

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 189**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/48** (2006.01)  
**C07C 45/28** (2006.01)  
**C07C 35/06** (2006.01)  
**C07C 35/08** (2006.01)  
**C07C 29/132** (2006.01)  
**C07C 45/53** (2006.01)  
**C07C 51/31** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/EP2015/080410**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102343**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15810749 (0)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3237365**

54 Título: **Catalizadores de oxidación de cicloalcano y método para producir alcoholes y cetonas**

30 Prioridad:

**22.12.2014 EP 14290400**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.05.2019**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)**  
**25 rue de Clichy**  
**75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CHOUZIER, SANDRA;**  
**OCAMPO, FABIEN;**  
**MASTROIANNI, SERGIO;**  
**CORMA, AVELINO;**  
**BORONAT, MERCEDES y**  
**LÓPEZ AUSENS, JAVIER TIRSO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 713 189 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 oxidación de cicloalcano y método para producir alcoholes y cetonas

5 La presente invención se refiere a un método para oxidar un cicloalcano para formar una mezcla de productos que contiene un alcohol y cetona correspondientes, dicho método comprende poner en contacto un cicloalcano con un compuesto de hidroperóxido en presencia de una cantidad eficaz catalítica de un catalizador basado en óxido de cerio.

Técnica anterior

10 La siguiente descripción de la técnica anterior se proporciona para dar a la invención un contexto técnico adecuado y posibilitar que sus ventajas se entiendan de manera más cabal. Sin embargo, se debe apreciar que cualquier descripción de la técnica anterior a lo largo de la memoria descriptiva no debe considerarse como una admisión expresa o implícita de que dicha técnica se conoce ampliamente o forma parte del conocimiento general en el campo.

15 Se han utilizado varios procesos diferentes para la oxidación de ciclohexano en una mezcla de productos que contiene ciclohexanona y ciclohexanol. Dicha mezcla de productos se denomina comúnmente mezcla de aceite KA (aceite de cetona/alcohol). La mezcla de aceite KA se puede oxidar sin inconvenientes para producir ácido adípico, que es un reactivo importante en procesos para la preparación de ciertos polímeros de condensación, especialmente poliamidas. Dadas las grandes cantidades de ácido adípico consumidas en estos y otros procesos, existe la necesidad de procesos rentables para producir ácido adípico y sus precursores. Los documentos EP 1 518 849 y WO 03/099755 describen la oxidación de cicloalcano usando oxígeno en presencia de un catalizador basado en óxido de cerio.

20

25 El proceso clásico para producir una mezcla que contiene ciclohexanona y ciclohexanol se lleva a cabo en dos etapas para obtener el aceite KA a través de la oxidación del ciclohexano. En primer lugar, la autooxidación térmica del ciclohexano conduce a la formación hidroperóxido de ciclohexilo (CyOOH) que se aísla. En la segunda etapa, se obtiene el aceite KA a través de la descomposición del CyOOH que se cataliza mediante el uso de iones de cromo o iones de cobalto como catalizadores homogéneos.

30 Con las restricciones de la normativa en todo el mundo, el requisito de reemplazo de catalizadores perjudiciales para el medio ambiente, tales como catalizadores de cromo y cobalto, se vuelve cada vez más urgente. La huella ambiental y la rentabilidad de este proceso se podrían mejorar significativamente si los actuales catalizadores homogéneos se pudieran reemplazar por catalizadores no tóxicos.

35 Se han usado diversos tipos de catalizadores homogéneos para catalizar la oxidación del ciclohexano mediante hidroperóxido para producir el aceite KA.

Los procesos con catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de la fácil separación y se ha divulgado que catalizan la oxidación del ciclohexano mediante hidroperóxido. Muchos catalizadores heterogéneos se basan en soportes similares a zeolita en los cuales se incorporan o implementan metales o metales nobles, o en soportes de óxido en los cuales se depositan metales de transición. El documento WO 2014/015491 describe una oxidación de cicloalcano que usa un catalizador de titanosilicato de tipo MWW cristalino.

40

Todavía persiste la necesidad de un catalizador heterogéneo con alta capacidad de oxidación para obtener una alta conversión del ciclohexano y alta selectividad para el aceite KA con bajo costo de preparación del catalizador.

Invención

45 En este momento parece ser perfectamente posible producir una mezcla de alcohol y cetona a partir de un cicloalcano con alta capacidad de oxidación, alta selectividad para el aceite KA con un buen equilibrio entre conversión y rendimiento. Dichos resultados se pueden obtener con el uso de una cantidad eficaz catalítica de un catalizador basado en óxido de cerio que exhibe una alta capacidad de oxidación.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para oxidar un cicloalcano para formar una mezcla de productos que contiene un alcohol y cetona correspondientes, dicho método comprende poner en contacto un cicloalcano con un compuesto de hidroperóxido en presencia de al menos un catalizador basado en óxido de cerio.

La invención también se refiere a un método para producir ácido adípico que comprende una etapa que es el presente método para oxidar un cicloalcano.

50 La invención se refiere, además, a un método para producir una poliamida a partir de ácido adípico y hexametildiamina, el ácido adípico se obtiene mediante el método para producir ácido adípico de la invención.

Otras características, detalles y ventajas de la invención surgirán incluso de forma más completa tras la lectura de la siguiente descripción.

5 A lo largo de la descripción, incluidas las reivindicaciones, el término “que comprende/n un/o/a” deberá entenderse como sinónimo del término “que comprende/n al menos un/o/a”, a menos que se especifique lo contrario, y “entre” deberá entenderse que incluye los límites.

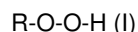
#### Cicloalcano

10 Cicloalcano puede referirse a hidrocarburos cíclicos saturados que tienen de 3 a aproximadamente 12 átomos de carbono, más normalmente, de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono; todavía más normalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de cicloalcanos incluyen ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano. El cicloalcano también puede ser ciclodecano, ciclododecano o decalina. En una realización preferida, el cicloalcano es ciclohexano.

#### Compuesto de hidroperóxido

Los compuestos de hidroperóxido según la presente invención pueden ser, por ejemplo, hidroperóxido de hidrógeno o un hidroperóxido orgánico.

15 Los ejemplos específicos de compuestos de hidroperóxido que se pueden usar en la presente invención se pueden representar mediante la fórmula (I) a continuación:



en donde R es un grupo hidrocarburo que puede comprender de 1 a 15 átomos de carbono, principalmente, grupos alquilo o arilo.

20 Según se usa en la presente memoria, el término “grupo hidrocarburo” se refiere a un grupo que consiste en átomos de carbono y átomos de hidrógeno, cuyo grupo puede ser saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, alifático o aromático. Los grupos hidrocarburo de la presente invención pueden ser grupos alquilo, grupos alquenilo o grupos arilo.

25 Alquilo, según se usa en la presente memoria, significa un hidrocarburo alifático saturado de cadena lineal o ramificada. Según se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el término “alquilo” significa un grupo alquilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo inferior, alcoxi inferior, alquilsulfanilo inferior, alquilsulfenilo inferior, alquilsulfonilo inferior, oxo, hidroxilo, mercapto, amino opcionalmente sustituido por alquilo, carboxi, carbamoilo opcionalmente sustituido por alquilo, aminosulfonilo opcionalmente sustituido por alquilo, nitro, ciano, halógeno, o perfluoroalquilo inferior, admitiéndose múltiples grados de sustitución.

Arilo, según se usa en la presente memoria, significa un sistema de anillo aromático de 6 carbonos monocíclico o de 10 carbonos bicíclico en donde 0, 1, 2, 3 o 4 átomos de cada anillo se sustituyen por un sustituyente, tal como O o N. Los ejemplos de grupos arilo incluyen fenilo, naftilo y similares.

35 Los hidroperóxidos se eligen preferiblemente en el grupo que consiste en: hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de metilciclohexilo, hidroperóxido de tetralina (es decir, tetrahidronaftaleno), hidroperóxido de isobutilbenceno e hidroperóxido de etilnaftaleno.

Más preferiblemente, los hidroperóxidos son hidroperóxidos de alquilo, tales como hidroperóxido de terc-butilo o hidroperóxido de ciclohexilo.

40 Estos hidroperóxidos también pueden usarse en combinación de dos o más especies de estos.

El compuesto de hidroperóxido se usa de manera ventajosa en una disolución en un alcano. Cualquier alcano se puede usar, con preferencia, ciclohexano. La concentración del compuesto de peróxido en la disolución en un alcano, preferiblemente, en ciclohexano, comprende ventajosamente entre 0,1 %p. y 50 %p., preferiblemente, entre 2 %p. y 15 %p.

45 En una realización preferida, no se usa ningún otro agente oxidante distinto del compuesto de hidroperóxido de la invención para el proceso de la invención. De manera ventajosa, no se usa ningún agente oxidante adicional tal como oxígeno puro, aire, aire enriquecido con oxígeno o mermado en oxígeno o, alternativamente, oxígeno diluido con un gas inerte, en el proceso de la invención.

#### Catalizador basado en óxido de cerio

50 Se entiende por “catalizador basado en óxido de cerio”, en el sentido de la presente invención:

- Óxido de cerio en forma de óxido cérico
  - Una composición que comprende óxido de cerio y óxido de circonio
  - Una composición que comprende óxido de cerio y al menos un óxido de otra tierra rara
  - Una composición que comprende óxido de cerio y al menos un compuesto de otra tierra rara
- 5 - Un óxido compuesto de cerio que contiene silicio que comprende silicio en términos de SiO<sub>2</sub>
- Un óxido compuesto de cerio que comprende al menos óxido de cerio, óxido de silicio y óxido de titanio
  - Un óxido compuesto de cerio que comprende al menos óxido de cerio, óxido de silicio, óxido de titanio y al menos un óxido de otra tierra rara, y/o
  - Una composición que comprende óxido de cerio, óxido de circonio y al menos un óxido de otra tierra rara
- 10 El óxido de cerio de la invención está en forma de óxido cérico. Dicho óxido de cerio se puede producir, por ejemplo, según un proceso descrito en los documentos EP 300852 o EP 388567. También se puede producir según el documento EP 1435338.
- El óxido de cerio de la invención puede estar en forma de nanoestructuras de óxido cérico. Dichas nanoestructuras se pueden producir, por ejemplo, según un proceso descrito en los documentos S. Laursen, D. Combata, M. Boronat, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 4190-4193 o en H. Mai, L. Sun, Y. Zhang, R. Si, W. Feng, H. Zhang, H. Liu, C. Yan, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380-24385).
- 15 Preferiblemente, el “catalizador basado en óxido de cerio” de la invención es óxido de cerio en forma de óxido cérico.
- La composición que comprende óxido de cerio y óxido de circonio se puede producir, por ejemplo, según un proceso descrito en el documento US 2006/210462.
- 20 La expresión “tierra rara” se entiende que significa los elementos del grupo comprendido por itrio y los elementos de la Tabla periódica con números atómicos entre 57 y 71, inclusive.
- En el resto de la descripción, por conveniencia, se usarán los términos “tierra rara” en singular, pero estos términos deben entenderse, a menos que se indique lo contrario, como aplicables al caso donde está presente una única tierra rara en el catalizador y al caso donde están también varias tierras raras.
- 25 Los contenidos dentro del catalizador se proporcionan como la masa de óxidos, a menos que se indique lo contrario, estos óxidos para la expresión de estos contenidos se consideran en forma de óxido cérico para cerio, en forma de Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los otros lantánidos Ln y en forma de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> en el caso particular de praseodimio.
- Según una realización específica de la presente invención, el “catalizador basado en óxido de cerio” de la invención es una composición que comprende óxido de cerio y al menos un óxido de otra tierra rara.
- 30 Según esta realización, la otra tierra rara es preferiblemente itrio, neodimio, lantano, praseodimio o estos dos elementos en combinación.
- El contenido de óxido de tierra rara es generalmente como máximo 25 %, preferiblemente, cuando la tierra rara es lantano, más particularmente como máximo 20 % y preferiblemente como máximo 15% en peso. El contenido mínimo no es esencial, pero generalmente es de al menos 1 %. Este contenido se expresa como óxido de la tierra rara con respecto al peso del catalizador entero.
- 35 Dicho catalizador se puede producir, por ejemplo, según un proceso descrito en el documento US 2006/210462.
- Según otra realización de la presente invención, el “catalizador basado en óxido de cerio” de la invención es una composición que comprende óxido de cerio y al menos un compuesto de otra tierra rara. En este caso, el óxido de cerio está en forma de nanoestructuras de óxido cérico, según se describieron anteriormente. La composición se puede preparar según un proceso descrito en los documentos S. Laursen, D. Combata, M. Boronat, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 4190-4193 o en H. Mai, L. Sun, Y. Zhang, R. Si, W. Feng, H. Zhang, H. Liu, C. Yan, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380-24385), en el que, por ejemplo, se agrega X(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, X es una tierra rara.
- 40 Según otra realización de la presente invención, el “catalizador basado en óxido de cerio” de la invención es un óxido compuesto de cerio que contiene silicio que comprende silicio en términos de SiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, el óxido compuesto de cerio que contiene silicio puede comprender 2 a 20 % masa de silicio en términos de SiO<sub>2</sub>, preferiblemente, 5 a 20 % masa de silicio en términos de SiO<sub>2</sub>.
- 45 Dicho catalizador se puede producir, por ejemplo, según un proceso descrito en el documento US 2012/0316059.

Según otra realización de la presente invención, el “catalizador basado en óxido de cerio” de la invención es un óxido compuesto de cerio que comprende al menos óxido de cerio, óxido de silicio y óxido de titanio, o un óxido compuesto de cerio que comprende al menos óxido de cerio, óxido de silicio, óxido de titanio y al menos un óxido de otra tierra rara.

5 El óxido compuesto de cerio puede comprender al menos:

- óxido de silicio en una proporción que comprende entre 1 y 15 % en peso de óxido, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 5 y 15 % en peso de óxido; y

- óxido de titanio en una proporción que comprende entre 1 y 20 % en peso de óxido, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 5 y 15 % en peso de óxido.

10 El óxido de cerio está en forma de óxido cérico ( $\text{CeO}_2$ ). El óxido de silicio es  $\text{SiO}_2$  y el óxido de titanio es  $\text{TiO}_2$ .

El óxido compuesto de cerio también puede comprender al menos un óxido de elemento de tierra rara, distinto de óxido de cerio, en particular en una proporción que comprende entre 1 y 15 % en peso de óxido, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 1 y 10 % en peso de óxido. Se pueden usar diversos óxidos de elemento de tierra rara, distintos de óxido de cerio, en el óxido compuesto de cerio de la invención.

15 Preferiblemente, el óxido de elemento de tierra rara se elige del grupo que consiste en: óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), óxido de praseodimio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), óxido de neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) y óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Preferiblemente, el óxido compuesto de cerio comprende al menos:

- óxido de cerio, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 60 y 95 % en peso de óxido;

20 - óxido de silicio en una proporción que comprende entre 1 y 15 % en peso de óxido, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 5 y 15 % en peso de óxido;

- óxido de titanio en una proporción que comprende entre 1 y 20 % en peso de óxido, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 5 y 15 % en peso de óxido; y

- óxido de elemento de tierra rara, distinto de óxido de cerio, en una proporción que comprende entre 1 y 15 % en peso de óxido, preferiblemente, en una proporción que comprende entre 1 y 10 % en peso de óxido.

25 El óxido de cerio típicamente representa al menos el 50 % en peso del óxido. Preferiblemente, el óxido de cerio es al menos el 60 % en peso. El óxido de cerio típicamente no supera el 98 % en peso del peso total del óxido, preferiblemente, no supera el 95 % en peso.

Dicho catalizador se puede producir, por ejemplo, según un proceso descrito en el documento WO 2014/202725.

30 Según otra realización de la presente invención, el “catalizador basado en óxido de cerio” de la invención es una composición que comprende óxido de cerio, óxido de circonio y al menos un óxido de otra tierra rara.

Según esta realización, la otra tierra rara es preferiblemente itrio, neodimio, lantano, praseodimio o estos dos elementos en combinación.

35 El contenido de óxido de tierra rara, todavía expresado en forma de óxido, puede ser entre 0,1 y 50 % en peso, en particular entre 0,1 y 45 % en peso, más particularmente entre 0,1 y 20 % en peso y preferiblemente entre 1 y 10 % en peso, con respecto al catalizador entero.

Dicho catalizador se puede producir, por ejemplo, según un proceso descrito en el documento US 6214306.

Los contenidos dentro del catalizador se proporcionan como óxidos a menos que se indique lo contrario.

40 El catalizador de la presente invención se puede usar en un intervalo que comprende entre 0,0001 %p. a 20 %p., preferiblemente, entre 0,001 %p. y 15 %p., más preferiblemente, entre 0,01 y 10 %p., en relación con el peso total del medio de reacción.

Se puede usar una combinación de dos o más catalizadores durante la reacción de la presente invención, particularmente combinados.

El catalizador de la invención se usa como tal. No se usa como un vehículo para soportar otro catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal o catalizador de metal de transición.

El catalizador de la invención no contiene catalizador de metal ni catalizador de metal de transición. Por otro lado, puede contener elementos metálicos tales como impurezas que pueden originarse especialmente a partir del método de preparación, por ejemplo, de las materias primas o reactivos de partida usados.

El catalizador de la invención se puede tratar o no antes de su uso en el proceso de la invención.

- 5 Se pueden llevar a cabo diferentes pretratamientos con catalizadores de óxido de cerio.

El catalizador de óxido de cerio se puede calcinar con aire entre 100 °C y 1000 °C en un horno estático o con flujo de aire en un reactor de lecho fijo. El tratamiento puede durar 30 minutos a 10 h. El tratamiento incluso puede durar más sin modificación de las propiedades del material.

- 10 Alternativamente, el catalizador de óxido de cerio se puede tratar con N<sub>2</sub> puro, O<sub>2</sub> puro, una mezcla de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> puro, una mezcla de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o una mezcla de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Los catalizadores se pueden tratar con gas que fluye en un reactor de lecho fijo a temperaturas que varían entre 100 °C y 1000 °C. El tratamiento puede durar entre 30 minutos y 10 h. El tratamiento incluso puede durar más sin modificación de las propiedades del material.

Parámetros de la reacción

- 15 En la puesta en práctica de la invención, los catalizadores se pueden poner en contacto con un cicloalcano, tal como ciclohexano, y un hidroperóxido en un lecho fijo, que se dispone para proporcionar un contacto estrecho entre el catalizador y los reactivos. Alternativamente, los catalizadores también pueden formar suspensiones con mezclas de reacción usando técnicas conocidas en la técnica. El proceso de la invención es adecuado para oxidación de cicloalcano en lotes o continua. Estos procesos se pueden llevar a cabo en una amplia variedad de condiciones, como será evidente para los expertos en la técnica.

- 20 Las temperaturas de reacción adecuadas para el proceso de la invención típicamente varían de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 °C, ventajosamente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 180 °C, preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 °C, más preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 110 °C.

- 25 El proceso según la invención se lleva a cabo ventajosamente a una presión de 0,1 MPa (1 bar) a 2 MPa (20 bar), preferiblemente, de 0,1 MPa (1 bar) a 1 MPa (10 bar) y, más preferiblemente, de 0,1 MPa (1 bar) a 0,3 MPa (3 bar).

El tiempo de residencia en el reactor del cicloalcano generalmente varía en relación inversa con la temperatura de reacción y, típicamente, comprende entre 30 y 1440 minutos.

- 30 Los catalizadores de la presente invención se pueden recuperar y regenerar mediante un método conocido convencionalmente. Más específicamente, el catalizador se puede regenerar para que recupere una actividad inicial, por ejemplo, al recuperar y secar el catalizador, o al calcinar el catalizador en aire.

Al finalizar la reacción, el compuesto de interés se puede purificar eventualmente mediante métodos conocidos en el campo técnico, tales como destilación.

- 35 En caso de que la descripción de cualquiera de las patentes, solicitudes y publicaciones de patente que se incorporan en la presente memoria por referencia difiera con respecto a la descripción de la presente solicitud en la medida que pueda hacer que un término no quede claro, la presente descripción prevalecerá.

Los siguientes ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos y no se debe considerar que limiten la invención.

Sección experimental

Abreviaturas

- 40 <sup>t</sup>BuOOH: hidroperóxido de terc-butilo  
 CyOH: ciclohexanol  
 CyO: ciclohexanona  
 CyOOH: hidroperóxido de ciclohexilo

Definición de términos:

- 45 La conversión se define como la relación entre la cantidad de moles de hidroperóxido ROOH consumidos dividida entre la cantidad de moles iniciales de ROOH.

$$\text{Conversión (\%)} = 100 \times \frac{n\text{ROOH}(\text{consumido})}{n\text{ROOH}(\text{inicial})}$$

En el caso de la descomposición de tBuOOH, la selectividad se define como la cantidad de moles de ciclohexanol (CyOH) y ciclohexanona (CyO) producida dividida entre la cantidad de moles de tBuOOH consumida.

$$\text{Selectividad(\%)} = 100 \times \frac{n \text{ CyO (producido)} + n \text{ CyOH (producido)}}{n \text{ tBuOOH (consumido)}}$$

- 5 Si la selectividad es 0, el catalizador descompone tBuOOH sin oxidar el ciclohexano. Si la selectividad es mayor que 0, el catalizador es capaz de descomponer el peróxido y oxidar el ciclohexano al mismo tiempo

En el caso de la descomposición de CyOOH, la selectividad se define como la cantidad de moles de ciclohexanol (CyOH) y ciclohexanona (CyO) producida dividida entre la cantidad de moles de CyOOH consumida.

$$\text{Selectividad(\%)} = 100 \times \frac{n \text{ CyO (producido)} + n \text{ CyOH (producido)}}{n \text{ CyOOH (consumido)}}$$

- 10 Cuando la selectividad es menor o igual que 100 %, el catalizador solo descompone CyOOH sin oxidar el ciclohexano.

Cuando la selectividad es mayor que 100 %, el catalizador es capaz de descomponer el peróxido y oxidar el ciclohexano al mismo tiempo.

Análisis

Yodometría

- 15 El hidroperóxido de ciclohexilo (CyOOH) se cuantifica mediante yodometría que consiste en hacer reaccionar CyOOH con KI para proporcionar ciclohexanol e I<sub>2</sub>. La cantidad de I<sub>2</sub> formado se estima mediante potenciometría por medio de la reacción de I<sub>2</sub> con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 20 Se pesa aproximadamente 1 g de disolución que contiene CyOOH en un matraz Erlenmeyer. A continuación, se introducen 20 mL de ácido acético al 80 %, aproximadamente 1 g de hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) y aproximadamente 1 g de yoduro de potasio (KI). El NaHCO<sub>3</sub> es una base débil y hace reacción con el ácido acético para producir CO<sub>2</sub>, de manera que el O<sub>2</sub> se aparta. De hecho, la presencia de O<sub>2</sub> induciría a error en la evaluación de la cantidad de CyOOH.

- 25 Después de la mezcla, el matraz Erlenmeyer se almacena 20 minutos en la oscuridad. El matraz Erlenmeyer se lava con agua destilada y acetonitrilo (que evita la formación de espuma). La disolución se dosifica con una disolución de tiosulfato de sodio Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 N). Se usa el mismo método para cuantificar el hidroperóxido de terc-butilo (tBuOOH).

GC (cromatografía de gases)

GC usada para cuantificar el ciclohexanol y ciclohexanona formados después de la descomposición de tBuOOH

- 30 La mezcla de reacción contiene ciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, ciclohexanol, ciclohexanona, terc-butanol y cantidades pequeñas de otros subproductos, como ácidos carboxílicos o dioles.

- 35 El hidroperóxido de terc-butilo se cuantifica mediante yodometría, mientras que el ciclohexanol y la ciclohexanona formados durante la reacción se cuantifican mediante GC usando un cromatógrafo Varian CP-3800 con una columna HP-5 (0,25 μm de espesor de película, longitud de 25 m, diámetro interno de 0,25 mm). Para cada muestra, se extraen 30 μL del recipiente del reactor de vidrio usando una jeringa y se introducen en un vial que contiene ciclohexano. La cantidad de tBuOOH se mide mediante yodometría.

GC usada para cuantificar el ciclohexanol, la ciclohexanona y CyOOH después de la descomposición de CyOOH

- 40 La mezcla de reacción contiene ciclohexano, hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol, ciclohexanona y pequeñas cantidades de otros subproductos (ácidos carboxílicos, dioles, lactonas, peróxido) que se cuantifican mediante GC usando una columna polar específica (Permabond FFAP, 0,10 μm de espesor de película, longitud de 20 m). La cantidad de CyOOH de la disolución de calibración se mide mediante yodometría.

Se llevó a cabo fisorción de dinitrógeno para la cuantificación del área de BET en un sistema Micromeritics ASAP®2420 Accelerated Surface Area and Porosimetry System a 77 K. Los análisis de BET permitieron determinar el área superficial de los catalizadores.

Materiales:

Disolución de hidroperóxido de ciclohexilo (CyOOH) en ciclohexano

5 Se extrajo el CyOOH de un oxidado de ciclohexano que resultó de la oxidación térmica de ciclohexano mediante oxígeno en una unidad industrial. El oxidado se lavó con agua primero y después se extrajo con 1 M NaOH. A continuación, se extrajo la fase acuosa con éter y se neutralizó con una disolución de 4 M HCl acuosa congelada hasta que se volvió ligeramente ácida. La fase acuosa se extrajo posteriormente 3 veces con ciclohexano y se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o MgSO<sub>4</sub>. La disolución se concentró hasta alcanzar una concentración de 4,7 %p. o 5,6 %p. de CyOOH.

Disolución de hidroperóxido de terc-butilo (tBuOOH) en ciclohexano

10 La mezcla de reacción se prepara a partir de una disolución comercial de tBuOOH diluido en agua (3:2 tBuOOH:agua, es decir 80 % en porcentaje en masa) de Fluka, y ciclohexano (>99 % de pureza). Se mezcló la cantidad adecuada de disolución de tBuOOH y ciclohexano. Se agregaron tamices moleculares a la disolución para absorber el agua y volver la mezcla anhidra. La cantidad exacta de tBuOOH en la mezcla final se analiza mediante yodometría. A continuación, la mezcla se almacena en la oscuridad a temperatura baja (10 °C) hasta que se usa para la reacción.

15 Catalizador basado en CeO<sub>2</sub> de la invención

- CeO<sub>2</sub>: este catalizador se puede producir según un proceso descrito en EP 300852 o EP 388567

- CeO<sub>2</sub> Aldrich: óxido de cerio comercializado por Aldrich.

20 - Nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> (varillas, octaedros, cubos): estos catalizadores se pueden producir según un proceso descrito en las referencias [1] o [2] ([1] S. Laursen, D. Combita, M. Boronat, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 4190-4193 y [2] H. Mai, L. Sun, Y. Zhang, R. Si, W. Feng, H. Zhang, H. Liu, C. Yan, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380-24385). Se agregó una disolución de NaOH en agitación vigorosa a una disolución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, grado analítico). La suspensión formada se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Esta etapa produce semillas para el crecimiento hidrotérmico. Esta suspensión lechosa se transfirió a un autoclave con revestimiento de Teflon y el autoclave se selló herméticamente. El autoclave se transfirió a un horno para el tratamiento hidrotérmico durante 24 horas. La Tabla 1 muestra las condiciones para cada tipo de nanoestructura de CeO<sub>2</sub>. Después de enfriarse hasta temperatura ambiente, los sólidos amarillos-blancos precipitados se filtraron y lavaron exhaustivamente con agua destilada, controlando el pH de los filtrados. A continuación, las muestras se secaron a 120 °C, con flujo de aire durante 12 horas.

Tabla 1. Parámetros de síntesis para la producción de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>.

FORMA	V <sub>Sol.NaOH</sub> /V <sub>Sol.Ce+3</sub>	[NaOH] (M)	[Ce <sup>+3</sup> ] (M)	T (°C)
Cubos	7	9	5	200
Octaedros	7	1	5	175
Varillas	7	9	5	100

30 - Nanovarillas de CeO<sub>2</sub> dopadas: El procedimiento es esencialmente igual al descrito anteriormente para nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>, con una etapa adicional en la que se agrega la cantidad adecuada de X(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, grado analítico, X=La,Pr,Y, CAS: 10277-43-7, 15878-77-0, 13773-69-8, respectivamente) a la disolución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O antes de la adición de NaOH. El contenido de X en el catalizador es 1 %p.

35 - Ce-Zr: mezcla de CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>

- Ce-Zr-La: mezcla de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Ce-Zr-Pr: mezcla de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

- Ce-La-Pr: mezcla de CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

- Ce-Pr: mezcla de CeO<sub>2</sub> y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

40 - Ce-Si: mezcla de CeO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>

- Ce-Si-Ti: mezcla de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>



- Ce-Si-Ti-La: mezcla de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$

Las cantidades mencionadas en las columnas de "composición" de las tablas a continuación corresponden al porcentaje en peso de los diferentes óxidos ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) presentes en los catalizadores. Algunos de estos catalizadores son productos comerciales de Solvay.

- 5 Otros catalizadores (para comparación)
- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ): producto comercial de Aldrich
- Dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de praseodimio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ): producto comercial de Aldrich
- 10 Óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de estaño ( $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$ ): productos comerciales de Aldrich
- 15 Óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de tántalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de samario ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Aldrich
- 20 Óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Aldrich
- Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ): producto comercial de Fluka
- Óxido de tungsteno ( $\text{W}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Fluka
- Dióxido de titanio de gran área superficial ( $\text{TiO}_2$  HSA): producto comercial de Mirkat
- 25 Óxido de magnesio ( $\text{MgO}$  600  $\text{m}^2/\text{g}$ ): producto comercial de Nanoactive
- Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  550  $\text{m}^2/\text{g}$ ): producto comercial de Nanoactive
- Óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ): producto comercial de Alfa Aesar
- Óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ): producto comercial de Merck
- Pretratamiento del catalizador.
- 30 Calcinación: Los catalizadores se pueden calcinar antes de la reacción en las siguientes condiciones clásicas. El catalizador se coloca en un disco de evaporación de porcelana, se introduce en el horno y se calcina en aire estático con el siguiente programa de temperaturas: Gradiente en 4 horas de temperatura ambiente a 400 °C, y después una isoterma de 400 °C durante 4 horas. El catalizador se mantiene dentro del horno hasta que la reacción se lleva a cabo.
- 35 Flujo de gas. El catalizador también se puede tratar con un flujo de gas diferente. El catalizador se coloca en el reactor por lotes y se introduce también un agitador en el sistema. A continuación, se introduce un flujo del gas deseado para el tratamiento ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  u  $\text{O}_2$ ) a través de la válvula de ventilación y el flujo se controla con un flujómetro (15- 20 mL/min). Mientras el gas pasa a través del sistema, la agitación está activa para garantizar que el gas alcance toda la masa del catalizador. La temperatura se mantiene constante al valor deseado (135 °C o 85 °C para  $\text{N}_2$  y 85 °C para  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ) durante el tratamiento que lleva 45 min.
- 40 Condiciones generales de reacción de desperoxidación de tBuOOH:
- Reactor. La reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes que consiste en:

- un recipiente de reactor de vidrio (resistente a choque químico y térmico, 2 mL de capacidad volumétrica, fabricante Duran).
- una válvula de ventilación (entrada de gas, para presurizar/despresurizar el sistema con nitrógeno).
- una microválvula de salida para la toma de muestra.

5 - un manómetro (Intervalo de presión: 1-16 bar).

- una barra de agitación magnética, que se almacena dentro de los medios de reacción en el recipiente del reactor.

Para garantizar que el reactor esté completamente limpio y sin trazas de contaminantes presentes, primero se lava con acetona, después con ciclohexano y a continuación se pasa aire seco a través de este.

Procedimiento de reacción.

10 Se introduce la cantidad adecuada (16 mg) de catalizador en el reactor. A continuación, se introducen 200  $\mu$ L de Undecano de patrón interno (99 % de pureza, de Sigma-Aldrich) en el recipiente del reactor de vidrio y se pesa su masa exacta.

15 Después, se abre el reactor y se introducen 2 mL de disolución de hidroperóxido de terc-butilo/ciclohexano y se pesa su masa exacta. Finalmente, se introduce una barra de agitación magnética y se cierra el reactor. A continuación, se agrega una sobrepresión de nitrógeno para aumentar el punto de ebullición del ciclohexano y mantener los medios de reacción en estado líquido. El gas se introduce a través de la válvula de ventilación hasta que se alcanza una presión interna en el reactor dentro de 4 a 6 atmósferas.

20 Un contenedor de aluminio para reactores, a la temperatura de reacción deseada (100 °C), se mantiene en una placa de agitación en calor. La agitación se fija en 1400 rpm. El recipiente de reactor de vidrio se introduce en el contenedor y la reacción comienza.

25 Para permitir que la reacción avance, se toman muestras en diferentes tiempos y se analiza su composición mediante yodometría (hidroperóxido de t-butilo) y cromatografía de gases (ciclohexanol y ciclohexanona). En cada tiempo, primero se quita el reactor del contenedor y se almacena en un baño de agua a temperatura ambiente, para enfriar los medios de reacción. Después de que el reactor está a temperatura ambiente, se toman tres muestras diferentes a través de la microválvula de salida y se analizan.

#### Ejemplos 1 a 20 (según la invención)

30 Se observa que el pretratamiento tiene una influencia sobre la actividad y selectividad del  $\text{CeO}_2$ . El catalizador de  $\text{CeO}_2$  se ha tratado con diferentes flujos de gas, según se describieron anteriormente en la sección "pretratamiento del catalizador" o se ha calcinado a 500 °C según el siguiente procedimiento: El catalizador de  $\text{CeO}_2$  (16 mg) se coloca en un disco de evaporación de porcelana, se introduce en el horno y se calcina en aire estático con el siguiente programa de temperaturas: Gradiente en 3 horas de temperatura ambiente a 500 °C, y después una isoterma de 500 °C durante 5 horas. El catalizador se mantiene dentro del horno hasta que la reacción se lleva a cabo.

35 El catalizador de  $\text{CeO}_2$  de Aldrich (16 mg) se calcina en condiciones clásicas antes de la prueba, según se describieron anteriormente en la sección "pretratamiento del catalizador". El catalizador se sometió a prueba en las condiciones especificadas anteriormente (véase la sección anterior "procedimiento de reacción") a 100 °C.

En todos los casos, la selectividad es positiva, lo que significa que el  $\text{CeO}_2$  es capaz de oxidar el ciclohexano en presencia de tBuOOH.

El catalizador del ejemplo 20 tiene un área superficial de 12,7  $\text{m}^2/\text{g}$ .

40

Tabla 2. Desempeño catalítico de CeO<sub>2</sub> después de la prueba en disolución de tBuOOH/ciclohexano

Ejemplo	%p. de tBuOOH	Catalizador	Pretratamiento del catalizador	T de reacción (°C)	t(h)	% de conversión	% de selectividad
1	11,9	CeO <sub>2</sub>	-	80	8	43	53
2	11,9	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 135 °C	80	8	49	35
3	11,9	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 135 °C	80	11	57	34
4	11,9	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	80	8	41	29
5	11,9	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 95:5 en volumen a 85 °C	80	8	38	34
6	11,9	CeO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> a 85 °C	80	8	44	40
7	11,9	CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> a 85 °C	80	8	28	26
8	11,9	CeO <sub>2</sub>	calcinado a 500 °C	80	8	33	60
9	11,3	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	85	4	33	39
10	11,3	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	85	8	46	39
11	11,3	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	100	4	39	61
12	11,3	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	100	8	73	36
13	11,3	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	120	4	48	54
14	11,3	CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> a 85 °C	120	8	83	31
15	11,3	CeO <sub>2</sub>	calcinado a 500 °C	85	4	24	48
17	11,3	CeO <sub>2</sub>	calcinado a 500 °C	85	8	34	60
18	11,3	CeO <sub>2</sub>	calcinado a 500 °C	100	4	44	43
19	11,3	CeO <sub>2</sub>	calcinado a 500 °C	100	8	74	34
20	6,0	CeO <sub>2</sub> de Aldrich	calcinado a 400 °C	100	9	33	21

Ejemplos 21 a 29 (según la invención):

5 El CeO<sub>2</sub> se calcinó a 600 °C, 700 °C y 900 °C según el siguiente procedimiento: Se colocaron en un disco de evaporación de porcelana, se introdujeron en el horno y se calcinaron en aire estático con el siguiente programa de temperaturas: de temperatura ambiente hasta la temperatura final de 0,5 °C, y después una isoterma a la temperatura deseada durante 4 horas.

10 Se sometieron a prueba en las condiciones especificadas anteriormente (véase la sección anterior "procedimiento de reacción") a 100 °C en una disolución al 7,37 %p. de tBuOOH/ciclohexano. Se observa que la selectividad es positiva en todos los casos, lo cual indica que estos catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano. Sin embargo, el aumento de temperatura de calcinación resultó en la disminución de la actividad y selectividad.

El catalizador de los ejemplos 21 a 23 tiene un área superficial de 159,8 m<sup>2</sup>/g y el catalizador de los ejemplos 24 a 26 tiene un área superficial de 115,9 m<sup>2</sup>/g.

Tabla 3: Desempeño catalítico de CeO<sub>2</sub> calcinado entre 600 °C y 800 °C después de la prueba en disolución al 7,37 %p. de tBuOOH/ciclohexano a 100 °C

Ejemplo	Catalizador	t(h)	% de conversión	Selectividad (%)
21	CeO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C	3	58	34
22	CeO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C	6	77	33
23	CeO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C	9	81	29
24	CeO <sub>2</sub> calcinado a 700 °C	3	48	40
25	CeO <sub>2</sub> calcinado a 700 °C	6	67	33
26	CeO <sub>2</sub> calcinado a 700 °C	9	78	29
27	CeO <sub>2</sub> calcinado a 900 °C	3	18	29
28	CeO <sub>2</sub> calcinado a 900 °C	6	36	27
29	CeO <sub>2</sub> calcinado a 900 °C	9	42	27

5

Ejemplos 30 a 37 (según la invención)

El CeO<sub>2</sub> dopado con La y/o Pr, óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> y óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dopados con La o Pr se calcinaron en condiciones clásicas antes de la prueba, según se describieron en la sección "pretratamiento del catalizador".

10 Se sometieron a prueba en las condiciones especificadas anteriormente a 100 °C en una disolución al 7,57 %p. de tBuOOH/ciclohexano. La selectividad es positiva en cada caso, lo cual indica que estos catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano.

El catalizador del ejemplo 30 tiene un área superficial de 221,9 m<sup>2</sup>/g.

15 Tabla 4: Desempeño catalítico de CeO<sub>2</sub> dopado con La y/o Pr, óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> y óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dopados con La o Pr después de 9 h en disolución al 7,57 %p. de tBuOOH/ciclohexano a 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción")

Ejemplo	Catalizador	Composición	Conversión (%)	Selectividad (%)
30	CeO <sub>2</sub>	(100)	88	34
31	Ce-Pr	(90-10)	86	36
32	Ce-Zr-Pr	(90-5-5)	85	31
33	Ce-La-Pr	(90-5-5)	76	34
34	Ce-Zr-La	(86-10-4)	59	35
35	Ce-Zr-La	(20-75-5)	47	26

Ejemplo	Catalizador	Composición	Conversión (%)	Selectividad (%)
36	Ce-Zr	(70-30)	69	37
37	Ce-Zr	(57-43)	64	37

Ejemplos 38 a 40 (según la invención)

5 Se calcinaron óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> u óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> dopados con La en condiciones clásicas antes de la prueba, según se describieron en la sección "pretratamiento del catalizador".

Se sometieron a prueba en las condiciones especificadas anteriormente a 100 °C en una disolución al 7,85 %p. de tBuOOH/ciclohexano. La selectividad es positiva en cada caso, lo cual indica que estos catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano.

10 Tabla 5: Desempeño catalítico de óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub> solos o dopados con La después de 9 h en disolución al 7,85 %p. de tBuOOH/ciclohexano a 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción")

Ejemplo	Catalizador	Composición	Conversión (%)	Selectividad (%)
38	Ce-Si	(98-2)	91	24
39	Ce-Si-Ti	(90-5-5)	99	26
40	Ce-Si-Ti-La	(80-10-5-5)	99	25

Ejemplos 41 a 43 (según la invención)

Se calcinaron nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> en condiciones clásicas antes de la prueba, según se describieron anteriormente en la sección "pretratamiento del catalizador".

15 Se sometieron a prueba en las condiciones especificadas anteriormente a 100 °C en una disolución al 7,57 %p. de tBuOOH/ciclohexano. La selectividad es positiva en cada caso, lo cual indica que estos catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano. Se halló que los cubos eran menos activos y selectivos que los octaedros, y el mejor desempeño se obtuvo con las varillas.

20 Tabla 6: Desempeño catalítico de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> después de 9 h en disolución al 7,57 %p. de tBuOOH/ciclohexano a 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción")

Ejemplo	Morfología	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Conversión (%)	Selectividad (%)
41	Varillas	111,0	86	29
42	Octaedros	64,9	67	26
43	Cubos	31,2	31	25

Ejemplos 44 a 67 (ejemplos comparativos)

25 Se calcinaron diferentes óxidos antes de la prueba en condiciones clásicas, según se describieron anteriormente en la sección "pretratamiento del catalizador". En algunos casos, se trataron con N<sub>2</sub>. Se sometieron a prueba en disolución de tBuOOH/ciclohexano a 80 °C y 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción"). Los resultados se presentan en la Tabla 7.

Los óxidos TiO<sub>2</sub> y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son inactivos.

Los óxidos CaO, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub> HSA, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son débilmente activos con una conversión menor que 24 %, pero son capaces de oxidar el ciclohexano. Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> descomponen tBuOOH con una conversión baja y no oxidan el ciclohexano.

- 5 El óxido de MoO<sub>2</sub> es activo con una conversión alta, pero la selectividad es baja (17 %). El catalizador de la invención representa el mejor equilibrio con una actividad alta (conversión de 88 %) y la selectividad más alta obtenida (34 %). Por consiguiente, el catalizador de la invención es el mejor óxido para descomponer tBuOOH y oxidar el ciclohexano.

Tabla 7: Desempeño catalítico de óxidos después de 9 h en tBuOOH/ciclohexano

Ejemplo	Catalizador	%p. de tBuOOH	T °C	Pretratamiento del catalizador	% de conversión	% de selectividad
44	CaO	7	100	Calcinado	11	14
45	TiO <sub>2</sub>	5	80	N <sub>2</sub> a 135 °C	<5 %	0
46	ZrO <sub>2</sub>	5	80	N <sub>2</sub> a 135 °C	<5 %	0
47	ZrO <sub>2</sub>	7	100	Calcinado	12	2
48	MgO	7	100	Calcinado	10,8	28
49	ZnO	7	100	Calcinado	10	25
50	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	8	0
51	TiO <sub>2</sub> HSA	7	100	Calcinado	18	25
52	MoO <sub>2</sub>	7	100	-	70	15
53	MoO <sub>2</sub>	7	100	Calcinado	98,5	17
54	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	16,6	27
55	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	7	100	Calcinado	11	0
56	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	12	18
57	GeO <sub>2</sub>	7	100	Calcinado	10	14
58	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	13	16
59	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	100	Calcinado	22	15
60	SnO	7	100	Calcinado	15	17
61	SnO <sub>2</sub>	7	100	Calcinado	14	15
62	HfO <sub>2</sub>	7	100	Calcinado	7	19
63	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	100	Calcinado	9	12
64	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	12	20

Ejemplo	Catalizador	%p. de tBuOOH	T °C	Pretratamiento del catalizador	% de conversión	% de selectividad
65	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	0	0
66	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	23	14
67	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	100	Calcinado	16	17

Condiciones generales de reacción de desperoxidación de CyOOH:

Reactor

La reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes con Teflon que consiste en:

- 5 - un recipiente de reactor de teflón (40 mL de capacidad volumétrica, fabricante Bola)
  - una microválvula de salida para la toma de muestra.
  - un manómetro.
  - un termopar
  - una barra de agitación magnética, que se almacena dentro de los medios de reacción en el recipiente del reactor.
- 10 Para garantizar que el reactor esté completamente limpio y sin trazas de contaminantes presentes, primero se lava con acetona, después con agua. En caso de algunas trazas de metal permanezcan en la pared del reactor, se lava con HCl diluido.

Procedimiento de reacción

- 15 Se introduce la cantidad adecuada (160 mg) de catalizador en el reactor. A continuación, se introducen 0,6 g de ortodiclorobenceno de patrón interno (99 % de pureza, de Sigma-Aldrich) en el reactor de teflón.

Después, se abre el reactor, se introducen aproximadamente 16 g de disolución purificada de CyOOH y se pesa su masa exacta. Finalmente, se introduce una barra de agitación magnética y se cierra el reactor.

- 20 Un baño de silicio a la temperatura de reacción deseada (típicamente 100 °C) se mantiene en una placa de agitación en calor. El recipiente de reactor de vidrio se introduce en el baño de silicio. Lleva aproximadamente 30 minutos alcanzar 100 °C dentro del reactor. Durante este período de transición del calor, la agitación se detiene para enlentecer la reacción entre temperatura ambiente y 100 °C.

- 25 El seguimiento de la reacción y la agitación de la mezcla comienzan cuando la temperatura alcanza 100 °C. Para seguir el avance de la reacción, se toman muestras en diferentes tiempos y se analiza su composición mediante cromatografía de gases. Se toman muestras del medio a través de una jeringa y se ponen en un vial GC cuando está frío.

Ejemplos 68 a 69 (según la invención)

- 30 El catalizador de CeO<sub>2</sub> se calcina en un horno de aire estático a 500 °C antes de la reacción. El catalizador de CeO<sub>2</sub> (160 mg) se coloca en un disco de evaporación de porcelana, se introduce en el horno y se calcina en aire estático a 500 °C durante 13 h. La reacción se lleva a cabo según se describió anteriormente. Se obtienen selectividades mayores que 100 %, lo que significa que el CeO<sub>2</sub> es capaz de oxidar el ciclohexano en presencia de CyOOH (Tabla 8).

Tabla 8: Desempeño catalítico de CeO<sub>2</sub> después de la prueba en disolución a 4,7 %p. de CyOOH/ciclohexano a 100 °C

Ejemplo	t(h)	% de conversión	% de selectividad
68	5h30	92,8	113
69	21h30	99,8	113

**Ejemplos 70 a 76** (según la invención)

5 Se usaron  $\text{CeO}_2$  dopado con La y/o Pr, óxidos mixtos de  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  dopados con La o Pr sin calcinación. Los resultados se presentan en la Tabla 9. Se puede observar que se obtienen selectividades mayores que 100 %, lo que significa que los catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano.

Tabla 9: Desempeño catalítico  $\text{CeO}_2$  y óxidos mixtos dopados después de prueba en disolución al 4,7 %p. de  $\text{CyOOH}$ /ciclohexano a 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción")

Ejemplo	Catalizador	Composición	T(h)	% de conversión	% de selectividad
70	Ce-Zr	70-30	5h30	97	108
71	Ce-Zr	57-43	5h30	88	108
72	Ce-Zr-La	86-10-4	5h30	95	113
73	Ce-Zr-La	20-75-5	6h	41	107
74	Ce-Zr-Pr	90-5-5	6h	100	107
75	Ce-La-Pr	90-5-5	5h30	99	104
76	Ce-Pr	90-10	5h50	100	106

**Ejemplos 77 a 85** (según la invención)

10 Se usaron óxidos mixtos de  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , óxidos mixtos de  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  u óxidos mixtos de  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  dopados con La sin calcinación. Los resultados se presentan en la Tabla 10. Se puede observar que se obtienen selectividades mayores que 100 %, lo que significa que los catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano.

Tabla 10: Desempeño catalítico de óxidos mixtos de  $\text{CeO}_2$  solos o dopados con La después de prueba en disolución al 4,9 %p. de  $\text{CyOOH}$ /ciclohexano a 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción")

Ejemplo	Catalizador	Composición	Tiempo	Conversión (%)	Selectividad (%)
77	Ce-Si	(95-5)	2h	93	104
78	Ce-Si	(95-5)	4h	99	104
79	Ce-Si	(98-2)	1h45	60	104
80	Ce-Si	(98-2)	4h30	93	104
81	Ce-Si	(98-2)	5h45	98	102
82	Ce-Si-Ti	(90-5-5)	2h	92	106
83	Ce-Si- Ti	(90-5-5)	4h	99	105
84	Ce-Si-Ti-La	(80-10-5-5)	2h	62	108
85	Ce-Si-Ti-La	(80-10-5-5)	4h	99	108



**Ejemplos 86 a 102** (según la invención)

Se evaluaron nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> con morfología de varilla, cubo u octaedro como tal o después de dopaje con La, Pr o Y. La selectividad es mayor que 100 % en cada caso, lo cual indica que todos los catalizadores son capaces de oxidar el ciclohexano.

- 5 Tabla 11: Desempeño catalítico de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> y varillas de CeO<sub>2</sub> dopadas con La, Pr o Y después de prueba en disolución al 5,0 %p. de CyOOH/ciclohexano a 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción")

Ejemplo	Catalizador	t(h)	% de conversión	Selectividad (%)
86	Varillas de CeO <sub>2</sub>	3	97	107
87	Varillas de CeO <sub>2</sub>	6	100	104
88	Varillas de CeO <sub>2</sub>	9	100	104
89	Cubos de CeO <sub>2</sub>	3	26	105
90	Cubos de CeO <sub>2</sub>	6	44	115
91	Cubos de CeO <sub>2</sub>	9	58	111
92	Octaedros de CeO <sub>2</sub>	3	22	127
93	Octaedros de CeO <sub>2</sub>	6	51	113
94	Octaedros de CeO <sub>2</sub>	9	75	104
95	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con La	6	100	104
96	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con La	9	100	101
97	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con Pr	3	92	107
98	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con Pr	6	99	108
99	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con Pr	9	100	110
100	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con Y	3	80	109
101	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con Y	6	96	107
102	Varillas de CeO <sub>2</sub> dopadas con Y	9	100	108

**Ejemplos 103 a 104** (ejemplos comparativos)

- 10 Se calcinaron Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO en condiciones clásicas (véase la sección anterior "pretratamiento del catalizador") antes de la reacción con disolución al 5,6 %p. de CyOOH/ciclohexano. Se colocaron 16 mg de catalizador y 2mL de disolución de CyOOH/ciclohexano en el reactor y se calentaron hasta 100 °C (véase la sección anterior "procedimiento de reacción"). Los resultados se presentan en la Tabla 12. Después de 6 horas, no se produjo ninguna reacción, de manera que estos óxidos no son activos para descomponer CyOOH.
- 15 Tabla 12: Desempeño catalítico de diferentes óxidos después de la prueba en disolución a 5,6 %p. de CyOOH/ciclohexano a 100 °C

Ejemplo	Catalizador	Tratamiento	t (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
103	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcinado a 500 °C	8	<5 %	0
104	MgO	Calcinado a 500 °C	8	<5 %	0

**Ejemplo 105** (ejemplo comparativo)

## Reactor

La reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes con Teflon que consiste en:

- 5 - un recipiente de reactor de teflón (40 mL de capacidad volumétrica, fabricante Bola)
  - una microválvula de salida para la toma de muestra.
  - un manómetro.
  - un termopar
  - una barra de agitación magnética, que se almacena dentro de los medios de reacción en el recipiente del reactor.
- 10 Para garantizar que el reactor esté completamente limpio y sin trazas de contaminantes presentes, primero se lava con acetona, después con agua. En caso de algunas trazas de metal permanezcan en la pared del reactor, se lava con HCl diluido.

## Procedimiento de reacción

- 15 Se introduce la cantidad adecuada (160 mg) de CeO<sub>2</sub> (sin pretratamiento) en el reactor. A continuación, se introducen 0,6 g de undecano de patrón interno (99 % de pureza, de Sigma-Aldrich) en el reactor de teflón.

Después, se abre el reactor, se introducen aproximadamente 16 g de ciclohexano (99,8 % de pureza, de Sigma-Aldrich) y se pesa su masa exacta. Finalmente, se introduce una barra de agitación magnética y se cierra el reactor. El reactor se mantiene en una atmósfera de aire. No se agrega sobrepresión de nitrógeno.

- 20 Un baño de silicio a la temperatura de reacción deseada (típicamente 100 °C) se mantiene en una placa de agitación en calor. El recipiente de reactor de vidrio se introduce en el baño de silicio. Lleva aproximadamente 30 minutos alcanzar 100 °C dentro del reactor. Durante este período de transición del calor, la agitación se detiene para enlentecer la reacción entre temperatura ambiente y 100 °C.

- 25 El seguimiento de la reacción y la agitación de la mezcla comienzan cuando la temperatura alcanza 100 °C. Para seguir el avance de la reacción, se toman muestras en diferentes tiempos y se analiza su composición mediante cromatografía de gases. Se toman muestras del medio a través de una jeringa y se ponen en un vial GC cuando está frío.

No se obtuvo conversión del ciclohexano después de 24 horas.

De manera que CeO<sub>2</sub> no es capaz de oxidar el ciclohexano con aire.

## REIVINDICACIONES

1. Método para oxidar un cicloalcano para formar una mezcla de productos que contiene un alcohol y cetona correspondientes, dicho método comprende poner en contacto un cicloalcano con un compuesto de hidroperóxido en presencia de al menos un catalizador basado en óxido de cerio.
- 5 2. Método según la reivindicación 1, en donde el cicloalcano se elige del grupo que consiste en: ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano.
3. Método según la reivindicación 2, en donde el cicloalcano es ciclohexano, el alcohol es ciclohexanol y la cetona es ciclohexanona.
- 10 4. Método según una cualquiera de la reivindicación 1 a 3, en donde el compuesto de hidroperóxido es un compuesto correspondiente a la fórmula (I) a continuación:
- $$\text{R-O-O-H} \quad (\text{I})$$
- en donde R es un grupo hidrocarburo que puede comprender de 1 a 15 átomos de carbono.
- 15 5. Método según la reivindicación 4, en donde los compuestos de hidroperóxido se eligen del grupo que consiste en: hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de metilciclohexilo, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de isobutilbenceno e hidroperóxido de etilnaftaleno.
6. Método según la reivindicación 5, en donde el hidroperóxido es hidroperóxido de ciclohexilo.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el catalizador se usa en un intervalo que comprende entre 0,01 %p. a 10 %p., en relación con el peso total del medio de reacción.
- 20 8. Método para producir ácido adípico que comprende las siguientes etapas:
- oxidación de ciclohexano para formar una mezcla de productos que contiene ciclohexanol y ciclohexanona, en presencia de un catalizador, según el método de la reivindicación 6 o 7
  - oxidación de la mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona en ácido adípico, con ácido nítrico
  - extracción y purificación del ácido adípico.
- 25 9. Método para producir poliamida producida mediante policondensación a partir de ácido adípico y hexametilenodiamina, que comprende las siguientes etapas:
- producir ácido adípico mediante el método de la reivindicación 8
  - mezclar el ácido adípico obtenido con hexametilenodiamina, para producir adipato de hexametilenodiamonio,
  - calentar, a temperatura alta y presión alta, una disolución acuosa del adipato de hexametilenodiamonio