios de nanopartículas de metal noble.

35

En una realización ilustrativa, el método es como se define en la reivindicación 1. En una realización particular, el ciclohexanol se proporciona como una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol, en donde la mezcla comprende del 5 % en peso al 95 % en peso de ciclohexanol, del 40 % en peso al 60 % en peso de ciclohexanol o aproximadamente el 50 % en peso de ciclohexanol, basándose en el peso total del ciclohexanol y de la ciclohexanona.

40

55

60

65

En una realización más particular, el armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre tiene la fórmula general:

[A₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl]·[MX₄]Cl_y

- donde: A se selecciona entre K, Rb, Cs y NH₄;
 M se selecciona entre Cu, Au, Pt y Pd;
 X se selecciona entre Cl y Br; e
 y es 2 cuando M es Pt, Pd o Cu, e y es 3 cuando M es Au.
- 50 El armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre puede tener una fórmula general seleccionada del grupo que consiste en: Rb₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl₄(AuCl₄), Rb₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl₃(PCl₄) y Rb₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl₃(PdCl₄).

Este catalizador comprende complejos precursores que producen sitios de nanopartículas de metal noble aislados tras la activación. En otra realización aún más particular, los complejos precursores se seleccionan del grupo que consiste en [PtCl₄]²⁻, [PdCl₄]²⁻ y [AuCl₄]⁻.

Las nanopartículas de metal noble incluyen al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en platino, paladio y oro. En una realización más particular, el metal es platino. En otra realización más particular, el metal es oro. En otra realización más particular, el metal es oro. En otra realización más particular, las nanopartículas de metal noble incluyen dos metales, y los dos metales son platino y oro o platino y paladio.

En una realización más particular, el catalizador comprende un armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre que incluye una pluralidad de nanopartículas de platino monometálicas. En una realización más particular, el catalizador se ha activado a una temperatura de 175 °C o superior. En otra realización aún más particular, el catalizador se ha activado a una temperatura de aproximadamente 200 °C. En otra realización más particular, el catalizador se ha activado mientras se expone a una mezcla de hidrógeno y nitrógeno.

En una realización más particular, el catalizador comprende un armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre que incluye una pluralidad de nanopartículas de platino y oro, En una realización más particular, el catalizador se ha activado a una temperatura de 200 °C o superior. En otra realización aún más particular, el catalizador se ha activado a una temperatura de aproximadamente 300 °C. En otra realización más particular, el catalizador se ha activado mientras se expone a una mezcla de hidrógeno y nitrógeno.

En una realización más particular de cualquiera de las realizaciones anteriores, el metal está en estado metálico. En una realización más particular de cualquiera de las realizaciones anteriores, el metal tiene un estado de oxidación cero

10 cero

5

15

25

30

35

Se proporciona un método de fabricación de un catalizador. El método incluye mezclar fluoruro de cobre (II), ácido ortofosfórico, hidróxido de rubidio, cloruro de rubidio y una fuente de cloruro metálico; calentar la mezcla en un recipiente sellado para formar un precursor catalítico que incluye complejos precursores; y activar el catalizador calentando el precursor catalítico a una temperatura de al menos 150 °C para convertir los complejos precursores en sitios de nanopartículas de metal noble. En una realización más particular, el precursor catalítico se calienta a una temperatura de al menos 175 °C o al menos 200 °C para activar el catalizador.

La fuente de cloruro metálico se puede seleccionar del grupo que consiste en K₂PtCl₄, K₂PdCl₄, HAuCl₄ y KAuCl₄, En otra realización más particular, los complejos precursores se seleccionan del grupo que consiste en [PtCl₄]²⁻, [PdCl₄]²⁻ y [AuCl₄]⁻.

Las características mencionadas anteriormente y otras características de la invención, y la forma de lograrlas, se harán más evidentes, y la invención en sí se entenderá mejor con referencia a la siguiente descripción de realizaciones de la invención tomadas junto con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

- La FIG. 1A ilustra un armazón de cloropirofosfato de cobre ilustrativo visto en sentido descendente por el eje c.
- La FIG. 1B ilustra el armazón de cloropirofosfato de cobre ilustrativo de la FIG. 1A visto en sentido descendente por el eje a.
 - La FIG. 2A ilustra la hidrogenación de fenol para formar ciclohexanona.
 - La FIG. 2B ilustra la hidrogenación de fenol para formar ciclohexanol,
 - La FIG. 3 ilustra la reacción de la mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol en ciclohexanona con un catalizador ilustrativo.

La FIG. 4A y 4B se refieren al Ejemplo 2, e ilustran espectros de XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) agrupados, con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas, de materiales catalizadores de Pt/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas.

- La FIG. 5 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra los espectros de XPS agrupados, con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas, de materiales catalizadores de Au/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas, La FIG. 6A se refiere al Ejemplo 2, e ilustra datos de XANES (estructura cerca del borde de absorción de rayos X,
- *X-ray Absorption Near Edge Structure*) del borde L_3 de Pt agrupados para materiales catalizadores de Pt/CuCIP illustrativos activados a diferentes temperaturas,
- La Figura 6B se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la magnitud y el componente imaginario de la transformada de Fourier ponderada k³ para los datos de EXAFS (estructura fina de absorción de rayos X extendida, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), con ajustes de datos, de tres especies de catalizador de Pt/CuCIP ilustrativas reducidas usando diferentes temperaturas de activación.
- La FIG. 7 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la magnitud y el componente imaginario de la transformada de Fourier ponderada k³ para los datos de EXAFS, con ajustes de datos, de tres especies de catalizador de Au/CuCIP ilustrativas reducidas bajo temperaturas de activación crecientes.
- La FIG. 8 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la magnitud y el componente imaginario de la transformada de Fourier ponderada k³ para los datos de EXAFS, con ajustes de datos, de tres especies de catalizador de Pd/CuCIP ilustrativas reducidas bajo temperaturas de activación crecientes.
- La FIG. 9 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la difracción de rayos X en polvo indexada de materiales de Pt/CuCIP activados a diferentes temperaturas con la muestra como se sintetiza, previa a la activación.
- La FIG. 10 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la difracción de rayos X en polvo de materiales de Pt/CuCIP activados a 200 °C tanto antes (nuevo) como después de la catálisis (reciclado) en la oxidación del aceite de KA durante 6 h. La FIG. 11 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la difracción de rayos X en polvo indexada de materiales de Au/CuCIP activados a diferentes temperaturas con la preactivación, muestra como se sintetiza con fines comparativos que demuestra la integridad estructural del material a las diversas temperaturas de activación.
- La FIG. 12 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra la difracción de rayos X en polvo indexada de materiales de Pd/CuCIP activados a diferentes temperaturas con la muestra como se sintetiza, previa a la activación, con fines comparativos, que demuestra la integridad estructural del material hasta 175 °C y luego la introducción de fases adicionales de fosfato de rubidio a temperaturas cercanas a 200 °C.
- 65 Las FIG. 13A-C se refieren al Ejemplo 2, e ilustran imágenes de ADF AC-STEM (TEM de barrido con aberraciones corregidas de campo oscuro anular, *Annular Dark-Field Aberration-Corrected Scanning TEM*) del material de

	Pt/CuCIP activado a 200 °C. Las FIG. 14A-C se refieren al Ejemplo 2, e ilustran imágenes de ADF AC-STEM del material de Pd/CuCIP activado
	a 200 °C. Las FIG. 15A-C se refieren al Ejemplo 2, e ilustran imágenes de ADF AC-STEM del material de Au/CuCIP activado
5	a 200 °C.
	armazón de nanopartículas (NP) activados a 200 °C.
	La Figura 17 se refiere al Ejemplo 2, y proporciona un espectro de EDXS (espectroscopía de rayos X de dispersión de aporcía. Energy Dianactiva X Ray Spectroscopi) para el material de Pt/CuCIP estivado e 200 °C
10	La Figura 18 se refiere al Ejemplo 2, y proporciona un espectro de EDXS para el material de Pd/CuCIP activado a
	200 °C.
45	La FIG. 20A se refiere al Ejemplo 3, e ilustra la producción aeróbica de ciclohexanona con catalizadores de
15	La FIG. 20B se refiere al Eiemplo 3. e ilustra el tiempo de vida catalítico del catalizador de Pt/CuCIP.
	La FIG. 21 se refiere al Ejemplo 3, e ilustra el efecto de la temperatura sobre la conversión del ciclohexanol en
	ciclohexanona. La EIG-22 se refiere al Fiemplo 3, e ilustra el efecto del caudal de oxígeno sobre la conversión del ciclohexanol en
20	ciclohexanona.
	La FIG. 23 se refiere al Ejemplo 3, e ilustra el efecto del caudal de ciclohexanol sobre la conversión del ciclohexanol
	La FIG. 24 se refiere al Ejemplo 4, y es una fotografía de los materiales de CuCIP bimetálicos como se sintetizan.
05	La FIG. 25 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra los espectros de PXRD (difracción de rayos X en polvo, <i>Powder X-ray</i>
20	La FIG. 26 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra los espectros de PXRD de dos muestras diferentes de AuPd/CuCIP
	como se sintetizan.
	La FIG. 27 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra los espectros de PXRD de dos muestras diferentes de PtPd/CuCIP como se sintetizan.
30	La FIG. 28 se refiere al Ejemplo 4, y es una fotografía del material bimetálico de AuPt/CuCIP reducido a diferentes
	temperaturas. La EIG 29 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra los espectros de PXRD del material de AuPt/CuCIP como se sintetiza
	y las muestras reducidas a diferentes temperaturas.
25	La FIG. 30 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra los espectros de PXRD del material de AuPt/CuCIP como se sintetiza
55	La FIG. 31 se refiere al Ejemplo 4, y es una fotografía del material bimetálico de AuPd/CuCIP reducido a diferentes
	temperaturas.
	muestras reducidas a diferentes temperaturas.
40	La FIG. 33 se refiere al Ejemplo 4, y es una fotografía del material bimetálico de PtPd/CuCIP reducido a diferentes
	temperaturas. La FIG. 34 se refiere al Fiemplo 4, e ilustra los espectros de PXRD del material de PtPd/CuCIP como se sintetiza
	y las muestras reducidas a diferentes temperaturas.
45	La FIG. 35 se refiere al Ejemplo 2, e ilustra un espectro de EDXS para el material de Au/CuCIP activado a 250 °C.
10	Las FIG. 37A-D se refieren al Ejemplo 2, e ilustran imágenes de ADF-STEM (TEM de barrido de campo oscuro
	anular, Annular Dark-Field Scanning TEM) del material de Au/CuCIP activado a 200 °C.
	Au/CuCIP activado a 250 °C.
50	Las FIG. 39A-E se refieren al Ejemplo 2, e ilustran imágenes de ADF-STEM del material de Au/CuCIP activado a
	Las FIG. 40A y 40B se refieren al Ejemplo 2, e ilustran imágenes de ADF (campo oscuro anular, Annular Dark-
	<i>Field</i>) de las nanopartículas pequeñas en la muestra de Au/CuCIP activada à 250 °C.
55	La FIG. 40C se refiere al Ejemplo 2, y proporciona un espectro de EDXS para las nanoparticulas pequenas de las FIG. 40A-B.
00	La FIG. 40D se refiere al Ejemplo 2, y proporciona mapas elementales obtenidos del espectro de EDXS de la FIG.
	40C. Las FIG 41A y 41B se refieren al Fiemplo 2, e illustran imágenes de ADE de las nanopartículas facetadas grandes
	de la muestra de Au/CuCIP activada a 350 °C.
60	La FIG. 41C se refiere al Ejemplo 2, y proporciona un espectro de EDXS para las nanopartículas facetadas grandes
	La FIG. 41D se refiere al Ejemplo 2, y proporciona mapas elementales obtenidos del espectro de EDXS de la FIG.
	41C.
65	aglomeraciones del soporte del armazón de la muestra de Au/CuCIP activada a 350 °C.
	La FIG. 42C se refiere al Ejemplo 2, y proporciona un espectro de EDXS para las nanopartículas grandes y

aglomeraciones del soporte del armazón de las FIG. 42A-B.

La FIG. 42D se refiere al Ejemplo 2, y proporciona mapas elementales obtenidos del espectro de EDXS de la FIG. 42C.

La FIG. 43 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra los espectros de XPS agrupados, con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas, de materiales catalizadores de AuPt/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas. Las FIG. 44A y 44B se refieren al Ejemplo 4, e ilustran espectros de XPS agrupados, con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas, de materiales catalizadores de PtPd/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas.

Las FIG. 45A y 45B se refieren al Ejemplo 4, e ilustran espectros de XPS agrupados, con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas, de materiales catalizadores de AuPd/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas.

Las FIG. 46A y 46E se refieren al Ejemplo 4, e ilustran imágenes de TEM (microscopía electrónica de transmisión, *Transmission Electron Microscopy*) del material de AuPd/CuCIP activado a 200 °C.

- La FIG. 47 se refiere al Ejemplo 4, e ilustra imágenes de TEM del material de Pt/Pd/CuCIP activado a 150 °C.
- 15 Las FIG. 48A-C se refieren al Ejemplo 4, e ilustran imágenes de TEM del material de PtPd/CuCIP activado a 200 °C.

Las FIG. 49A y 49B se refieren al Ejemplo 4, e ilustran imágenes de TEM del material de AuPt/CuCIP activado a 200 °C.

Las FIG. 50A y 50B se refieren al Ejemplo 4, e ilustran imágenes de TEM del material de AuPt/CuCIP activado a 250 °C.

Las FIG. 51A y 51B se refieren al Ejemplo 4, e ilustran imágenes de TEM del material de AuPt/CuCIP activado a 300 °C.

Descripción detallada

25

30

20

10

La presente divulgación se dirige a catalizadores y a métodos para la conversión del ciclohexanol en ciclohexanona.

El catalizador se basa en un armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre (CuCIP) con propiedades de intercambio aniónico flexibles. La Figura 1 ilustra un catalizador 102 ilustrativo que tiene una arquitectura de armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre. Los cloropirofosfatos de cobre (CuCIP) son una familia de materiales de armazón microporosos que tienen la fórmula general:

 $[A_9CU_6(P_2O_7)_4CI] \cdot [MX4]CI_y$

donde: A se selecciona entre K, Rb, Cs y NH₄;
 M se selecciona entre Cu, Au, Pt y Pd;
 X se selecciona entre Cl y Br; e
 y es 2 cuando M es Pt, Pd o Cu, e y es 3 cuando M es Au.

- 40 En una realización más particular, el cloropirofosfato de cobre tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste en: Rb₉Cu_e(P₂O₇)4Cl₄(AuCl₄), Rb₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl₃(PtCl₄) y Rb₉Cu_e(P₂O₇)₄Cl₃(PdCl₄), En una realización más particular, La fórmula es Rb₉Cu₆(P₂O₇)Cl₄(AuCl₄). En otra realización más particular, la fórmula es Rb₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl₃(PtCl₄). En otra realización más particular, la fórmula es Rb₉Cu₆(P₂O₇)₄Cl₃(PtCl₄).
- 45 En una realización ilustrativa, el catalizador comprende un armazón de cobre (II) que incluye canales unidimensionales con diámetros de aproximadamente 13 Å. Se muestra un armazón ilustrativo en el plano α-b en sentido descendente del eje c en la Figura 1A y en el plano b-c en sentido descendente del eje a en la Figura 1B. Los átomos de oxígeno se han omitido para mayor claridad en las Figuras 1A y 1B. Como se muestra en la Figura 1, el armazón comprende un ion cloruro μ⁴ en el vértice de las pirámides de base cuadrada de 4xCuO₄. Estos cuartetos están unidos por grupos
- 50 pirofosfato, P₂O₇, para formar cadenas unidimensionales, con las cavidades entre los bloques de [CuO₄]₄Cl[P₂O₇]₄ a lo largo de la dirección c ocupadas por cationes A⁺. Las unidades de [CuO₄]₄Cl[P₂O₇]₄ están reticuladas, a través de un átomo de oxígeno compartido en una unidad de P₂O₇, en el plano ab por grupos CuO₄ planos cuadrados. Esto produce una cuadrícula cuadrada de canales unidimensionales con dimensiones de aprox. 12 x 12 Å. Los canales están revestidos con cationes A⁺ e iones cloruro, con estructura de barra, débilmente coordinados con las unidades
- 55 planas cuadradas de CuO₄ reticulantes (Cu-Cl aprox. 2,7 Å). La orientación de las pirámides de base cuadrada de CuO₄Cl resultantes se alterna a lo largo del eje c. La orientación relativa de las sucesivas unidades ditetraédrica de P₂O₇ en los bloques de [CuO₄]₄Cl[P₂O₇]₄ a lo largo del eje c permite que la estructura se flexione con la expansión y contracción de los canales para incorporar cationes A⁺ y aniones[MX₄] de diferentes tamaños.
- 60 Los materiales de CuCIP son una serie de compuestos complejos de inclusión de aniones que contienen grupos MCl₄ planos cuadrados débilmente coordinados (p. ej., [AuCl₄]⁻ [PtCl₄]²⁻, [PdCl₄]²⁻) que se apilan ordenadamente entre sí en los canales. Sin desear quedar ligados a ninguna teoría en particular, se cree que, tras la activación, tal como por calcinación, se encontró que estos aniones se extruyeron de los canales y generaron nanopartículas de metal noble aisladas con una distribución de tamaño de 2 a 10 nm.
- 65

Se proporciona un catalizador. El catalizador comprende un armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre que

incluye una pluralidad de nanopartículas de metal noble.

El catalizador comprende una pluralidad de sitios de nanopartículas de metal noble. Los metales nobles son platino, paladio y oro. En una realización ilustrativa, el metal noble está en estado metálico o tiene un estado de oxidación cero.

En una realización ilustrativa, el catalizador comprende nanopartículas de metal noble de un solo metal, denominado en el presente documento catalizador monometálico de metal noble. Los catalizadores monometálicos de metal noble incluyen catalizadores con exactamente uno de entre los sitios de nanopartículas de metal noble de platino, paladio u oro.

10 oro

5

15

55

En una realización ilustrativa, el catalizador comprende nanopartículas de metal noble de dos metales, denominado en el presente documento catalizador bimetálico de metal noble. Los catalizadores bimetálicos de metal noble incluyen catalizadores con exactamente dos metales seleccionados del grupo que consiste en platino, paladio y oro. Estos catalizadores contienen platino y paladio o platino y oro.

El catalizador puede comprender una pluralidad de complejos precursores. Los ejemplos de complejos precursores incluyen iones de cloruro metálico tales como [PtCl₄]²⁻, [PdCl₄]²⁻ y [AuCl₄]⁻. En una realización ilustrativa, los complejos precursores se convierten en los sitios de nanopartículas de metal noble mediante la activación del catalizador. Los

- 20 métodos ilustrativos para activar el catalizador incluyen calentar el catalizador en presencia de hidrógeno a una temperatura tan solo de 150 °C, 175 °C, 200 °C, tanto como de 250 °C, 300 °C, 350 °C o superior, o dentro de cualquier intervalo de temperaturas definido entre dos de los valores anteriores, tales como al menos 150 °C, al menos 175 °C, al menos 200 °C, al menos 300 °C, de 150 °C a 300 °C, de 150 °C a 250 °C, de 175 °C a 200 °C o de 200 °C a 350 °C, durante tan solo 30 minutos, 1 hora, 1,5 horas, tanto como durante 2 horas, 2,5 horas, 3 horas o más, o
- 25 dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores anteriores, tal como al menos 30 minutos, al menos 2 horas, de 1,5 horas a 3 horas o de 2 horas a 3 horas. En una realización más particular, el catalizador se calienta en un ambiente hidrogenado. En otra realización más particular, el catalizador se activa mediante el calentamiento del catalizador bajo un flujo de hidrógeno/nitrógeno al 5 % a un caudal de 150 ml.min⁻¹.
- 30 En una realización ilustrativa, el catalizador es un material monometálico de Au/CuClP que se activa mediante el calentamiento del material en presencia de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 350 °C. En una realización ilustrativa, el catalizador es un material monometálico de Pt/CuClP que se activa mediante el calentamiento del material en presencia de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 200 °C. En una realización ilustrativa, el catalizador es un material monometálico de Pt/CuClP que se activa mediante el calentamiento del material en presencia de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 200 °C. En una realización ilustrativa, el catalizador es un material monometálico de Pd/CuClP que se activa mediante el calentamiento del material en presencia de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 200 °C.
- 35 presencia de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 150 °C. En una realización ilustrativa, el catalizador es un material bimetálico de PtPd/CuCIP que se activa mediante el calentamiento del material en presencia de hidrógeno a una temperatura de 150 °C a 200 °C o de aproximadamente 200 °C. En una realización ilustrativa, el catalizador es un material bimetálico de AuPt/CuCIP que se activa mediante el calentamiento del material en presencia de hidrógeno a una temperatura de 200 °C a 350 °C, de 250 °C a 300 °C o de aproximadamente 300 °C.
- En una realización, se obtiene un catalizador ilustrativo mezclando fluoruro de cobre (II), ácido ortofosfórico, hidróxido de rubidio, cloruro de rubidio y una fuente de cloruro metálico; calentar la mezcla en un recipiente sellado para formar un precursor catalítico que incluye complejos precursores. En una realización ilustrativa, se forma un catalizador monometálico mediante la selección de una sola fuente de cloruro metálico. En otra realización ilustrativa, se forma 45 un catalizador bimetálico mediante la selección de dos fuentes de cloruros metálicos, conteniendo cada uno un metal diferente. Las fuentes ilustrativas de cloruro metálico incluyen K₂PtCl₄, K₂PdCl₄ y HAuCl₄. En algunas realizaciones ilustrativas, el catalizador comprende el metal en una cantidad tan solo como de aproximadamente el 0,1 % en peso, el 0,5 % en peso, el 1 % en peso, tanto como el 2 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso, 15 % en peso, o dentro de cualquier intervalo definido entre dos de los valores anteriores, tal como del 0,1 % en peso al 15 % en peso, o del 1 %
- 50 en peso al 10 % en peso, por ejemplo.

En una realización ilustrativa, se forman nanopartículas de tamaño sustancialmente uniforme basadas en la extrusión de aniones complejos precursores de cloruro metálico, tales como MCl_x, donde M = Au, Pt o Pd, a partir de un armazón cristalino microporoso de cloropirofosfato de cobre. El armazón es ilustrativo de la topología CU-2 y tiene propiedades flexibles de intercambio aniónico. Como se muestra ilustrativamente en las Figuras 1A y 1B, el armazón de CU-2 precursor consiste en un ión cloruro µ⁴ en el vértice de 4 pirámides de base cuadrada de CuO₄Cl. Estos cuartetos están unidos por grupos pirofosfato, P₂O₇, para formar cadenas unidimensionales, con las cavidades entre los bloques

- de [CuO₄]₄Cl[P₂O₇]₄ a lo largo de la dirección c ocupadas por cationes A⁺. Las unidades de [CuO₄]₄Cl[P₂O₇]₄ están reticuladas, a través de un átomo de oxígeno compartido en una unidad de P₂O₇, en el plano a-b por grupos CuO₄
 planos cuadrados, esto da lugar a la producción de una rejilla cuadrada de canales unidimensionales que se extienden a través del catalizador en la dirección del eje c con dimensiones ~12 × 12 Å. En algunas realizaciones illustrativas, los canales están revestidos con cationes A⁺ e/o iones cloruro, con C^L débilmente coordinado (Cu-Cl ~ 2,7 Å) a las unidades planas cuadradas de CuO₄ reticulantes. La orientación de las pirámides de base cuadrada de CuO₄Cl resultantes se alterna para los sitios de cobre a lo largo del eje c. Sín desear quedar ligados a teoría particular alguna,
- 65 se cree que orientación relativa de las sucesivas unidades ditetraédrica de P₂O₇ en los bloques de [CuO₄]₄Cl[P₂O₇]₄ a lo largo del eje c permite que la estructura se flexione con la expansión y contracción de los canales para incorporar

cationes A⁺ y aniones[MX₄] de diferentes tamaños. Para un anión específico, existe una relación lineal entre el radio del catión, los parámetros de la estructura reticular y el ángulo de torsión (O-P......P-O) entre unidades de pirofosfato vecinas. Los canales contienen tetraedros de (fluoro- o hidrógeno-) fosfato libres desordenados en los sitios [P(O/OH/F)₄] (véase la Fig. 1). En algunas realizaciones más particulares, los aniones fosfato se reemplazan con

especies planas cuadradas (CuCl4²⁻ es un tetraedro aplanado, D_{2d}) que se apilan con sus caras orientadas perpendicularmente a la dirección del canal. Se cree que este alargamiento y esta compresión de los canales produce una interacción entre el sitio del cobre de la unidad de CuO₄ reticulante y el oxígeno de un anión fosfato libre dentro de los canales, con una distancia de Cu-O de 2,285 Å; también se cree que permite la formación de una geometría de coordinación más ideal.

10

5

Como se ilustra en la reacción 104 de la Figura 2A, el fenol puede hidrogenarse en presencia de un catalizador, para formar ciclohexanona. Los catalizadores ilustrativos incluyen paladio, platino, rutenio y otros catalizadores adecuados. Sin embargo, una parte del fenol se hidrogena para formar ciclohexanol de acuerdo con la reacción 106 de la Figura 2B.

Como se muestra en la Figura 3, se acerca una mezcla 108 de ciclohexanol 110 y ciclohexanona 112 al catalizador 102 y oxígeno 116. El catalizador 102 incluve ilustrativamente un armazón microporoso 114 de cloropirofosfato de cobre y una pluralidad de nanopartículas 118 de metal noble que sirven como sitios de activación para la conversión del ciclohexanol 110 en ciclohexanona 112.

20

15

En una realización ilustrativa, el ciclohexanol que se va a convertir en ciclohexanona se proporciona en forma de una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol. En algunas realizaciones ilustrativas, el porcentaje en peso de ciclohexanol es tan solo del 5 % en peso, 10 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, 50 % en peso, tanto como del 55 % en peso, 60 % en peso, 70 % en peso, 75 % en peso, 80 % en peso, 90 % en

peso, 95 % en peso, basado en el peso total del ciclohexanol y de la ciclohexanona en la mezcla, o dentro de cualquier 25 intervalo definido entre dos de los valores anteriores, tal como del 5 % en peso al95 % en peso, del 20 % en peso al 80 % en peso, del 40 % en peso al 60 % en peso o del 45 % en peso al 55 % en peso. En una realización ilustrativa, la mezcla comprende aproximadamente el 50 % en peso de ciclohexanol, basándose en el peso total del ciclohexanol y de la ciclohexanona.

30

En una realización ilustrativa, la conversión catalítica de ciclohexanol en ciclohexanona normalmente se realiza a una temperatura por debajo de 250 °C. En una realización ilustrativa, la conversión catalítica del ciclohexanol en ciclohexanona normalmente se realiza a una temperatura por debajo de 350 °C. En otras realizaciones, la reacción se puede realizar a una temperatura de tan solo aproximadamente 150 °C. 180 °C. 190 °C. de tanto como 200 °C. 210 °C.

- 220 °C, 250 °C, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores, tal como de 35 150 °C a 250 °C, de 180 °C a 220 °C o de 190 °C a 210 °C. En una realización ilustrativa, la conversión catalítica del ciclohexanol en ciclohexanona se realiza a presión atmosférica: en otras realizaciones ilustrativas, se pueden usar presiones superiores o inferiores.
- 40 La eficiencia de la conversión puede expresarse en términos de conversión del ciclohexanol, de la selectividad del producto de ciclohexanona deseado o del rendimiento. La conversión es una medida de la cantidad de reactivo ciclohexanol que se consume en la reacción. Se desean más las conversiones más altas. La conversión se calcula como:

45

Conversión (% en moles) = $100 \% \times 1 - \frac{moles ae reactivo restances}{moles de reactivo suministrados}$

La selectividad es una medida de la cantidad del producto de ciclohexanona deseado que se produce en relación con todos los productos de reacción. Se desean más las selectividades más altas. Las selectividades inferiores indican un porcentaje más alto de reactivo que se usa para formar productos no deseados. La selectividad se calcula como:

50

Selectividad(% en moles) = 100 %× moles de producto de ciclohexanona deseado producidos moles de reactivo suministrados – moles de reactivo restantes

El rendimiento es una medida que combina selectividad y la conversión. El rendimiento indica la cantidad de reactivo entrante que reacciona para formar la ciclohexanona deseada. El rendimiento se calcula como:

55

Rendimiento (% en moles) = Selectividad (% en moles) × Conversión (% en moles)/100 %

En algunas realizaciones ilustrativas, los métodos de acuerdo con la presente divulgación producen una alta conversión y una alta selectividad para la ciclohexanona deseada.

60

En una realización, la conversión del ciclohexanol es del 50 % o superior. En una realización más particular, la conversión es de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 100 %. Por ejemplo, la conversión puede ser de tan solo aproximadamente el 50 %, 60 %, 70 %, 75 %, o tanto como del 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 97,5 %, 99 %, 99,5 %, casi el 100 % o el 100 %, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores.

65

En una realización, la selectividad de la ciclohexanona es del 50 % o superior. En una realización más particular, la selectividad es de tan solo aproximadamente el 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, o tanto como del 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 97,5 %, 99 %, 99,5 %, acercándose al 100 %, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores.

En una realización, el rendimiento es de aproximadamente el 30 % o superior. En una realización más particular, el rendimiento es de tan solo aproximadamente el 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, o tanto como del 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 97,5 %, 99 %, 99,5 %, acercándose al 100 %, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores anteriores.

Ejemplo 1: Síntesis y activación del catalizador

5

10

20

25

45

50

Síntesis: los productos químicos para la síntesis se adquirieron en Sigma Aldrich o Fisher Scientific, y se usaron sin purificación adicional, excepto el RbCl, que se secó al vacío a 100 °C.

Se mezclaron fluoruro de cobre (II) (0,1168 g, 1,150 mmol), ácido ortofosfórico al 85 % en peso (0,2 ml, 2,922 mmol), RbOH al 50 % en peso (0,24 ml, 2,037 mmol), RbCI (0,28 g; 2,316 mmol) y un fuente de MCI_x; HAuCI₄.xH₂O (0,0489 g, 0,144 mmol, Au al 7 % en peso), K₂PtCI₄ (0,0598 g, 0,144 mmol, Pt al 7 % en peso) o K₂PdCI₄ (0,0470 g, 0,144 mmol, Pd al 4 % en peso) en el revestimiento de Teflon® de un recipiente hidrotérmico de 23 ml fabricado a medida. El recipiente se selló y se calentó a 175 °C durante 2 días.

Se pesaron con una exactitud de 4 cifras decimales fluoruro de cobre (II) (0,1168 g, 1,15 mmol), cloruro de rubidio (0,2800 g, 2,32 mmol) y una fuente de sal de cloruro metálico seleccionada entre 0,0489 g (0,144 mmol) de cloruro de oro (III) hidratado, 0,0515 g (0,124 mmol) de tetracloroplatinato de potasio o 0,0405 g (0,124 mmol) de tetracloropladato de potasio, y se trituraron en un mortero de ágata durante 2 minutos para homogeneizar.

Se añadió la mezcla al revestimiento de Teflon® de un recipiente hidrotérmico de 23 ml, y se añadió gota a gota ácido ortofosfórico al 85 % en agua (0,20 ml, 2,92 mmol) humedeciendo todo el contenido. Se sometió la mezcla a ultrasonidos durante 5 minutos para estimular el mezclado, se añadieron gota a gota 0,24 ml (2,38 mmol) de hidróxido de rubidio al 50 % en peso en agua, humedeciendo todo el contenido, y se sometió la mezcla a ultrasonidos durante de 10 a 15 minutos hasta que la mezcla fue homogénea. Se tomaron precauciones debido a la producción de gas de fluoruro de hidrógeno.

- 35 Se selló el recipiente hidrotérmico y se calentó a 175 °C durante 48 horas en un horno de convección. Se dejaron enfriar los recipientes de forma natural antes de recoger el producto por filtración, lavando con agua desionizada (100 ml) y secando durante la noche a 80 °C.
- Los productos se formaron como cristales cuboides de color verde brillante tanto para el material de Au como para el 40 de Pt, y como cristales de color marrón claro para el material de Pd.

Procedimiento de activación: los gases se obtuvieron de BOC Industrial Gases y se usaron tal como se adquirieron. Los materiales se activaron mediante la reducción bajo un flujo de H₂/N₂ al 5 % a aprox. 150 ml.min⁻¹, durante 2 horas a la temperatura especificada, generando los catalizadores de nanopartículas activas. Tras la reducción, el material de Au apareció sin cambios de color cuando se activó a temperaturas inferiores a 250 °C, pero de un color rojo oscuro al activarse a temperaturas superiores a 250 °C, mientras que el material de Pd apareció de color negro y el catalizador

Ejemplo 2: Caracterización de los catalizadores

de Pt de un verde caqui más oscuro.

- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy)
- Se empleó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para investigar la naturaleza de las especies de metales nobles adyacentes a la superficie del armazón microporoso, con respecto a diferentes temperaturas de activación. El análisis de XPS se realizó usando un instrumento K-Alpha de Thermo Scientific dotado de una fuente monocromática de Al K_α en el Servicio de Usuario de XPS EPSRC (NEXUS), Universidad de Newcastle. Se usó una pistola de inundación para compensar las cargas. Se empleó una energía de paso de 200 eV y un tamaño de paso de 1,0 eV para todos los espectros del estudio, mientras que se usó una energía de paso de 40eV y un tamaño de paso de
- 60 0,1 eV para los espectros de alta resolución de los elementos de interés. Todos los espectros de XPS se calibraron frente a los máximos de carbono y/u oxígeno de 1 s, y los espectros de alta resolución se ajustaron con fondos Shirley antes del análisis de máximos usando el software CasaXPS.
- La Figura 4A ilustra los datos de XPS agrupados con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas para los materiales de Pt/CuCIP activados a diferentes temperaturas, con los patrones apropiados para las comparaciones que muestran la disminución progresiva del contenido de Pt (II) y el aumento reflejado en las especies de Pt (0) con el

aumento de la temperatura de activación, presentando la muestra final la formación completa de Pt (0).

La Figura 4B muestra los espectros de XPS con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas de las tres especies de Pt/CuCIP reducidas usando diferentes temperaturas de activación. Se observó una clara tendencia para

- 5 el catalizador de Pt/CuCIP, que mostró una transición de una mezcla de Pt (II) y Pt (0) con máximos 4f_{7/2} a 72,4 eV y 70,8 eV respectivamente, a especies puramente Pt (0), a medida que la temperatura de activación se fue aumentando progresivamente de 150 a 200 °C: (Figura 20A). Además, se estableció que una temperatura de activación de 200 °C era suficiente para la reducción completa de los precursores de Pt a fin de formar nanopartículas en estas condiciones de activación.
- 10

50

La Figura 5 ilustra los datos de XPS agrupados con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas para los materiales de Au/CuCIP activados a diferentes temperaturas, mostrando los patrones apropiados para las comparaciones la pérdida de contenido de Au (III) y la formación completa de Au (0) a temperaturas superiores a 200 °C.

- 15 Se llevaron a cabo XAS para el paladio, platino y oro en la línea del haz B18 de la fuente de luz Diamond, Didcot, RU. Las mediciones se realizaron usando una configuración de QEXAFS (estructura fina de absorción de ravos X extendida de barrido rápido. Quick Scanning Extended X-ray Absorption Fine Structure) con un monocromador de doble cristal de Si (111) o Si (311) de barrido rápido. La resolución de tiempo normal de los espectros presentados en el presente
- 20 documento fue de 1 min/espectro (kmax = 16), y, como media, se adquirieron seis barridos para mejorar el nivel de señal a ruido de los datos. Todas las muestras se diluyeron con celulosa y se comprimieron en microgránulos para optimizar el paso de borde eficaz de los datos de XAFS y se midieron en modo de transmisión usando detectores de cámara de iones. Todos los espectros de XAFS de transmisión se adquirieron simultáneamente con la lámina de referencia apropiada colocada entre lt y Iref. El procesamiento de los datos de XAS y el análisis de EXAFS (estructura
- fina de absorción de rayos X extendida) se realizaron usando el IFEFFIT con el paquete Horae (Athena y Artemis). El 25 factor de reducción de la amplitud, S₀², se derivó del análisis de datos de EXAFS de compuestos conocidos y se usó como un parámetro de entrada fijo.
- La Figura 6A ilustra los datos de la estructura cerca del borde de absorción de rayos X (XANES) agrupados para los 30 materiales de Pt/CuCIP activados a diferentes temperaturas, mostrando la disminución progresiva de la intensidad de la línea blanca a medida que aumenta la temperatura de activación, lo que significa la disminución del estado de oxidación del Pt.
- La Figura 6B ilustra la magnitud y el componente imaginario de la transformada de Fourier ponderada k³ para los datos de EXAFS ajustados de las tres especies de Pt/CuCIP reducidas usando diferentes temperaturas de activación. 35

Tanto la técnica de XPS como la de XAS demuestran la reducción progresiva del precursor [PtCl₄]²⁻ hacia la especie metálica Pt (0) con el aumento de la temperatura. La Figura 4B se representa con muestras de referencia en la Figura 4A. Para la Figura 6B, se incluyen las rutas de dispersión asociadas para el componente imaginario, y los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 1.

40

Muestra	Sc abs.	Ν	R/Å	2σ² /Ų	E _f /eV	R _{factor}	
Pt/CuCIP 150 °C	Pt - Cl	3,7 (2)	2,320 (5)	0,0027 (3) 0,0056 (5)	9,5 (8)	0,012	
	Pt - Pt	3,4 (5)	2,768 (7)				
Pt/CuCIP 175 °C	Pt - Cl	0,8 (1)	2,31 (9)	0,0026 (8) 0,0059 (1)	7,9 (7)	0,006	
	Pt - Pt	8,9 (3)	2,76 (2)				
Pt/CuCIP 200 °C	Pt - Cl	0,4 (1)	2,32 (2)	0,003 (2)	7,6 (6)	0,006	
	Pt - Pt	9,6 (4)	2,760 (3)	0,0059 (2)			
Muestra de Pt - S $_0^2$ = 0,91 deducido mediante el patrón de lámina de Pt; intervalo de ajuste 3 < k <14; 1,15 < R <							
3; N.º de puntos indepen	dientes = 12.						

Tabla 1: Parámetros de ajuste de la EXAFS del Pt para los ajustes mostrados en la Figura 6B.

La Figura 7 ilustra la magnitud y el componente imaginario de la transformada de Fourier ponderada k³ para los datos de EXAFS ajustados de las tres especies de Au/CuCIP reducidas bajo temperaturas crecientes de activación, 45 presentando la mayoría el precursor [AuCl4], con signos mínimos para la reducción de Au (III) a Au (0) en masa. Se incluyen las rutas de dispersión asociadas para el componente imaginario, y los parámetros de ajuste se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de ajuste de EXAFS del Au para los ajustes que se muestran en la Figura 7.

Muestra	Sc abs.	Ν	R/Å	2σ² /Ų	E _f /eV	R _{factor}	
Au/CuCIP 150 °C	Au - Cl	3,7 (1)	2,287 (4)	0,0027 (2)	9,9 (6)	0,004	
Au/CuCIP 200 °C	Au - Cl	2,24 (7)	2,269 (4)	0,0028 (3)	7,3 (7)	0,009	
Au/CuCIP 250 °C	Au - Cl	3,1 (1)	2,282 (5)	0,0029 (3)	9,4 (9)	0,010	
Muestra de Au - $S_0^2 = 0,75$ deducido mediante el patrón de KAuCl ₄ ; Intervalo de ajuste 3,5 < k < 12,5; 1,1 < R <							
3; N.º de puntos independientes = 10.							

La Figura 8 ilustra la magnitud y el componente imaginario de la transformada de Fourier ponderada k³ para los datos de EXAFS ajustados de las tres especies de Pd/CuCIP reducidas bajo temperaturas crecientes de activación, que demuestran una reducción menor en la contribución de Pd-Cl con el aumento de la temperatura de activación. Se incluyen las rutas de dispersión asociadas para el componente imaginario, y los parámetros de ajuste se proporcionan en la Tabla 3.

Muestra	Sc abs.	N	R/Å	2σ²/Ų	E _f /eV	R _{factor}			
Pd/CuCIP 150 °C	Pd - Cl Pd - Pd	4,2 (1) 0,3 (2)	2,322 (5) 2,76 (3)	0,0028 (4) 0,003 (3)	5,2 (7)	0,007			
Pd/CuCIP 175 °C	Pd - Cl Pd - Pd	3,2 (3) 0,9 (4)	2,35 (1) 2,77 (3)	0,003 (1) 0,003 (2)	4 (2)	0,041			
Pd/CuCIP 200 °C	Pd - Cl Pd - Pd	3,4 (3) 0,9 (4)	2,35 (1) 2,77 (2)	0,0027 (7) 0,002 (2)	13 (1)	0,025			
Muestra de Pd - S ₀ ² = 0.82 deducido mediante el patrón de PdCl ₂ ; intervalo de ajuste 3 < k <12; 1 < R < 3; N. ^o de puntos independientes = 11.									

Tabla 3: Parámetros de ajuste de la EXAFS del Pd para los ajustes que se muestran en la Figura 8.

Se usó la XAS para sondear la geometría de coordinación y el entorno estructural local de los sitios activos con el fin de obtener una mejor comprensión de la formación y extrusión de las nanopartículas, con un aumento progresivo de las temperaturas de activación. Las tendencias concurrentes con la XPS se muestran en los datos de EXAFS (Figura 6B) y XANES (Figura 6A) del material de Pt/CuCIP, con una reducción progresiva evidente de la especie precursora [PtCl₄]²⁻ en la mayor parte de la muestra. La Figura 6B demuestra la disminución significativa en la contribución de los

- 15 átomos vecinos de Pt-CI con un aumento concurrente de los vecinos de Pt-Pt en función de la temperatura de activación. De manera análoga, debido a la relación directa entre la intensidad de la línea blanca del borde L3 y el número de estados 5d desocupados del Pt, las energías de línea blanca decrecientes mostradas en la Figura 6A sugieren que las especies de Pt se están acercando al estado metálico con un aumento progresivo de la temperatura de activación.
- 20

5

Además, la Tabla 1 muestra que las longitudes de los enlaces Pt-Pt siguen coincidiendo con las esperadas de las nanopartículas de Pt por encima de 2,4 nm (2,76 Å) y que los números de coordinación de la ruta de dispersión de Pt-Pt de la primera cubierta también son inferiores en 9,6(4) de lo que cabría esperar del metal Pt en masa en 12. Esto indica que una abrumadora mayoría del precursor [PtCl₄]²⁻ se reduce a su estado metálico con el aumento de la

- 25 temperatura de activación, como lo demuestra la drástica reducción en el número medio de átomos de Cl adyacentes que hay alrededor de la especie de Pt central. Estas observaciones yuxtapuestas con las de los sistemas de Au y Pd destacan la facilidad de extrusión de la especie de [PtCl₄]²⁻ de los microporos, mientras que los datos correspondientes de difracción de rayos X en polvo (PXRD) confirman la retención de la integridad estructural de la arquitectura del armazón circundante (Figura 9). En el caso del Pt, es evidente que la ausencia de aniones precursores discretos
- 30 dentro de los poros no es perjudicial para la estabilidad general de la estructura del armazón microporoso (Figura 9). Esto contrasta con la del catalizador de Pd/CuCIP (Figura 12), donde, a temperaturas superiores a 200 °C, la integridad estructural se vuelve susceptible a las impurezas de fase adicionales y a la degradación de la estructura. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que esto podría ser indicativo de interacciones más fuertes entre los diferentes aniones [PdCl₄]²⁻ y los poros internos del armazón.
- 35

40

La XAS del Au (Figura 7) enfatiza que el precursor [AuCI₄]⁻ requiere temperaturas de activación mucho más altas, a pesar de que la XPS muestra especies superficiales, con energías de unión ligeramente reducidas características de las nanopartículas de Au, generadas por encima de 200 °C (Figura 5). Esto sugiere que, aunque se forman especies de Au metálico en la superficie de estos materiales a 200 °C, podrían requerirse temperaturas más altas y/o condiciones de activación alternativas para lograr extrusiones comparables al catalizador de Pt.

Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Los patrones de difracción de rayos X se recogieron en un difractómetro D2 Phaser de Bruker. La Figura 9 proporciona espectros de PXRD indexados de los materiales de Pt/CuCIP activados a diferentes temperaturas con la muestra como se sintetiza, previa a la activación, a modo comparativo, lo que demuestra tanto la integridad estructural del material a las diversas temperaturas de activación como una señal amplia a 40 ° asignada a la reflexión de Pt (111) metálico. Además, la naturaleza amplia del máximo indica un tamaño de partícula pequeño (nanopartículas).

50 La Figura 10 proporciona los espectros de PXRD de los materiales de Pt/CuCIP activados a 200 °C tanto antes (nuevo) como después de la catálisis (reciclado) en la oxidación del aceite de KA durante 6 h, lo que significa la naturaleza robusta y la vida útil prolongada de estos materiales catalíticos.

La Figura 11 proporciona espectros de PXRD indexados de los materiales de Pt/CuCIP activados a diferentes temperaturas con la muestra como se sintetiza, previa a la activación, a modo comparativo, lo que demuestra la integridad estructural del material a las diversas temperaturas de activación.

5 La Figura 12 proporciona espectros de PXRD indexados de los materiales de Pd/CuCIP activados a diferentes temperaturas con la muestra como se sintetiza, previa a la activación, a modo comparativo, que demuestran la integridad estructural del material hasta los 175 °C, y luego la introducción de fases adicionales de fosfato de rubidio a temperaturas cercanas a los 200 °C.

10 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizó la TEM con corrección de aberraciones en un (S)TEM FEI Titan³ 80-300 dotado de un corrector de aberraciones CEOS CESCOR en la lente de formación de la sonda. El Titan se manejó a 80 o 300 kV, empleando un TEM de barrido con corrección de aberraciones (AC-STEM) de campo oscuro anular (ADF) como técnica de investigación principal. Las muestras se prepararon para el análisis de STEM espolvoreando el polvo seco sobre rejillas de soporte de TEM de cobre estándar con una película de soporte de carbono perforada. Entre análisis, las muestras se almacenaron en un desecador de vacío con desecante de sulfato de calcio anhidro. Bajo varias combinaciones de corriente de haz de electrones, tiempo de permanencia y tamaño de píxel (ampliación), y a 80 y 300 kV, todas las muestras resultaron ser altamente susceptibles a los daños inducidos por los haces. Por lo tanto, se

20 tuvo mucho cuidado para obtener imágenes representativas antes de que se produjera una modificación abrumadora de las muestras inducida por los haces.

Las Figuras 13-16 presentan diversas imágenes de ADF AC-STEM.

- 25 La Figura 13 presenta imágenes de ADF AC-STEM del material de Pt/CuCIP activado a 200 °C. La Figura 13A muestra la formación de nanopartículas a través del armazón (tamaño de nanopartícula en esta área ~2-3 nm de diámetro). Las Figuras 13B y 13C presentan imágenes de alta resolución de las nanopartículas, en las que los espaciamientos d medidos coinciden con el Pt nanocristalino. También se hace visible la integridad cristalina del armazón, en virtud de los planos reticulares del armazón que contienen átomos de metales pesados.
- 30

35

40

45

60

15

La Figura 14 presenta imágenes de ADF AC-STEM del material de Pd/CuCIP activado a 200 °C. La Figura 14A muestra la estructura cristalina del armazón que se hace visible por los planos reticulares del armazón que contienen átomos de metales pesados. En este caso, no se observa la formación de nanopartículas. Las Figuras 14B y 14C muestran una formación limitada de nanopartículas, con una sugerencia de mayor propensión a formarse sobre la superficie del soporte, como se destaca en la Figura 14C.

La Figura 15 presenta imágenes de ADF AC-STEM del material de Au/CuCIP activado a 200 °C. La formación de nanopartículas es abundante a través del armazón, cuya estructura cristalina se hace visible en las Figuras 15A y 15B mediante planos reticulares del armazón que contienen átomos de metales pesados. Como se muestra en la Figura 15C, además de las pequeñas nanopartículas, también están presentes nanopartículas más grandes.

La Figura 16 presenta imágenes de ADF AC-STEM de los respectivos materiales de armazón de nanopartículas activados a 200 °C. La estructura cristalina del armazón se hace visible a través de los planos reticulares que contienen átomos pesados. Las Figuras 16A y 16B muestran una gran cantidad de nanopartículas de Pt con precursor [PtCl₄]²⁻. Las Figuras 16C y 16D muestran una escasez o formación limitada de nanopartículas de Pd. Las Figuras 16E y 16F muestran una frecuencia de nanopartículas de Au.

Los estudios de alta resolución, usando la AC-STEM, han mostrado en detalle la abundante formación de nanopartículas nanocristalinas de Pt (2-5 nm de diámetro), que están bien dispersas en el armazón de cloropirofosfato de cobre, cuya integridad cristalina también podría visualizarse directamente (Figuras 13A-C, 16A y 16B). En este sentido, es evidente que el contraste del número atómico y, a menudo, la "interpretabilidad directa" de las imágenes de ADF STEM, combinados con la alta resolución espacial habilitada por la óptica AC, puede proporcionar información significativa sobre las estructuras cristalográficas tanto de las nanopartículas extruidas como del armazón microporoso. La formación de nanopartículas mucho más limitada en el sistema DE Pd/CuCIP también es evidente en la AC-STEM,

55 como se ilustra en las Figuras 14A-C, 16C y 16D. Los estudios de composición complementarios usando STEM-EDXS también confirmaron la naturaleza bien definida de los sistemas de Pt/CuCIP y Pd/CuCIP, con abundancia y escasez de nanopartículas, especialmente (Figuras 15A y 15B).

Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDXS)

La EDXS se realizó en un (S)TEMFEI Tecnai Osiris 80-200 funcionando a 80 kV, dotado de un sistema de EDXS FEI Super-X. El procesamiento espectral se realizó usando los paquetes de software FEI TIA e HyperSpy (http://hyperspy.org).

65 Los resultados se muestran en las Figuras 17-19. Para cada figura, el área analizada está indicada por el recuadro de la imagen de ADF-STEM insertada. La Figura 17 proporciona un espectro de EDXS para el material de Pt/CuCIP

activado a 200 °C. La Figura 18 proporciona un espectro de EDXS para el material de Pd/CuClP activado a 200 °C. La Figura 19 proporciona un espectro de EDXS para el material de Au/CuClP activado a 200 °C.

Para verificar la composición global, para todas las muestras, se adquirieron espectros de EDX y se integraron de grandes regiones a través del tamaño micrométrico, así como fragmentos más pequeños de las muestras. Las regiones características de las muestras normalmente mostraban la presencia de los elementos constituyentes esperados (a saber, Pt, Pd o Au y Cu, Rb, Cl, O, P), como se ve en los espectros de ejemplo de las Figuras 17-19. Algunos fragmentos (en general, de pequeño tamaño y baja frecuencia) mostraron la presencia de impurezas de F, Ca o Si y/o la ausencia de los elementos constituyentes esperados, que pueden ser restos del proceso de síntesis, de la contaminación producida durante la síntesis, del almacenamiento de muestras o de la preparación de muestras de

TEM, o el resultado de la segregación a lo largo del tiempo.

También se investigaron sistemáticamente los fenómenos potencialmente más complejos en el sistema de Au/CuCIP (como se ve en la EXAFS) en los estudios DE AC-STEM y STEM-EDXS, incluyendo muestras activadas a diferentes
temperaturas. Como se muestra en las Figuras 15, 16E, 16F y 37, se pudieron observar regiones de formación extensa de nanopartículas pequeñas bien definidas para el sistema de Au/CuCIP, incluso cuando la muestra se activó a 200 °C (de manera análoga a Pt/CuCIP). De acuerdo con los estudios de XPS, estas parecerían predominar en las regiones delgadas o superficiales del armazón. Además, el cartografiado elemental de STEM y STEM-EDXS resuelto espacialmente también indica el potencial de la aleación de Au/Cu o la extrusión conjunta.

Empleando una combinación de técnicas de microscopía espectroscópica y de alta resolución, estructurales complementarias, se han contrastado los diversos grados de formación de nanopartículas y las propiedades superiores del precursor [PtCl₄]²⁻ para obtener nanopartículas aisladas bien definidas (predominantemente de 2-3 nm) dentro de la arquitecturas armazón microporoso. El entorno estructural local, y la naturaleza y la ubicación exactas de estos sitios activos, es exigente por su desempeño (acercándose a rendimientos de > 90 % mediante la adaptación de un sistema de "circuito cerrado") en la oxidación aeróbica del aceite de KA, en condiciones de flujo continuo.

Para investigar los efectos de las diferentes temperaturas de activación sobre la morfología y composición de los materiales de Au/Cu-CIP, se realizaron más investigaciones de generación de imágenes STEM y EDXS usando el 30
Tecnai Osiris. Para garantizar una interpretación correcta, cabe señalar que algunas de las imágenes de ADF en esta sección muestran la inversión del contraste en las regiones de mayor espesor de la muestra y, a menudo, en las nanopartículas de mayor tamaño. Los mapas elementales se obtuvieron integrando el área bajo los máximos de rayos X relevantes, usando el paquete de software HyperSpy (http://hyperspy.org), con los máximos particulares seleccionados para minimizar los efectos de la superposición de máximos. Como las muestras se apoyaron en cuadrículas de TEM de Cu, para los mapas de Cu, se ha usado el máximo de Cu L_α en lugar del Cu K_α; siendo el primero más representativo de Cu en la propia muestra. La Figura 35 ilustra un espectro de EDXS para el material de

- primero más representativo de Cu en la propia muestra. La Figura 35 ilustra un espectro de EDXS para el material de Au/CuClP activado a 250 °C. La Figura 36 ilustra un espectro de EDXS para el material de Au/CuClP activado a 350 °C. El área analizada para determinar el contenido elemental está indicada por el recuadro en la imagen de ADF-STEM insertada.
- 40

45

Las Figuras 37-39 ilustran imágenes de ADF-STEM del material de Au/CuCIP activado a diferentes temperaturas. Se realizó una combinación de espectros puntuales de EDXS, barridos lineales e imágenes espectrales para probar la identidad química de las nanopartículas y la distribución de elementos dentro del armazón. Estos confirmaron la identidad de las nanopartículas más pequeñas (2-5 nm) y más grandes (> 10 nm) como predominantemente Au, aunque se encontró que algunas nanopartículas eran predominantemente Cu, a menudo junto con una aglomeración sustancial de elementos del armazón.

Las Figuras 37A-D ilustran imágenes de ADF-STEM del material de Au/CuCIP activado a 200 °C. La formación de nanopartículas medianas/pequeñas es visible en la periferia de los fragmentos de la muestra, como se destaca en las
 Figuras 37B y 37D. Son visibles un número limitado de nanopartículas más grandes, particularmente, en la Figura 37D, pero la mayoría de los fragmentos de la muestra muestran una intensidad suave, indicativa de una estructura más prístina (en comparación con el fuerte contraste moteado y la formación extensa de nanopartículas que se ven en las Figuras 39B y 39D).

55 Las Figuras 38A-E ilustran imágenes de ADF y STEM de campo claro del material de Au/CuCIP activado a 250 °C. Las imágenes de ADF tales como las que se muestran en las Figuras 38A, 38B y 38D, y las imágenes de STEM de campo claro, tales como las que se muestran en las Figuras 38C y 38E, ilustran la morfología de la muestra. Además de la abundante formación de pequeñas nanopartículas, particularmente ilustrada en las Figuras 38C, también hay una formación considerable de nanopartículas grandes. La variación en la imagen contrasta en la mayor parte del comporte de la deserce quedar ligados e teoría particular en contrasta en la mayor parte del

60 armazón. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que esto sugiere redistribuciones morfológicas y composicionales como resultado del proceso de tratamiento térmico.

Las Figuras 39A-E ilustran imágenes de ADF-STEM del material de Au/CuCIP activado a 350 °C. Las imágenes de ADF-STEM revelan la morfología de la muestra de Au/CuCIP activada a 350 °C. La formación extensa de nanopartículas grandes y la variación en el contraste de la imagen en todo el volumen sugiere redistribuciones morfológicas y composicionales sustanciales como resultado del proceso de tratamiento térmico.

65

La Figura 40 ilustra imágenes de las nanopartículas pequeñas de la muestra de Au/CuCIP activada a 250 °C. La Figura 40A muestra una imagen de ADF de la región analizada antes de la EDXS. La Figura 40B muestra una imagen de ADF adquirida simultáneamente al cartografiado de EDXS. La Figura 40C ilustra un espectro de suma de EDXS,

- 5 obtenido sumando todos los espectros de la imagen espectral. La Figura 40D ilustra mapas elementales obtenidos de la imagen espectral por integración de máximos. Como se ilustra en la Figura 40D, la imagen espectral, adquirida con un tiempo de permanencia relativamente corto y un tamaño de píxel grueso para minimizar la modificación de la muestra inducida por los haces, asocia la señal de Au con las nanopartículas, con los otros elementos distribuidos de manera más uniforme en todo el soporte del armazón.
- 10

La Figura 41 ilustra imágenes de las nanopartículas facetadas grandes de la muestra de Au/CuCIP activada a 350 °C. La Figura 41A muestra una imagen de ADF de la región analizada antes de la EDXS. La Figura 41B muestra una imagen de ADF adquirida simultáneamente al cartografiado de EDXS. La Figura 41C ilustra un espectro de suma de EDXS, obtenido sumando todos los espectros de la imagen espectral. La Figura 41D ilustra mapas elementales

- 15 obtenidos de la imagen espectral por integración de máximos. Como se muestra en la Figura 41D, a pesar de que se ha producido una desviación espacial significativa durante la adquisición de la imagen espectral, la imagen espectral apoya que las nanopartículas grandes facetadas son Au, mientras que el armazón de apoyo es rico en Cu. (Los mapas de Rb, P y Cl no se muestran en este caso debido a la superposición de los máximos y al dominio de la señal de Au en esta imagen espectral).
- 20

La Figura 42 ilustra imágenes de las nanopartículas grandes y aglomeraciones en el soporte del armazón de la muestra de Au/CuCIP activada a 350 °C. La Figura 42A muestra una imagen de ADF de la región analizada antes de la EDXS. La Figura 42B muestra una imagen de ADF adquirida simultáneamente al cartografiado de EDXS. La Figura 42C ilustra un espectro de suma de EDXS, obtenido sumando todos los espectros de la imagen espectral. La Figura 42D

25 illustra mapas elementales obtenidos de la imagen espectral por integración de máximos. La Figura 42D indica una formación y aglomeración significativa de nanopartículas de Cu. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, el aspecto ligeramente moteado del mapa de Au sugiere que se puede haber producido la formación de nanopartículas de Au en todo el armazón, aunque la distribución relativamente uniforme del Au también sugiere que una fracción significativa de Au también puede residir dentro del material del soporte original.

Ejemplo 3: Ensayos catalíticos

Ejemplos comparativos

- 35 Los productos químicos para las pruebas catalíticas se adquirieron en Sigma Aldrich o Fisher Scientific, y se usaron sin purificación adicional. Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de flujo de lecho fijo usando catalizador granulado (de aproximadamente 0,1-1 g). El conjunto del reactor se instaló y se purgó con un flujo de aire a 200 °C durante una hora antes de que se dejara que la suministro del sustrato saturara el sistema. El sustrato y los caudales de aire se ajustaron a su nivel experimental y se dejaron equilibrar durante una hora. Todas las reacciones se llevaron a cabo usando un flujo de aire de 25 ml.min⁻¹, un flujo de ciclohexanol de 7,5 µl.min⁻¹ o un flujo de aceite
- de KA de 15 µl.min⁻¹ y a 200 °C, a menos que se indique lo contrario. Las soluciones de aceite de KA se componían de una proporción de 50:50 % en peso de ciclohexanol y ciclohexanona.

Se suministró una solución de patrón externo de dimetiléter de trietilenglicol (2 M) en acetona a la corriente de salida
 del reactor a la misma velocidad que el sustrato. La solución obtenida se diluyó en una proporción de 1:10 con acetona antes de someterla a análisis de GC (cromatografía de gases, *Gas Chromatography*).

Las muestras se analizaron por GC (PerkinElmer, Clarus 480) usando una columna Elite-5 dotada de un detector de ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*). Los productos se identificaron frente a patrones autenticados y se cuantificaron mediante calibración para obtener factores de respuesta frente al patrón externo conocido.

Los resultados para el armazón no dopado en ausencia de catalizador se proporcionan en la Tabla 4, mostrando niveles mínimos de conversión tanto para el armazón no dopado como para las reacciones en ausencia de catalizador.

50

Tabla 4: Dat	<u>tos catalíticos d</u>	<u>e la oxidació</u>	n aeróbica del o	ciclohexanol	y el a	aceite de	KA en e	ejempl	os com	parativo

Catalizador	Sustrato	Temp/°C	Conversión del	Selectividad de la	Balance de
			ciclohexanol/% en moles	ciclohexanona/% en moles	masa/%
CuCIP	Ciclohexanol	200	1	>99	95
CuCIP	Ciclohexanol	300	2	>99	94
Ninguno	Ciclohexanol	200	1	>99	97
Ninguno	Ciclohexanol	300	2	>99	92
Ninguno	Aceite de KA	200	3	>99	94
Ninguno	Aceite de KA	300	3	>99	93

Conversión catalítica del ciclohexanol en ciclohexanona

Se sintetizó hidrotérmicamente el armazón de cloropirofosfato de cobre dopado con precursores de tetracloruro de oro, platino o paladio a 175 °C durante 48 h. Los materiales se activaron tras la síntesis bajo reducción durante 2 h a temperaturas especificadas (150 °C - 250 °C) bajo un flujo de 150 ml.min⁻¹ de hidrógeno al 5 % en nitrógeno. La oxidación aeróbica del aceite de KA se estudió en condiciones de flujo continuo a presión atmosférica empleando un reactor de lecho fijo hecho a medida (Cambridge Reactor Design, RU).

La Figura 20A contrasta la producción aeróbica de ciclohexanona con catalizadores de nanopartículas/CuCIP soportados. Muestra la actividad superior de Pt/CuCIP para este proceso y la capacidad de optimizar esta reacción con un hábil diseño del catalizador. La Figura 20B destaca la excepcional vida útil catalítica del catalizador de Pt/CuCIP. Muestra perfiles consistentes de conversión del ciclohexanol y selectividad de la ciclohexanona durante un período de 10 h. Temperatura de reacción: 200 °C, flujo de aire: 25 ml.min⁻¹, flujo de sustrato: 15 µl.min⁻¹, VEHP: 1,8 h⁻¹. Los datos tabulados completos se presentan en las Tablas 5 y 6. La Tabla 5 presenta resultados catalíticos que resumen las actividades y selectividades de los catalizadores de Au, Pt y Pd activados en condiciones específicas en la oxidación aeróbica del aceite de KA. La Tabla 6 presenta la influencia del tiempo en funcionamiento sobre la actividad y la selectividad en la oxidación del aceite de KA usando catalizador de Pt/CuCIP (activado a 200 °C).

15

10

5

Tabla 5: Resultados catalíticos que resumen las actividades y selectividades de los catalizadores de Au Pt y Pd activados en la oxidación aeróbica de aceite de KA.

Catalizador	Temperatura de	VEHP/h-	Conversión del	Selectividad de la	Balance de
	activación/°C	1	ciclohexanol/% en moles	ciclohexanona/% en moles	masa/%
Au/CuCIP	150	1,84	4	>99	95
Au/CuCIP	175	1,65	4	>99	91
Au/CuCIP	200	1,76	3	>99	98
Au/CuCIP	250	1,71	1	>99	94
Pt/CuCIP	150	1,81	7	>99	90
Pt/CuCIP	175	1,74	16	>99	92
Pt/CuCIP	200	1,76	74	>99	97
Pd/CuCIP	150	1,84	1	>99	99
Pd/CuCIP	175	1,82	1	>99	97
Pd/CuCIP	200	1,77	5	>99	93

20

Tabla 6: Influencia del tiempo en funcionamiento sobre la actividad y la selectividad en la oxidación del aceite de KA usando catalizador de Pt/CuCIP activado,

Tiempo/h.	Conversión del ciclohexanol/% en	Selectividad de la	Balance de masa/%
	moles	ciclohexanona/%	
1	72	>99	99
2	74	>99	97
3	76	>99	87
4	76	>99	84
5	74	>99	87
6	75	>99	85
7	74	>99	86
8	75	>99	84
9	74	>99	86
10	73	>99	88

La Figura 20A destaca el rendimiento superior del catalizador de Pt sobre el de sus correspondientes análogos de Pd 25 y Au, y es muy notable que la selectividad por la ciclohexanona deseada tuvo un exceso de +99 % para el catalizador de Pt (las investigaciones de HPLC y GC-MS no revelaron la presencia de ácidos dibásicos y ésteres). El Pt/CuCIP no solo es un catalizador de oxidación aeróbica selectivo y altamente eficaz (el armazón sin dopar es inerte), sino que la naturaleza robusta de este material se evidencia por su capacidad para mantener altos niveles de actividad y selectividad durante períodos prolongados en funcionamiento (como se muestra en la Figura 20B). Más importante

30 aún, el material conserva su integridad estructural después de la catálisis (Figura 10), y se observó una lixiviación de metales insignificante (medida por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*)). Estos hallazgos apoyan la hipótesis de que la actividad catalítica de estos materiales puede estar intrínsecamente relacionada con el grado de formación de nanopartículas: el precursor [PtCl₄]² tiene una mayor propensión a la formación de nanopartículas en un intervalo de temperaturas de

35 activación, y esto, en concierto con la arquitectura microporosa circundante, otorga un rendimiento catalítico superior para la oxidación aeróbica del aceite de KA.

Conversión catalítica del ciclohexanol en ciclohexanona - sistema de circuito cerrado

Se usaron los parámetros descritos anteriormente con respecto a los ejemplos de oxidación del aceite de KA. Sin embargo, para imitar un sistema de circuito cerrado, se prepararon nuevas soluciones de suministro de sustrato a la proporción molar medida de la corriente de salida adecuada. Después de la purga inicial, se configuraron los caudales de sustrato (15 µl.min⁻¹) y aire (25 ml.min⁻¹), y se dejó que el sistema se equilibrara durante una hora, tras lo que se analizó una muestra mediante GC (como se ha descrito anteriormente), y se determinó la proporción molar del

- 5 analizó una muestra mediante GC (como se ha descrito anteriormente), y se determinó la proporción molar del ciclohexanol con respecto a la ciclohexanona. En ese momento, se preparó una nueva solución de suministro de sustrato a la proporción molar predeterminada de la muestra anterior. Este proceso se repitió para el número de ciclos que se muestra en la Tabla 7.
- 10 Tabla 7: Datos catalíticos de experimentos de circuito cerrado que implican el catalizador de Pt/CuCIP (activado a

		200 C).		
Ciclo	Proporción molar de suministro de sustrato	Conversión del	Selectividad de la	Balance de
	(Ciclohexanol:Ciclohexanona)	ciclohexanol/% en	ciclohexanona/% en	masa/%
	````	moles	moles	
1	1:1	67	>99	88
2	0,5:1	81	>99	85
3	0,1:1	93	>99	84
4	0,04:1	95	>99	90

Conversión catalítica del ciclohexanol en ciclohexanona: temperatura y caudales variables

- Se preparó un catalizador de Pt/CuCIP al 7 % en peso de manera similar a la descrita anteriormente, y se redujo a 200 °C durante 2 horas bajo hidrógeno al 5 % en nitrógeno. Se proporcionó una proporción en masa de 1: 1 del ciclohexanol con respecto a la ciclohexanona como corriente de suministro. Se representó gráficamente el porcentaje de ciclohexanol, de ciclohexanona y el balance de masa de cada muestra durante la reacción, y para mayor claridad, el porcentaje de conversión, la selectividad por ciclohexanona y la selectividad normalizada también se representaron gráficamente la ciclohexanona.
- 20 gráficamente. La selectividad se presentó como > 99 %, ya que un solo producto, la ciclohexanona, se detectó mediante GC. A partir de esto, la selectividad normalizada se determinó teniendo en cuenta el balance de masa para la reacción usando la siguiente ecuación:

#### Selectividad normalizada (% molar) = selectividad (% molar) × balance de masa (%)/100 %

En primer lugar, se investigó el efecto de la temperatura, como se muestra en la Figura 21. Se expuso una muestra de 0,24 g de catalizador a un flujo de 15 µl.min⁻¹ de la mezcla 1:1 de ciclohexanol y ciclohexanona y un flujo de aire de 25 ml.min⁻¹. La temperatura de reacción se varió de 180 °C a 220 °C. En el intervalo de temperatura investigado, se puede ver que la conversión, la selectividad y la selectividad normalizada se mantienen bastante constantes, alcanzándose la conversión más alta a 200 °C.

A continuación, se investigó el efecto del caudal de aire. Las condiciones de reacción fueron las mismas que para la investigación de la temperatura, excepto que se utilizó una temperatura de reacción de 200 °C, y el caudal de aire se varió entre 10 m min⁻¹ y 40 m min⁻¹ La Eigura 22 propersiona los resultados en función del fluio de evígene en

- varió entre 10 ml.miⁿ⁻¹ y 40 ml.min⁻¹. La Figura 22 proporciona los resultados en función del flujo de oxígeno en mmol.min⁻¹, que aumenta con un aumento en el caudal de aire. Como se muestra en la Figura 22, la conversión comienza a estabilizarse a una concentración de oxígeno de aproximadamente 0,22 mmol.min⁻¹, y el balance de masa (reflejado por la selectividad normalizada) también comienza a disminuir alrededor de este punto. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que el ciclohexanol se está oxidando a productos que no pueden ser detectados mediante GC, o se está perdiendo en la pérdida potencial de vapor durante el muestreo y el tratamiento de la muestra. Globalmente, la Figura 22 muestra la tendencia de una mayor conversión con una mayor concentración
- 40 de la muestra. Globalmente, la Figura 22 muestra la tendencia de una mayor conversión con una mayor conce de oxígeno.

A continuación, se investigó el efecto del caudal de la mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona entrante. Las condiciones de reacción fueron las mismas que para la investigación de la temperatura, excepto que se utilizó una temperatura de reacción de 200 °C, y el caudal de la mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona se varió entre 5 - 25 µl.min⁻¹. La Figura 23 proporciona los resultados en función de la velocidad espacial horaria ponderada (VEHP), que aumenta con el caudal de la mezcla de ciclohexanona. La VEHP se calculó de acuerdo con la fórmula:

$$VEHP(h.^{-1}) = \frac{Flujo \ de \ ciclohexanol \ (g.h.^{-1})}{Masa \ de \ catalizador \ de \ (g)}$$

Como se muestra en la Figura 23, la conversión disminuye al aumentar la VEHP. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que la disminución se debe a menores tiempos de contacto del sustrato con el catalizador.

Ejemplo 4 - Ejemplos bimetálicos

25

30

50

55

#### Síntesis, activación y caracterización

Todos los productos químicos para la síntesis se adquirieron en Sigma Aldrich o Fisher Scientific, y se usaron sin

purificación adicional. Los gases se obtuvieron de BOC Industrial Gases y se usaron tal como se suministraron.

Se pesaron con una exactitud de 4 cifras decimales fluoruro de cobre (II) (0,1168 g, 1,15 mmol), cloruro de rubidio (0,2800 g, 2,32 mmol) y dos fuentes de sal de cloruro metálico seleccionada entre 0,0245 g (0,072 mmol) de cloruro de oro (III) hidratado, 0,0299 g (0,072 mmol) de tetracloroplatinato de potasio o 0,0250 g (0,077 mmol) de tetracloropaladato de potasio, y se trituraron en un mortero de ágata durante 2 minutos para homogeneizar.

5

65

Se añadió la mezcla al revestimiento de Teflon® de un recipiente hidrotérmico de 23 ml, y se añadió gota a gota ácido ortofosfórico al 85 % en agua (0,20 ml, 2,92 mmol) humedeciendo todo el contenido. Se sometió la mezcla a ultrasonidos durante 5 minutos para estimular el mezclado. se añadieron gota a gota 0,24 ml (2,38 mmol) de hidróxido de rubidio al 50 % en peso en agua, humedeciendo todo el contenido, y se sometió la mezcla a ultrasonidos durante de 10 a 15 minutos hasta que la mezcla fue homogénea. Se tomaron precauciones debido a la producción de gas de fluoruro de hidrógeno.

- 15 Se selló el recipiente hidrotérmico y se calentó a 175 °C durante 48 horas en un horno de convección. Se dejaron enfriar los recipientes de forma natural antes de recoger el producto por filtración, lavando con agua desionizada (100 ml) y secando durante la noche a 80 °C.
- En la Figura 24, se proporciona una fotografía de los materiales de CuCIP bimetálicos sintetizados, que muestra, de
   izquierda a derecha, AuPt/CuCIP, AuPd/CuCIP y PtPd/CuCIP. Los productos se formaron como cristales cuboides de
   color verde brillante para el material de AuPt y como cristales de color marrón claro/verde para los materiales de AuPd
   y PtPd.
- Los espectros de PXRD de los materiales bimetálicos sintetizados se obtuvieron como se ha descrito anteriormente con respecto a los materiales monometálicos. La FIG. 25 muestra los espectros de PXRD de dos muestras diferentes de AuPt/CuCIP como se sintetizan. La FIG. 26 muestra los espectros de PXRD de dos muestras diferentes de AuPd/CuCIP como se sintetizan. La FIG. 27 muestra los espectros de PXRD de dos muestras diferentes de PtPd/CuCIP como se sintetizan.
- 30 Los materiales se activaron en condiciones reductoras bajo un flujo de H₂/N₂ al 5 % a aproximadamente 150 ml.min⁻¹ durante 2 horas a la temperatura especificada.

El material bimetálico de AuPt/CuCIP se redujo a temperaturas de 200 °C, 250 °C, 300 °C y 350 °C durante 2 horas bajo hidrógeno. Como se muestra en la Figura 28, tras la reducción, el material de AuPt apareció progresivamente más oscuro con la temperatura. El color de la muestra reducido a 350 °C es, en realidad, un color negro verdoso con un toque de rojo que sugiere que se han formado nanopartículas de oro. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que las nanopartículas de oro solo se forman en cantidades significativas a temperaturas de 350 °C y superiores.

40 La Figura 29 muestra los espectros de PXRD de las muestras de AuPt/CuCIP sintetizadas y reducidas a 200 °C, 250 °C, 300 °C y 350 °C. Como se indica en la Figura 29, los patrones de PXRD sugieren que la estructura todavía está intacta después de la reducción a diferentes temperaturas de activación. Los máximos anchos que indican la presencia de nanopartículas de platino suelen aparecer ~40 °. Esto también se puede ver en la Figura 30, que compara el patrón de PXRD del material de AuPt/CuCIP sintetizado con una muestra reducida a 250 °C. Los máximos de 45

El material bimetálico de AuPd/CuCIP se redujo a temperaturas de 150 °C, 200 °C, 250 °C y 300 °C durante 2 horas bajo hidrógeno. Como se muestra en la Figura 31, el material cambió de marrón claro/verde a verde oscuro de 150 °C a 200 °C, y luego a negro a temperaturas superiores a 250 °C donde la estructura se degrada, como lo confirma el análisis de PXRD. De manera similar a la muestra de AuPt/CuCIP, los materiales de AuPd/CuCIP también se

50 análisis de PXRD. De manera similar a la muestra de AuPt/CuCIP, los materiales de AuPd/CuCIP también se oscurecen a temperaturas de activación más altas.

Los patrones de PXRD para el material bimetálico de AuPd/CuCIP reducido se muestran en la Figura 32 a continuación junto con el material sintetizado. Como se muestra en la Figura 32, la estructura de AuPd/CuCIP comienza a degradarse cuando se reduce por encima de 250 °C, como lo ilustra la disminución de la intensidad de la señal y la desaparición de los máximos clave alrededor de 7 y 25 °. También hay una fase adicional de fosfato de rubidio alrededor de 25 °, como se destaca en el recuadro de la Figura 32, sugiriendo además la descomposición del armazón.

El material bimetálico de PtPd/CuCIP se redujo a temperaturas de 150 °C, 200 °C y 250 °C bajo hidrógeno. Como se muestra en la Figura 33, el material cambió de marrón claro/verde a verde oscuro de 150 °C a 200 °C, y luego a negro a temperaturas superiores a 250 °C donde la estructura se degrada, como lo confirma el análisis de PXRD.

Los patrones de PXRD para los materiales bimetálicos de PtPd/CuCIP reducidos se muestran en la Figura 34 junto con el material sintetizado. De manera similar al material de AuPd/CuCIP, la muestra reducida a 250 °C ha comenzado a degradarse. La fase de fosfato de rubidio también está presente en esta muestra, como se destaca en el recuadro de la Figura 34, confirmando el cambio en la muestra debido a la degradación.

Las Figuras 43-47 ilustran espectros de XPS agrupados, con ajustes de datos y muestras de referencia apropiadas, de diferentes materiales bimetálicos activados a diferentes temperaturas. Los espectros de XPS para materiales catalizadores de AuPt/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas se proporcionan en la Figura 43. Los espectros de XPS para materiales estelizadores de PtPd/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas se proporcionan en la Figura 43. Los

5 espectros de XPS para materiales catalizadores de PtPd/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas se proporcionan en las Figuras 44A y 44B. Los espectros de XPS para materiales catalizadores de AuPd/CuCIP ilustrativos activados a diferentes temperaturas se proporcionan en las Figuras 45A y 45B.

Las Figuras 46-51 ilustran imágenes de TEM de diferentes materiales bimetálicos activados a diferentes temperaturas.
 Las Figuras 46A y 46B ilustran imágenes de TEM del material de AuPd/CuCIP activado a 200 °C. La Figura 47 ilustra una imagen de TEM del material de PtPd/CuCIP activado a 150 °C. Las Figuras 48A-48C ilustran imágenes de TEM del material de PtPd/CuCIP activado a 200 °C. Las Figuras 49A y 49B ilustran imágenes de TEM del material de AuPt/CuCIP activado a 200 °C. Las Figuras 50A y 50B ilustran imágenes de TEM del material de AuPt/CuCIP activado a 200 °C. Las Figuras 51A y 51B ilustran imágenes de TEM del material de AuPt/CuCIP activado a 300 °C.

15

20

#### Conversión catalítica del ciclohexanol en ciclohexanona

Las reacciones catalíticas se realizaron en un reactor de flujo de lecho fijo (4 mm de diámetro) con una frita de vidrio, en el que se empaquetó una capa de catalizador granulado de aproximadamente 0,24 g entre dos capas de perlas de vidrio. El sistema se precalentó a 200 °C bajo un flujo de aire de 25 ml.min⁻¹ durante 1 hora. El caudal del sustrato se fijó en 15 µl.min⁻¹ con el fin de lograr una VEHP de 1,8 h⁻¹, y se dejó que el sistema se equilibrara durante 1 hora.

Las soluciones de materia prima de sustrato de aceite de KA se prepararon como una proporción en peso de 1:1 de ciclohexanol y ciclohexanona, y se suministró una solución de patrón externo de dimetiléter de trietilenglicol (2 M) en acetona a la corriente de salida del reactor al mismo caudal que el sustrato. La solución obtenida de la corriente de salida se diluyó en una proporción de 1:10 con acetona antes de someterla a análisis de GC. Las muestras se analizaron cada hora usando un cromatograma de gases Clarus 400 con FID usando una columna Elite 5, y las áreas de los máximos se calibraron usando factores de respuesta conocidos.

30 Los materiales de CuCIP bimetálicos se probaron para determinar la conversión del ciclohexanol en ciclohexanona, y un sumario de los resultados para los tres sistemas se tabula a continuación en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8: Porcentajes de conversión en la oxidación del aceite de KA para los catalizadores bimetálicos de CuCIP

Catalizador	Porcentaje de conversión/% en moles
AuPt/CuCIP	36
AuPd/CuCIP	0
PtPd/CuCIP	69

35

Tabla 9: Porcentajes de conversión en la oxidación de aceite de KA para el catalizador bimetálico de AuPt/CuCIP reducido a diferentes temperaturas

Temperatura de activación/°C	Conversión del ciclohexanol/% en moles
200	36
250	59
300	93
350	37

Si bien la presente invención se ha descrito en relación a diseños ilustrativos, la presente invención puede modificarse adicionalmente dentro del alcance de las reivindicaciones. Además, esta solicitud está destinada a cubrir dichas desviaciones de la presente divulgación que entran dentro de la práctica conocida o habitual en la técnica a la que pertenece la presente invención, siempre que estén dentro del alcance de las reivindicaciones.

#### REIVINDICACIONES

1. Un método de conversión de un ciclohexanol en una ciclohexanona, que comprende:

 hacer reaccionar el alcohol en presencia de un catalizador y oxígeno para producir la cetona, en donde el catalizador
 comprende un armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre que incluye una pluralidad de nanopartículas de metal noble, en donde el catalizador es cualquiera de:

(i) un catalizador de metal noble monometálico, en donde el metal noble se selecciona entre platino, paladio u oro; o

10 (ii) un catalizador de metal noble bimetálico seleccionado entre

(a) platino y paladio; y(b) platino y oro.

15 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además proporcionar una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol, en donde el ciclohexanol proporcionado se hace reaccionar en dicha etapa de reacción.

3. El método de la reivindicación 2, en donde la mezcla comprende del 5 % en peso al 95 % en peso de ciclohexanol, basándose en el peso total del ciclohexanol y de la ciclohexanona.

20

25

4. El método de la reivindicación 2, en donde la mezcla comprende del 40 % en peso al 60 % en peso de ciclohexanol, basándose en el peso total del ciclohexanol y de la ciclohexanona.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el armazón microporoso de cloropirofosfato de cobre tiene la fórmula general:

donde: A se selecciona entre K, Rb, Cs y NH₄;

30 M se selecciona entre Cu, Au, Pt y Pd; X se selecciona entre Cl y Br; e y es 2 cuando M es Pt, Pd o Cu, e y es 3 cuando M es Au.



FIG. 1A



FIG. 1B











FIG. 4A

ES 2 821 103 T3



Energía de unión/eV

FIG. 4B



FIG. 5



FIG. 6A



FIG. 6B



*FIG.* 7



FIG. 8















FIG. 15



FIG. 16



FIG. 17



FIG. 18



FIG. 19





ES 2 821 103 T3



ES 2 821 103 T3







ES 2 821 103 T3





Reducido a 200 °C

Reducido a 250 ⁰C Reducido a 300 °C Reducido a 350 ℃





Estudio de reducción de AuPt/CuCIP







Reducido a 150 °C

Reducido a 200 °C Reducido a 250 °C



ES 2 821 103 T3



Recuentos (ua)

ES 2 821 103 T3













FIG. 40A



FIG. 40B

ES 2 821 103 T3



ES 2 821 103 T3







FIG. 40D







FIG.~40D Continuación

Ci Ka



FIG. 41A



FIG. 41B

ES 2 821 103 T3



ES 2 821 103 T3





ES 2 821 103 T3



FIG. 42A



FIG. 42B

ES 2 821 103 T3



ES 2 821 103 T3



# FIG. 42D



# FIG.~42D Continuación



ES 2 821 103 T3



FIG. 44A



65

ES 2 821 103 T3



FIG. 45A













FIG. 47



FIG. 48A





FIG. 49A



FIG. 49B







FIG. 50B



FIG. 51A



FIG. 51B