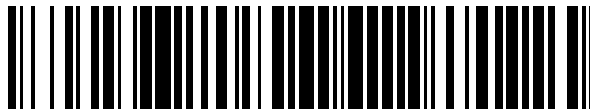


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 777**

21 Número de solicitud: 201530570

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.04.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.10.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)
Hospital Real. Avda. del Hospicio s/n
18071 Granada ES**

72 Inventor/es:

**BAILÓN GARCÍA, Ester María José;
MALDONADO HÓDAR, Francisco José;
CARRASCO MARÍN, Francisco y
PÉREZ CADENAS, Agustín Francisco**

54 Título: **Procedimiento de obtención de geles de carbón dopados con materiales compuestos de carbón-óxido metálico, catalizador y procedimiento para la obtención de alcoholes insaturados**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de geles de carbón dopados con materiales compuestos de carbón-óxido metálico, catalizador y procedimiento para la obtención de alcoholes insaturados.

La presente invención describe un procedimiento de síntesis de materiales compuestos óxido inorgánico – carbón útiles como soporte para catalizadores que resultan altamente selectivos en la obtención de alcoholes insaturados a partir de aldehídos α,β -insaturados basados en nuevos. También son objeto de la invención dichos soportes, los catalizadores que los comprenden y el procedimiento de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados que los emplea.

ES 2 547 777 A1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE GELES DE CARBÓN DOPADOS CON MATERIALES COMPUESTOS DE CARBÓN-ÓXIDO METÁLICO, CATALIZADOR Y PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES INSATURADOS**

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

Los nuevos materiales compuestos propuestos son geles de carbón altamente dopados con óxido de titanio u óxido de silicio obtenidos empleando nuevas rutas de síntesis. Presentamos la utilización de estos materiales compuestos en base a sus prestaciones como soporte de catalizadores metálicos, tales como: Pt e Ir. Los catalizadores soportados resultantes hacen posible que las reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, en fase líquida, transcurran selectivamente hacia la obtención de los correspondientes alcoholes insaturados, productos muy apreciados en la industria química y farmacéutica. Por lo tanto los sectores técnicos relacionados con esta invención son el químico e industrial.

20 ESTADO DE LA TÉCNICA

La hidrogenación selectiva de compuestos orgánicos poliinsaturados es un proceso determinante en la síntesis industrial de productos químicos, por lo que en las últimas décadas se ha venido realizando un gran esfuerzo en este campo por numerosos equipos de investigación en todo el mundo. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la hidrogenación de compuestos aldehídos α,β -insaturados.

Los aldehídos α,β -insaturados son moléculas que contienen al menos dos dobles enlaces potencialmente hidrogenables, un doble enlace C=C y un doble enlace C=O conjugados. La hidrogenación selectiva de estos aldehídos α,β -insaturados produce sus correspondientes alcoholes insaturados que tienen aplicaciones potenciales muy importantes como insecticidas y repelentes, antimicrobianos, antioxidantes, anticancerígenos, fragancias y saborizantes, o intermediarios para la síntesis de otras moléculas orgánicas de alto valor añadido [G.S. Clark. *Geraniol*, Perfumer & Flavorist 23, 19, 1998], [P.Z. Bedoukian, "*Geraniol and Nero*", Perfumery and Flavoring Synthetics, third, revised edition ed. (Allured Publishing Corporation, Wheaton (USA),

1986), pp.173-181].

Se plantea pues el problema de desarrollar catalizadores selectivos hacia la formación de alcoholes insaturados, ya que la obtención del aldehído saturado o el alcohol saturado es termodinámica y cinéticamente más favorable que la obtención del alcohol insaturado. Solucionar este problema daría lugar a un gran beneficio económico, pues estos últimos alcoholes son de mayor valor añadido.

Actualmente, la hidrogenación en presencia de la mayoría de los catalizadores mono-metálicos convencionales (Pt, Rh, Pd, Ru o Co) soportados tanto sobre soportes inorgánicos clásicos como sílice o alúmina o sobre carbón activado, dan lugar mayoritariamente al aldehído o alcohol saturado [A. Giroir-Fendler, D. Richard, and P. Gallezot, "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals", in *Studies in surface science and catalysis*, edited by M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, and G. Perot (Elsevier, Amsterdam, 1988), p.171].

Dos de estos aldehídos α,β -insaturados de gran importancia a nivel industrial son el citral y el cinamaldehído dada las aplicaciones de sus alcoholes insaturados añadido [G.S. Clark. *Geraniol*, *Perfumer & Flavorist* 23, 19, 1998], [P.Z. Bedoukian, "*Geraniol and Nerol*", *Perfumery and Flavoring Synthetics*, third, revised edition ed. (Allured Publishing Corporation, Wheaton (USA), 1986), pp.173-181]. [J. Groling, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Seven ed. (Electronic Release, Weinheim, 2003)]. De este modo, la hidrogenación selectiva de estas moléculas ha atraído la atención de un gran número de grupos de investigación a nivel internacional.

25

La hidrogenación selectiva de citral hacia nerol y geraniol es complicada. Este aldehído contiene dos dobles enlaces C=C y un doble enlace C=O y, además, dos esteroisómeros (geranial (E) y neral (Z)) de modo que su esquema de reacción es bastante complejo (**Figura 1**) por la gran cantidad de productos que pueden obtenerse, así como otras reacciones no deseadas como ciclación, reacciones con el disolvente, cracking, etc, que pueden tener lugar. De este modo, el objetivo es aumentar selectivamente la hidrogenación del enlace C=O para producir nerol y geraniol, disminuyendo paralelamente la hidrogenación del enlace C=C para reducir la formación de citronelal, y lo que es aún más difícil, para evitar hidrogenaciones consecutivas hacia el alcohol o aldehído saturado (citronelol, 3,7-dimetiloctanol y 3,7-dimetiloctanal), así como evitar rutas de ciclación que darían lugar al isopulegol, y su

35

alcohol saturado, el mentol.

Al igual ocurre con el cinamaldehído (**Figura 2**). Este posee un doble enlace C=C conjugado con el C=O y su hidrogenación produce el alcohol insaturado (alcohol cinamílico) mediante la hidrogenación del doble enlace C=O, el aldehído saturado (hidrocinamaldehído) mediante la hidrogenación del doble enlace C=C o bien el alcohol saturado (Hidrocinamilalcohol) por hidrogenación de ambos dobles enlaces. Por otra parte también pueden darse reacciones de deshidratación del alcohol insaturado o del alcohol saturado, obteniéndose el β -Metilestireno o el 1-Propilbenceno, respectivamente.

De este modo, la obtención selectiva de los correspondientes alcoholes insaturados se ve dificultada tanto por cuestiones termodinámicas como por la multitud de rutas de reacción existentes que conllevan a una gran variedad de productos. La obtención de alcoholes insaturados puede lograrse únicamente mediante un diseño óptimo del catalizador heterogéneo y la optimización de las condiciones de operación, de modo que se activen los modos de adsorción a través del grupo C=O y/o se dificulten los modos de adsorción del enlace C=C [F. Delbecq and P. Sautet. A Density Functional Study of Adsorption Structures of Unsaturated Aldehydes on Pt(111): A Key Factor for Hydrogenation Selectivity, *Journal of Catalysis* **211**(2), 398, 2002.].

Con el empleo de catalizadores mono-metálicos en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído y citral se obtiene generalmente el alcohol insaturado con una selectividad inferior al 60% [M.S. Ide, B. Hao, M. Neurock, and R.J. Davis. Mechanistic Insights on the Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones and Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Metal Catalysts, *ACS Catal.* **2**(4), 671, 2012.]. Se han realizado grandes esfuerzos para mejorar esta selectividad mediante el empleo de catalizadores bimetálicos [M. Chatterjee, F.Y. Zhao, and Y. Ikushima. Hydrogenation of citral using monometallic Pt and bimetallic Pt-Ru catalysts on a mesoporous support in supercritical carbon dioxide medium, *Advanced Synthesis & Catalysis* **346**(4), 459, 2004], [S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, and R. Pietropaolo. Hydrogenation of Citral Over Ru-Sn/C, *Catalysis Letters* **17**(1-2), 55, 1993], empleo de soportes no convencionales como nanotubos, grafenos, mezclas de óxidos inorgánicos o con la adición de sustancias básicas que modifiquen la interacción de la molécula con el catalizador [E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, and F. Carrasco-Marín. Catalysts Supported on Carbon Materials for the Selective

Hydrogenation of Citral, *Catalysts* **3**(4), 853, 2013.]. No obstante, en el mejor de los casos solo se obtienen selectividades (S_{UA}) entorno al 85% para el cinamaldehído, siendo superiores (95%) para el citral, pero a conversiones no muy elevadas, por lo que el rendimiento es bajo. Para obtener rendimientos mayores se debe recurrir al empleo de condiciones más extremas como sería con el uso de disolventes no convencionales como CO_2 supercrítico o líquidos iónicos [M. Chatterjee, Y. Ikushima, T. Yokoyama, and M. Sato. Density-dependent formation of the pure trans-isomer of the unsaturated alcohol by selective hydrogenation of citral in supercritical carbon dioxide, *Advanced Synthesis & Catalysis* **350**(4), 624, 2008], [R. Liu, H. Cheng, Q. Wang, C. Wu, J. Ming, C. Xi, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, and M. Arai. Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes in a poly(ethylene glycol)/compressed carbon dioxide biphasic system, *Green Chemistry* **10**(10), 1082, 2008], aumentando con ello el coste del proceso y de los equipos necesarios pues deben trabajar a altas presiones. Otro modo de obtener selectividades mayores con altas conversiones sería con la combinación de varios factores como son la preparación de catalizadores bi-metálicos, el uso de soportes más específicos como los nanotubos y el empleo de altas presiones de H_2 (>25 Bar) [Y. Li, P.F. Zhu, and R.X. Zhou. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with carbon nanotubes supported Pt-Co catalysts, *Applied Surface Science* **254**(9), 2609, 2008], [H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, and P. Serp. Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Journal of Catalysis* **240**(1), 18, 2006], [J. Qiu, H. Zhang, X. Wang, H. Han, C. Liang, and C. Li. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanotube supported Pd-Ru catalyst, *React Kinet Catal Lett* **88**(2), 269, 2006], lo cual también aumenta el coste de obtención del alcohol insaturado.

Así pues, no solo es de importancia la selección y diseño del catalizador, sino que también la optimización de las condiciones de operación. Según bibliografía, un aumento en la temperatura produce un aumento en la conversión pues se favorece la transferencia de hidrogeno desde el sitio catalítico al doble enlace. En cuanto a la selectividad, es algo más contradictorio pues hay autores que observan un descenso en la selectividad, dado que se favorecen las hidrogenaciones sucesivas así como otras reacciones secundarias de ruptura (cracking) [D. Manikandan, D. Divakar, and T. Sivakumar. Selective hydrogenation of citral over noble metals intercalated montmorillonite catalysts, *Catalysis Letters* **123**(1-2), 107, 2008] y otros que observan un aumento [Mukherjee and M.A. Vannice. Solvent effects in liquid-phase reactions - I.

Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects, *Journal of Catalysis* **243**(1), 108, 2006]. Por otro lado, un aumento en la presión produce un aumento en la conversión manteniéndose la selectividad constante cuando las presiones son moderadas [D. Manikandan, D. Divakar, and T. Sivakumar. Selective hydrogenation of citral over noble metals intercalated montmorillonite catalysts, *Catalysis Letters* **123**(1-2), 107, 2008] y un aumento en selectividad para presiones más elevadas [M. Chatterjee, F.Y. Zhao, and Y. Ikushima. Hydrogenation of citral using monometallic Pt and bimetallic Pt-Ru catalysts on a mesoporous support in supercritical carbon dioxide medium, *Advanced Synthesis & Catalysis* **346**(4), 459, 2004], [S. Mukherjee and M.A. Vannice. Solvent effects in liquid-phase reactions - I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects, *Journal of Catalysis* **243**(1), 108, 2006] aunque depende del disolvente empleado. Fundamentalmente se usan alcoholes como etanol, isopropanol o 2-propanol, no obstante éstos pueden dar lugar a reacciones de condensación con los alcoholes producidos por lo que alternativamente se usan olefinas como el hexano, heptano, etc. De este modo, el rango de condiciones experimentales usado es muy amplio, la temperatura varía entre 25-200°C y la presión entre 1-75 Bar, así como diversos disolventes, velocidades de agitación, cargas de catalizador, etc.

20

En la preparación de catalizadores de hidrogenación el inconveniente de los soportes inorgánicos es su baja área superficial ya que en este tipo de catalizadores es deseable una mayor área superficial que facilite la dispersión de la fase activa y maximice las interacciones metal – soporte (efecto SMSI). Las interacciones metal – soporte se favorecen también mediante el uso de óxidos parcialmente reducibles, fundamentalmente TiO₂. De este modo, materiales como sílice o carbón se emplean como soportes para depositar estos óxidos parcialmente reducibles con el objetivo de aumentar el área del mismo en contacto con la fase activa. Analizada la bibliografía, algunos de los resultados catalíticos obtenidos con este tipo de soportes en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído y citral se muestran en la **Tabla 1 y 2**, respectivamente. Se observa que a pesar de intentar mejorar el rendimiento de los catalizadores mono-metálicos usando la estrategia anteriormente descrita, no se logran altos rendimientos (η_{UA}) hacia los alcoholes insaturados con el empleo de mezclas óxido inorgánico-óxido parcialmente reducido e incluso, en el caso de mezclas óxido parcialmente reducible-carbón la selectividad (S_{UA}) es inferior al 20 %.

35

Catalizador	P, Bar	T ^a , °C	Disolvente	C, %	S _{UA} , %	η _{UA} , %	Ref
Pt/SiO ₂ -V ₂ O ₅	1	150	-	-	32,1	-	20
Pt/SiO ₂ -TiO ₂	1	150	-	-	38,3	-	
Pt/TiO ₂ -V ₂ O ₅	1	150	-	-	40,3	-	
Pt/TiO ₂ -ZrO ₂	1	150	-	-	41,7	-	
Pt/MgO-TiO ₂	1	150	-	-	44,2	-	
Pt/MgO-V ₂ O ₅	1	150	-	-	50,8	-	
Pt/SiO ₂	1	150	-	-	3,9	-	
Pt/TiO ₂	1	150	-	-	19,9	-	
Pt/CeO ₂ -ZrO ₂	20	100	Isopropanol	63,4	71,1	45,1	21

Tabla 1.- Hidrogenación selectiva de cinamaldehído sobre materiales compuestos. “C, %” indica el porcentaje de conversión y “Ref” indica la referencia bibliográfica donde se encuentran los resultados catalíticos citados.

5

Catalizador	P, Bar	T ^a , °C	Disolvente	C, %	S _{UA} , %	η _{UA} , %	Ref
Pt/SiO ₂	20	100	Isopropanol	50	7	3,5	22
Pt/SiO ₂ -TiO ₂	20	100	Isopropanol	50	46	23,0	
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂	20	100	Isopropanol	45	75	33,8	
Pd/C-TiO ₂	30	90	Isopropanol	90	0	0	17- 19
Pt/C-CeO ₂	70	70	Isopropanol	75	16	12,0	23
Pt/TiO ₂	70	70	Isopropanol	70	45	31,5	24
Pt/Al ₂ O ₃	70	70	Isopropanol	90	5	45,0	
Pt/10%TiO ₂ -Al ₂ O ₃	70	70	Isopropanol	40	10	4,0	
Pt/20%TiO ₂ -Al ₂ O ₃	70	70	Isopropanol	40	35	14,0	
Pt/33%TiO ₂ -Al ₂ O ₃	70	70	Isopropanol	40	50	20,0	
Pt/25%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	90	25	22,5	25
Pt/40%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	80	30	24,0	
Pt/SiO ₂	70	70	Isopropanol	95	2	1,9	
Pt/TiO ₂	70	70	Isopropanol	100	20	20	26
Ir/SiO ₂	6,2	90	Heptano	5	63	3,2	
Ir/Nb ₂ O ₅	6,2	90	Heptano	15	21	3,2	
Ir/SiO ₂ -Nb ₂ O ₅	6,2	90	Heptano	4,9	100	4,9	27
Pt/SiO ₂	70	70	Isopropanol	100	4	4	

Pt/2%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	77	10	7,7
Pt/8%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	71	20	14,2
Pt/12%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	61	32	19,5
Pt/18%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	88	13	11,4
Pt/25%TiO ₂ -SiO ₂	70	70	Isopropanol	90	12	10,8
Pt/TiO ₂	70	70	Isopropanol	100	10	10,0

Tabla 2.- Hidrogenación selectiva de citral sobre materiales compuestos. “C, %” indica el porcentaje de conversión y “Ref” indica la referencia bibliográfica donde se encuentran los resultados catalíticos citados.

5

Las referencias indicadas en las **Tablas 1 y 2** son las siguientes:

10 17.- J. Zhu, M.H. Lu, M.S. Li, J.J. Zhu, and Y.H. Shan. Selective Hydrogenation of Citral over a Carbon-titania Composite Supported Palladium Catalyst, Chinese Journal of Chemistry 29(4), 655, 2011.

15 18.- J. Zhu, M. Lu, M. Li, J. Zhu, and Y. Shan. Synthesis of carbon-titania composite and its application as catalyst support, Materials Chemistry and Physics 132(2-3), 316, 2012.

19.- J. Zhu, M. Li, and M. Lu, "Synthesis of Carbon Nanofiber-Titania-Cordierite Monolith Composite and Its Application As Catalyst Support on Citral Hydrogenation," in 535-537 ed.2012), pp.178-185.

20 22.- S. Santiago-Pedro, V. Tamayo-Galván, and T. Viveros-García. Effect of the acid-base properties of the support on the performance of Pt catalysts in the partial hydrogenation of citral, Catalysis Today 213(0), 101, 2013.

25 23.- J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, and D. Duprez. Pt-Sn catalysts supported on highly-dispersed ceria on carbon - Application to citral hydrogenation, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 268(1-2), 227, 2007.

30 24.- T. Ekou, A. Flura, L. Ekou, C. Especel, and S. Royer. Selective hydrogenation of citral to unsaturated alcohols over mesoporous Pt/Ti-Al₂O₃ catalysts. Effect of the reduction temperature and of the Ge addition, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 353, 148, 2012.

35 25.- T. Ekou, C. Especel, and S. Royer. Catalytic performances of large pore Ti-SBA15 supported Pt nanocomposites for the citral hydrogenation reaction, Catalysis Today 173(1), 44, 2011.

40 26.- G. Borda, H. Rojas, J. Murcia, J.L.G. Fierro, P. Reyes, and M. Oportus. Hydrogenation of citral on Ir/SiO₂ catalysts. Effect of the addition of Nb₂O₅ on surface and catalytic properties, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 92(2), 369, 2007.

27.- M. Bidaoui, C. Especel, N. Bouchenafa-Saib, D. Duprez, O. Mohammedi, and S. Royer. Citral hydrogenation on high surface area mesoporous TiO₂-SiO₂ supported Pt nanocomposites: Effect of titanium loading and reduction temperature on the catalytic

performances, Applied Catalysis A: General 445-446, 14, 2012.

OBJETO DE LA INVENCION

5

El primer objeto de la invención consiste en un procedimiento para la obtención de materiales útiles como soporte de catalizadores metálicos, desarrollados con el fin de poder producir catalíticamente compuestos químicos de alto valor añadido (alcoholes insaturados), a través de un proceso más simple y menos costoso que los actualmente
10 disponibles o implantados.

Otro objeto de la invención se refiere a los materiales obtenidos mediante este procedimiento.

15

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento de obtención de alcoholes insaturados a partir de aldehídos α,β insaturados mediante su hidrogenación selectiva en fase líquida. Para ello se propone la preparación de catalizadores específicos.

20

Otro objeto de la invención consiste en dichos catalizadores, catalizadores metálicos soportados sobre los nuevos materiales compuestos óxido de titanio-carbón y óxido de silicio-carbón que se presentan.

25

El desarrollo de soportes alternativos, nuevos materiales compuestos óxido inorgánico – carbón, con un comportamiento sinérgico, favorece el comportamiento catalítico de la fase metálica usada en los distintos catalizadores de hidrogenación. Los catalizadores que se presentan, son por tanto, muy superiores a los encontrados en bibliografía, haciendo que el proceso de hidrogenación sea más simple y en una sola etapa, la selectividad de los productos evita posteriores etapas de separación, reduciendo consecuentemente los costes y favoreciendo la economía del proceso.

30

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Esquema de reacción de hidrogenación del citral.

Figura 2.- Esquema de reacción de hidrogenación del cinamaldehído.

35

Figura 3.- Selectividad hacia alcoholes insaturados para los diferentes catalizadores de Pt soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de citral.

Figura 4.- Representación gráfica del rendimiento máximo hacia alcoholes insaturados y conversión alcanzada en dicho punto para diferentes catalizadores de Platino soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio en la hidrogenación selectiva de citral.

5 **Figura 5.-** Representación gráfica de la selectividad hacia alcoholes insaturados para diferentes para los diferentes catalizadores de Iridio soportados sobre materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de citral.

Figura 6.- Representación gráfica de la selectividad hacia alcoholes insaturados para los diferentes catalizadores de Pt soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído.

10 **Figura 7.-** Representación gráfica de la selectividad hacia alcoholes insaturados para catalizadores de Pt soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de silicio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de citral.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Procedimiento de preparación de soportes

20

En un primer aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de materiales compuestos carbón-óxido metálico, donde la fase carbón será un xerogel de carbón obtenido a partir de la polimerización de resorcinol y formaldehído, y la fase inorgánica corresponderá a los óxidos metálicos obtenidos por hidrólisis de sus correspondientes alcóxidos.

25

De forma particular, los óxidos metálicos que forman la fase inorgánica son óxidos de vanadio, circonio, titanio y silicio, preferentemente, óxido de titanio y óxido de silicio.

30

Dicho procedimiento, en adelante "procedimiento de la invención", comprende las siguientes etapas:

35

- (i) Obtención de un hidrogel compuesto (gel orgánico dopado con un óxido metálico) a partir de un compuesto fenólico (R), un surfactante (S), un aldehído, (F) y un alcóxido metálico (A)
- (ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)

(iii) Secado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (ii) mediante microondas en atmósfera inerte, preferentemente argón, dando lugar a un gel seco.

(iv) Carbonización del gel seco resultante de la etapa (iii)

5

Caracterizado porque el alcóxido metálico se añade en la epata i) antes de la gelificación de la solución acuosa que comprende el compuesto fenólico, el aldehído y el surfactante, de forma que dicho alcóxido se hidroliza durante el proceso de gelificación dando lugar a un óxido metálico homogéneamente distribuido en la matriz carbonosa.

10

En dos realizaciones particulares, la obtención del hidrogel compuesto de la etapa (i) se lleva acabo a su vez a través de las siguientes etapas:

15 **(i)-1. Obtención del hidrogel compuesto gel orgánico - óxido metálico**

a) Preparar una solución de surfactante en un disolvente orgánico

b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.

20

c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.

d) Adicionar gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de surfactante (b).

25

e) Adicionar a la solución obtenida durante la etapa (d) la cantidad adecuada de alcóxido metálico.

f) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (e) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

30

En una realización preferente, el metal empleado es titanio, circonio o vanadio, más preferentemente titanio. En una realización aún más preferente, el alcóxido metálico empleado es isopropóxido de Titanio (IV).

(i)-2. Obtención del hidrogel compuesto gel orgánico-óxido metálico.

35

a) Preparar una solución del alcóxido metálico en un disolvente orgánico

- b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
- c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
- 5 d) Adicionar gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de alcóxido obtenido en el apartado (b).
- e) Hidrólisis del alcóxido metálico contenido en la solución preparada en el apartado (d) forzando un cambio de pH de la solución.
- 10 f) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (e) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

En una realización preferente, el alcóxido metálico empleado es alcóxido de silicio, más preferentemente tetraetilortosilicato,

- 15 En una realización preferente, el medio de reacción empleado en la fase (i) es heptano.

En otra realización preferente, la temperatura de reacción de la etapa f) es de 5-98°C, más preferentemente 70°C, tiempo de reacción y envejecimiento (24 horas), y
20 velocidad de agitación (470 rpm).

En otra realización preferente, la velocidad de calentamiento de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, pasando de 20 a 1200°C, más preferentemente hasta 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25,0°C por minuto, preferentemente con un
25 incremento de 1,0°C/min, y se mantiene dicha temperatura máxima durante 2 horas.

La carbonización se realiza en atmósfera inerte (nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón y xenón), preferentemente de nitrógeno.

30

Materiales de la invención

Son objeto de la invención los materiales obtenidos mediante el procedimiento anterior, en adelante "materiales de la invención". Esto materiales son geles de carbón
35 dopado con un óxido metálico, altamente disperso sobre la matriz carbonosa.

Estos materiales se caracterizan por presentar un contenido en óxido metálico comprendido entre ambos componentes puros, xerogel de carbón y óxido metálico. De forma preferente el óxido metálico es óxido de silicio (SiO_2) u óxido de titanio (TiO_2). Cuando se emplea TiO_2 , éste estará preferentemente en su fase anatasa frente a la rutilo siendo la primera más activa.

Finalmente, los materiales de la invención presentan un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m^2/g , un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm^3/g , y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm^3/g .

Además, su fase de óxido metálico está homogéneamente distribuida sobre la fase gel de carbón y presentando la primera tamaños de cristal inferiores a 5 nm.

También son objeto de la invención materiales equivalentes con las mismas características funcionales.

Catalizadores para la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados

A partir de los materiales de la invención se pueden obtener catalizadores aptos para la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados para obtener alcoholes α,β -insaturados.

Estos materiales, en adelante "catalizadores de la invención", "catalizadores para la hidrogenación de la invención" o "catalizadores para la hidrogenación", también son objeto de la invención, y comprenden un soporte conformado por el material de la invención y un catalizador metálico anclado en el soporte.

Para anclar el catalizador al soporte se puede emplear cualquier procedimiento conocido. En una realización particular, el anclaje se realiza mediante la impregnación del soporte con una disolución que contenga al metal catalizador.

En una realización particular, el catalizador de la invención está formado por un soporte carbonoso dopado con óxido de titanio (TiO_2), preferentemente en su estructura anatasa, u óxido de silicio (SiO_2), en una cantidad comprendida entre ambos componentes puros, xerogel de carbón y óxido metálico; al que se ancla un catalizador metálico.

Preferentemente el contenido en catalizador metálico está comprendido entre un 0.05% y un 50% p/p respecto al peso total del soporte compuesto gel de carbón – óxido metálico.

5 Preferentemente el catalizador metálico es Platino o Iridio.

En otra realización particular, el catalizador de la invención se calienta a una temperatura entre 100 y 600°C en atmósfera inerte, preferentemente atmósfera de He, N₂, Ar o H₂, o cualquier mezcla formada entre estos gases, obteniendo un catalizador
10 mejorado para hidrogenación.

Procedimiento de obtención de alcoholes insaturados

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento, en adelante "procedimiento para la obtención de alcoholes insaturados" para la obtención de alcoholes insaturados a partir de la hidrogenación directa de sus correspondientes aldehídos α,β -insaturados que emplea el catalizador de la invención, o el catalizador mejorado de la invención, para la hidrogenación descrito anteriormente.

20

En una realización preferente, este procedimiento se emplea para la obtención de nerol (CAS n° 106-25-2) y/o geraniol (CAS n° 106-24-1) a partir de la hidrogenación directa de citral (CAS n° 5392-40-5), obteniendo en torno a un 90 % de selectividad con conversión superior al 50 %. En los ensayos realizados se ha obtenido índices de
25 selectividad que llegan hasta el 95%.

En otra realización preferente, este procedimiento se emplea para la obtención de alcohol cinamílico (CAS n° 104-54-1) a partir de la hidrogenación directa de cinamaldehído (CAS n° 104-55-2), obteniendo selectividades de hasta el 79% con una
30 conversión superior al 50%.

MODOS DE REALIZACIÓN

A continuación se detalla una serie de ejemplos ilustrativos pero no limitantes, de los
35 procedimientos y materiales objeto de la presente invención.

Ejemplo 1: Materiales compuestos gel de carbón – óxido de titanio

La preparación de los geles se llevó a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W), Span 80 (S) e isopropóxido de Ti (IV) como alcóxido metálico de Ti (A). La cantidad de alcóxido metálico a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de óxido metálico, en peso, que se desea alcanzar en el carbonizado final suponiendo que todo el R y F reaccionan y una pérdida de peso del 50% tras la carbonización.

El Span 80 se disuelve en 900 ml de n-heptano, bajo agitación y a una temperatura de 70°C. Sobre la disolución orgánica anterior, y manteniendo la agitación y temperatura, se adiciona lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído en forma de disolución acuosa al 37% adquiriendo la solución un color blanquecino. Inmediatamente tras esta adición, la cantidad adecuada de alcóxido metálico se adiciona gota a gota a la solución blanquecina anterior. La mezcla polimérica se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas para la completa polimerización y curado de la muestra. Seguidamente, la suspensión obtenida se filtra y el sólido recogido se intercambia con abundante acetona durante 5 días (2 intercambios al día) para eliminar el Span usado y reducir el colapso de la porosidad en la fase de secado. Posteriormente, el sólido se seca usando microondas bajo atmósfera de argón a 300 W hasta pesada constante en periodos de 3 min. Finalmente, el gel seco se carboniza a 900°C en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas.

Siguiendo el procedimiento de síntesis que se acaba de describir, y concretamente, cuando las cantidades de reactivos empleadas fueron 24,8 gramos de R, 36,4 gramos de F, 33,4 gramos de agua, y 7,8, 17,5, 30,1, 46,8, 70,2 o 280,8 gramos de isopropóxido de Ti (IV), se obtuvieron materiales compuestos xerogel de carbón-óxido de titanio con una carga teórica de 10, 20, 30, 40, 50 y 80 % en peso de óxido de Ti respectivamente, en adelante **CTi10**, **CTi20**, **CTi30**, **CTi40**, **CTi50**, **CTi80** que presentan las características recogidas en la Tabla 3.

Soporte	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{Micro}(N_2)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$L_0(N_2)$ nm	V_{BJH} $cm^3 \cdot g^{-1}$	$S_{mic}(CO_2)$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{0,95}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	% M TGA
CTi10	539	0,213	0,63	0,127	768	0,239	17,4

CTi20	479	0,189	0,76	0,226	737	0,269	22,3
CTi30	481	0,192	0,97	0,411	608	0,434	33,7
CTi40	586	0,227	1,28	0,640	562	0,665	45,1

Tabla 3.- Caracterización textural de los materiales compuestos de gel de carbón - óxido de titanio.

5 Ejemplo 2: Materiales compuestos gel de carbón – óxido de silicio

La preparación de los geles se llevó a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W), y tetraetilortosilicato (TEOS) como alcóxido metálico de Si (A). La cantidad de TEOS a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de óxido metálico, en peso, que se desea alcanzar en el carbonizado final suponiendo que todo el R y F reaccionan y una pérdida de peso del 50% tras la carbonización.

El TEOS se disuelve en 500 ml de n-heptano, bajo agitación y a una temperatura de 70°C. Sobre esta disolución, y manteniendo la agitación y temperatura, se adiciona lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído en forma de disolución acuosa al 37%. Inmediatamente tras esta adición, se basifica el medio mediante la adición de una disolución de amoníaco con el objetivo de producir la hidrólisis del TEOS. La mezcla polimérica se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas para la polimerización y el curado de la muestra. A continuación, se sigue el mismo procedimiento que el descrito para los materiales compuestos gel de carbón-óxido de titanio.

Siguiendo el procedimiento de síntesis que se acaba de describir, y concretamente, cuando las cantidades de reactivos empleadas fueron 24,8 gramos de R, 36,4 gramos de F, 33,4 gramos de agua, 28,7 gramos de TEOS y una disolución de amoníaco compuesta por 7 ml de agua y 7 ml de NH₃ al 25%, se obtiene un material compuesto de xerogel de carbón-óxido de silicio con una carga teórica del 30% en peso de óxido de Si, en adelante **CSi30**, que presentan las características recogidas en la Tabla 4.

30

Soporte	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{Micro}(N_2)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$L_0(N_2)$ nm	V_{BJH} $cm^3 \cdot g^{-1}$	$S_{mic}(CO_2)$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{0,95}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	% M TGA
---------	---------------------------------	---	------------------	----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	------------

CSi30	465	0,184	0,77	0,094	1054	0,273	34,2
--------------	-----	-------	------	-------	------	-------	------

Tabla 4.- Caracterización textural de un material compuesto de gel de carbón - óxido de silicio.

Ejemplo 3: Catalizadores de Platino soportados sobre materiales compuestos gel carbón - óxido de titanio y gel carbón - óxido de silicio

5

Los materiales compuestos preparados en los ejemplos 1 y 2 se utilizaron como soportes para la preparación de catalizadores de Platino (Pt), cuyo procedimiento de síntesis se detalla a continuación:

10

Se prepara una disolución acuosa de cloruro de tetraaminplatino (II), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, empleando la cantidad teórica de tetraaminplatino necesaria para obtener catalizadores con un contenido en platino total de 3% en peso en la mínima cantidad de agua posible, y siempre teniendo en cuenta el volumen de poros del soporte. Una vez preparados por impregnación incipiente, los catalizadores se secaron en estufa al aire a la temperatura de 110°C durante 24 h.

15

Todos los catalizadores antes de ser utilizados en reacción fueron sometidos a un tratamiento térmico con objeto de descomponer la sal precursora y obtener el metal en su forma reducida. Un tratamiento estándar consiste en calentar a 400°C en un flujo de H_2 durante 12 h. En adelante estos catalizadores se nombran indicando el nombre del soporte, la carga de Pt y el tamaño de partícula de Pt caracterizada por quimisorción de H_2 (datos recogidos en la **Tabla 5**). A modo de ejemplo, El catalizador CTi40Pt3-8 está constituido por el material compuesto CTi40 y un 3% de Pt con un tamaño de partícula del Pt promedio de 8 nm.

25

Catalizador	% Pt Teórico	Q_{H_2} ($\mu\text{mol/g}$)	\bar{d}_{Pt} (nm)
CTi10Pt3-8	3	10,8	7,7
CTi20Pt3-6	3	14,2	5,8
CTi30Pt3-9	3	9,0	9,2
CTi40Pt3-9	3	8,9	9,3
CTi50Pt3-10	3	8,5	9,7

CTi80Pt3-10	3	8,1	10,3
CSi30Pt3-22	3	3,8	22,0
TiPt3-9	3	9,0	9,2
SiPt3-20	3	4,1	20,4
A8Pt3-8	3	10,5	7,9

Tabla 5.- Cantidad de hidrogeno quimisorbida (Q_{H_2}) y tamaño de partícula de Pt (\bar{d}_{Pt}) obtenido por quimisorción de hidrogeno para los distintos catalizadores de Pt.

5 Ejemplo 4: Catalizadores de Iridio soportados sobre materiales compuestos gel carbón - óxido de titanio y gel carbón - óxido de silicio

Los materiales compuestos preparados en el ejemplo 1 se utilizaron como soportes para la preparación de catalizadores de Iridio (Ir), cuyo procedimiento de síntesis se detalla a continuación:

Se prepara una disolución acuosa cloruro de iridio (IV) empleando la cantidad teórica de cloruro de iridio necesaria para obtener catalizadores con un contenido en platino total de 3% en peso en la mínima cantidad de agua posible, y siempre teniendo en cuenta el volumen de poros del soporte. Una vez preparados los catalizadores estos se secaron en estufa al aire a la temperatura de 110°C durante 24 h.

Todos los catalizadores antes de ser caracterizados y utilizados en reacción fueron sometidos a un tratamiento térmico con objeto de descomponer la sal precursora y obtener el metal en su forma reducida. Un tratamiento estándar consiste en calentar a 400°C en un flujo de H₂ durante 12 h. En adelante estos catalizadores se nombran indicando el nombre del soporte, la carga de Ir y el tamaño de partícula de Ir caracterizada por quimisorción de H₂ (**Tabla 6**). A modo de ejemplo, El catalizador **CTi40Ir3-2** está constituido por el material compuesto CTi40 y un 3% de Ir con un tamaño de partícula del Ir promedio de 2 nm.

25

Catalizador	% Pt Teórico	Q_{H_2} ($\mu\text{mol/g}$)	\bar{d}_{Pt} (nm)
CTi40Ir3-2	3	33,7	2,3

Tabla 6.- Cantidad de hidrogeno quimisorbida (Q_{H_2}) y tamaño de partícula de Pt (\bar{d}_{Pt}) obtenido por quimisorción de hidrogeno para un ejemplo de catalizador de Ir.

5

Ejemplo 5: Hidrogenación selectiva de citral y cinamaldehído

La hidrogenación de citral y cinamaldehído, usando los catalizadores de la invención, se llevó a cabo en un reactor de alta presión de la casa Parr, modelo 5500, de 300 mL de capacidad provisto de un sistema de agitación, una entrada de gas, y sistema de calefacción automatizados. Dicho reactor puede trabajar en unas condiciones máximas de presión y temperatura de 207 bares y 350°C, respectivamente.

El protocolo de reacción realizado en todos los casos fue el siguiente: se introduce en el reactor 100 ml de disolución de citral o cinamaldehído en n-heptano con la concentración deseada y se elimina el O₂ burbujeando con N₂. Posteriormente, se añade la masa de catalizador previamente reducido y se fija la presión de trabajo con N₂. A continuación se purga con N₂ a dicha presión durante 25 min y tras este tiempo se homogeniza a la temperatura de reacción y se comienza la agitación. Una vez alcanzada la temperatura de operación comienza la inyección de H₂, hasta alcanzar la presión de trabajo, el cual burbujea dentro de la disolución; y considerándose éste momento como tiempo inicial de reacción. Durante los primeros 25 minutos se mantiene semi-abierta la salida del reactor a fin de poder evacuar y purgar el nitrógeno inicial. Tras estos 25 min se cierra la salida de H₂ y solo se mantiene abierta la entrada. Los reactivos químicos utilizados en la disolución son n-heptano 99% de Panreac[®], citral >97% de Merck[®] y cinamaldehído trans 99% de Across Organic[®].

Las alícuotas de reacción, tomadas periódicamente a diferentes tiempos del reactor, permitieron analizar la composición de reactivos y productos mediante cromatografía de gases, previa calibración con el uso de patrones comerciales de los productos hidrogenados de citral y cinamaldehído (Aldrich > 98%) en una concentración de 0,01 a 0,1 M (Moles/Litro).

El seguimiento de la reacción de hidrogenación del citral se efectuó en un cromatógrafo de gases Bruker 430-GC, equipado con un detector FID. Se utilizó una columna Varian GC (25m x 0,32 mm x 0,45 µm), la cual se mantuvo isotérmicamente a 150°C o 180°C para el análisis de los productos del citral y cinamaldehído

respectivamente. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 250°C y 275°C respectivamente. Como gas de arrastre se empleó He.

El comportamiento catalítico fue evaluado mediante el cálculo de la conversión (C) de citral o cinamaldehído, en base a la cantidad de productos detectados, y mediante el cálculo de diferentes expresiones de selectividad (S_{UA}) (**Figuras 5, 6 y 7**) a productos y rendimiento (η_{UA}) de la reacción (**Figuras 3 y 4**) hacia el producto deseado las cuales se detallan a continuación:

$$C(\%) = \frac{\text{moles de citral o cinamaldehído consumidos}}{\text{moles iniciales citral o cinamaldehído}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$S_{UA}(\%) = \frac{\text{moles alcohol insaturado detectados}}{\text{moles de citral o cinamaldehído consumidos}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\eta_{UA}(\%) = \frac{\text{moles alcohol insaturado detectados}}{\text{moles iniciales de citral o cinamaldehído}} \cdot 100 \quad (3)$$

Siendo AU: alcoholes insaturados (nerol y geraniol o alcohol cinamílico),

Los productos detectados por cromatografía son nerol, geraniol, citronelol, citronelal, 3,7-dimetiloctanol, 3,7-dimetiloctanal, mentol e isopulegol, alcohol cinamílico, hidrocinaldehído e hidrocinalalcohol.

MODO DE REALIZACIÓN PREFERIDO

Hidrogenación selectiva de citral y cinamaldehído empleando materiales compuestos xerogel de carbón - óxido de Ti o Si, impregnados con Pt e Ir como catalizadores de hidrogenación.

Se ha utilizado el sistema experimental catalítico descrito anteriormente como reactor batch, trabajando en modo semicontinuo (manteniendo la presión de H₂ constante). Como catalizadores se han utilizado los materiales ya descritos.

A efectos comparativos se probaron catalizadores obtenidos usando como soporte óxido de titanio o óxido de silicio de Alfa Aesar® y Merck®, respectivamente, así como un xerogel de carbono no dopado.

Con el empleo de los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio como soportes de catalizadores se observa como la adición de óxido de titanio a la matriz carbonosa mejora la selectividad hacia alcoholes insaturados y la actividad progresivamente en la hidrogenación selectiva de citral lográndose un óptimo en selectividad de entorno al 95% con una conversión superior al 50% al añadir un 40 % de óxido de titanio a la matriz carbonosa (**Figura 3**), observándose (**Figura 4**) un máximo en el rendimiento hacia alcoholes insaturados del 80 % a una conversión superior al 90 % muy superior al máximo alcanzado por el óxido de titanio (65% al 80 % de conversión) y por otros materiales compuestos existentes (**Tabla 2**). Un aumento más allá del 40 % en TiO₂ reduce la selectividad y actividad alcanzando un comportamiento similar al óxido de titanio cuando el % de este en la matriz carbonosa es del 80 %. De modo que se puede observar un efecto sinérgico entre el xerogel de carbono y el óxido de titanio en los materiales compuestos que no solo mejoran significativamente la selectividad hacia los productos deseados sino también la actividad como denota el menor tiempo requerido para alcanzar la misma conversión (**Tabla 7**). Además, puede observarse un mayor rendimiento hacia los productos deseados cuando se usan los materiales compuestos obteniéndose dicho rendimiento máximo a mayores conversiones (**Figura 4**). Este efecto sinérgico se obtiene además empleando Ir como fase activa obteniéndose catalizadores altamente selectivos (**Figura 5**).

Los mejores catalizadores obtenidos en la hidrogenación de citral (CTi30Pt3-9 y CTi40Pt3-9) se usan además para la hidrogenación selectiva del cinamaldehído (**Figura 6**) comparando los resultados con los obtenidos usando el xerogel de carbón y el óxido de titanio como soportes de catalizadores de Pt (A8Pt3-8 y TiPt3-9, respectivamente). Se observa la misma tendencia que la obtenida en la hidrogenación selectiva de citral alcanzando en torno a un 80 % de selectividad con conversión superior al 50 % empleando el catalizador CTi40Pt3-9, siendo este además el más activo (**Tabla 8**).

Catalizador	t (min)	S _{UA} (%)
A8Pt3-8	270	77,3
TiPt3-9	60	79,5

CTi10Pt3-8	60	73,6
CTi20Pt3-7	26	85,7
CTi30Pt3-9	18	90,5
CTi40Pt3-9	12	93,0
CTi50Pt3-10	27	88,3
CTi80Pt3-10	150	77,3
SiPt3-20	-	19,6 (al 36% C)
CSi30Pt3-22	90	92,2

Tabla 7.- Resultados catalíticos obtenidos para los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio o silicio a 50% conversión en la hidrogenación selectiva de citral.

5

Catalizador	t (min)	S _{UA} (%)
A8Pt3-8	890	69,0
TiPt3-9	40	47,7
CTi30Pt3-9	21	79,02
CTi40Pt3-9	9	79,50

Tabla 8.- Resultados catalíticos obtenidos para los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio o silicio a 50% conversión en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído.

10

Con el empleo de los materiales compuestos gel de carbón - óxido de silicio (CSi30) como soportes de catalizadores se observa como la adición de óxido de silicio a la matriz carbonosa mejora enormemente la selectividad hacia alcoholes insaturados y actividad comparado con el óxido de silicio como soporte (**Figura 7**) alcanzándose selectividades hasta del 95 % con una conversión superior al 50%.

15

Tanto en los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio como de silicio el tamaño de partícula metálica obtenido para el material compuesto y el obtenido para el óxido metálico es el mismo manifestando que la dispersión no se modifica por la

presencia del carbón, posiblemente estando la fase activa localizada principalmente en el óxido metálico.

5 Los cambios en actividad y selectividad observados para los materiales compuestos en comparación con sus respectivos óxidos metálicos no se deben a cambios en el tamaño de partícula teniendo en cuenta que tanto la hidrogenación del citral como la del cinamaldehído son sensibles a la estructura.

10 Se observa tanto en los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio como en los de silicio un claro sinergismo comparado con sus respectivos óxidos metálicos puros obteniendo selectividades y actividades mejoradas cuando se usan los materiales compuestos de ambos óxidos.

15 Hay un efecto claro de la presencia de carbón tanto en la actividad como en la selectividad. Este efecto del carbón puede ser debido a las diferentes propiedades texturales de estos materiales. Se observa una mayor $S_{\text{BET}}(\text{N}_2)$ en los materiales compuestos la cual favorece la adsorción del citral y por tanto, su hidrogenación, obteniendo un aumento de la actividad catalítica. Además, el aumento de selectividad en el caso del material compuesto xerogel de carbón- óxido de silicio puede estar
20 atribuido también a estas propiedades texturales, en el óxido de silicio los poros son más anchos que en el material compuesto por lo que la adsorción a través del C=C se ve favorecida, mientras que en el material compuesto la porosidad es más estrecha favoreciéndose la adsorción a través del C=O terminal. Por tanto, parece indicar que en poros más estrechos como es el caso de los materiales compuestos la adsorción
25 se ve favorecida a través del C=O, mientras que en poros más anchos se favorece a través del C=C.

En el caso de los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio, no debe considerarse solo el efecto de la porosidad sino también el efecto de la reducción del
30 óxido de titanio. Al tratar el óxido de titanio en H_2 se producen vacantes de oxígeno en el TiO_2 que favorecen la adsorción vía C=O, de modo que en los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio esta fase se encuentra mejor dispersa y como se ha comentado anteriormente, el Pt parece estar localizado principalmente en esta fase, de modo que la posibilidad de la localización de una vacante cerca de una
35 partícula de Pt es mayor, de ahí la mayor selectividad. Además, la mejor dispersión del óxido de titanio incrementa el número de vacantes de oxígeno presentes en la

superficie y por tanto, el número de centros activos para la adsorción del C=O es mayor incrementándose la selectividad y la actividad.

- 5 Se obtiene una selectividad hacia alcoholes insaturados entorno al 95 % en la hidrogenación selectiva de citral y 80 % en la del cinamaldehído para una conversión superior al 50% empleando materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio y gel de carbón - óxido de silicio, valores muy superiores a los alcanzados con el uso de otros materiales compuestos existentes.
- 10 Los elevados valores de selectividad alcanzados son superiores a los existentes en bibliografía sin necesidad de usar sistemas más complejos como es el caso de condiciones supercríticas o condiciones muy altas de presión y temperatura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de geles de carbón dopados con materiales compuestos de carbón-óxido metálico, donde la fase carbón será un xerogel de
5 carbón obtenido a partir de la polimerización un compuesto fenólico, un surfactante y un aldehído, y la fase inorgánica corresponderá a los óxidos metálicos, obtenidos por hidrólisis de sus correspondientes alcóxidos.
- 2.- Procedimiento de obtención de geles de carbón dopados con materiales
10 compuestos de carbón-óxido metálico según reivindicación anterior que comprende las siguientes etapas:
- (i) Obtención de un hidrogel compuesto (gel orgánico dopado con un óxido metálico) a partir de un compuesto fenólico (R), un surfactante (S), un aldehído, (F) y un alcóxido metálico (A)
 - 15 (ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)
 - (iii) Secado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (ii) mediante microondas en atmósfera inerte, preferentemente argón, dando lugar a un gel seco.
 - (iv) Carbonización del gel seco resultante de la etapa (iii)
- 20 Caracterizado porque el alcóxido metálico se añade en la epata i) antes de la gelificación de la solución acuosa que comprende el compuesto fenólico, el aldehído y el surfactante, de forma que dicho alcóxido se hidroliza durante el proceso de gelificación dando lugar a un óxido metálico homogéneamente distribuido en la matriz carbonosa.
- 25
- 3.- Procedimiento según reivindicación anterior para la obtención de materiales compuestos gel de carbón – óxido metálico caracterizado porque la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:
- a) Preparación de una solución de surfactante en un disolvente orgánico.
 - 30 b) Calentamiento de la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
 - c) Preparación de una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
 - d) Adición gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de
35 surfactante (b).

e) Adición a la solución obtenida durante la etapa (d) la cantidad adecuada de un alcóxido metálico.

f) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (e) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

5

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el alcóxido metálico empleado es alcóxido de titanio.

5.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado porque el alcóxido metálico es isopropóxido de titanio (IV).

10

6.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2 para la obtención de materiales compuestos de gel de carbón – óxido metálico caracterizado porque la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas

15

a) Preparar una solución del alcóxido metálico en un disolvente orgánico

b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.

c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.

20

d) Adicionar gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de alcóxido obtenido en el apartado (b).

e) Hidrólisis del alcóxido metálico contenido en la solución preparada en el apartado (d) forzando un cambio de pH de la solución.

25

f) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (e) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 6 caracterizado porque el alcóxido metálico es alcóxido de silicio.

30

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 6 en el que el alcóxido metálico es tetraetilortosilicato.

9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto fenólico utilizado es resorcinol.

35

- 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aldehído utilizado es formaldehído.
- 5 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el surfactante es SPAN 80, un surfactante no iónico.
- 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución orgánica que comprende el surfactante o el alcóxido metálico se calienta a una temperatura comprendida entre 5 y 98°C y ésta se mantiene
10 durante las etapas de adición posteriores de (c) a (e), gelificación (f) y curado (ii).
- 13.- Material obtenible según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 15 14.- Material obtenido según reivindicación anterior caracterizado porque posee un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m²/g, un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm³/g, y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm³/g.
- 20 15.- Material según reivindicaciones 13 o 14 caracterizado porque su fase de óxido metálico está homogéneamente distribuida sobre la fase gel de carbón y presentando la primera tamaños de cristal inferiores a 5 nm.
- 25 16.- Material según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en el que el óxido metálico es óxido de titanio, caracterizado porque el óxido de titanio se encuentra en su fase anatasa.
- 30 17.- Catalizador que comprende el material según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 como soporte caracterizado porque sobre dicho soporte se ancla un catalizador metálico.
- 18.- Catalizador según reivindicación anterior, caracterizado porque el contenido en catalizador metálico está comprendido entre un 0,05% y un 50% p/p respecto peso total del soporte compuesto gel de carbón – óxido metálico.
- 35 19.- Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, caracterizado porque el catalizador metálico anclado al soporte es Platino.

20.- Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, caracterizado porque el catalizador metálico anclado al soporte es Iridio.

5 21.- Procedimiento para obtener catalizadores mejorados caracterizado porque el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20 se calienta a una temperatura entre 100 y 600°C en atmósfera inerte.

22.- Catalizador obtenido por el procedimiento según reivindicación anterior.

10

23.- Procedimiento para la obtención de alcoholes insaturados a partir de la hidrogenación directa de sus correspondientes aldehídos α,β -insaturados, que utiliza un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20 ó 22.

15 24.- Procedimiento según reivindicación anterior, para la obtención de nerol y/o geraniol a partir de la hidrogenación directa de citral.

25.- Procedimiento según reivindicación 23, para la obtención de alcohol cinamílico a partir de la hidrogenación directa de cinamaldehído.

20

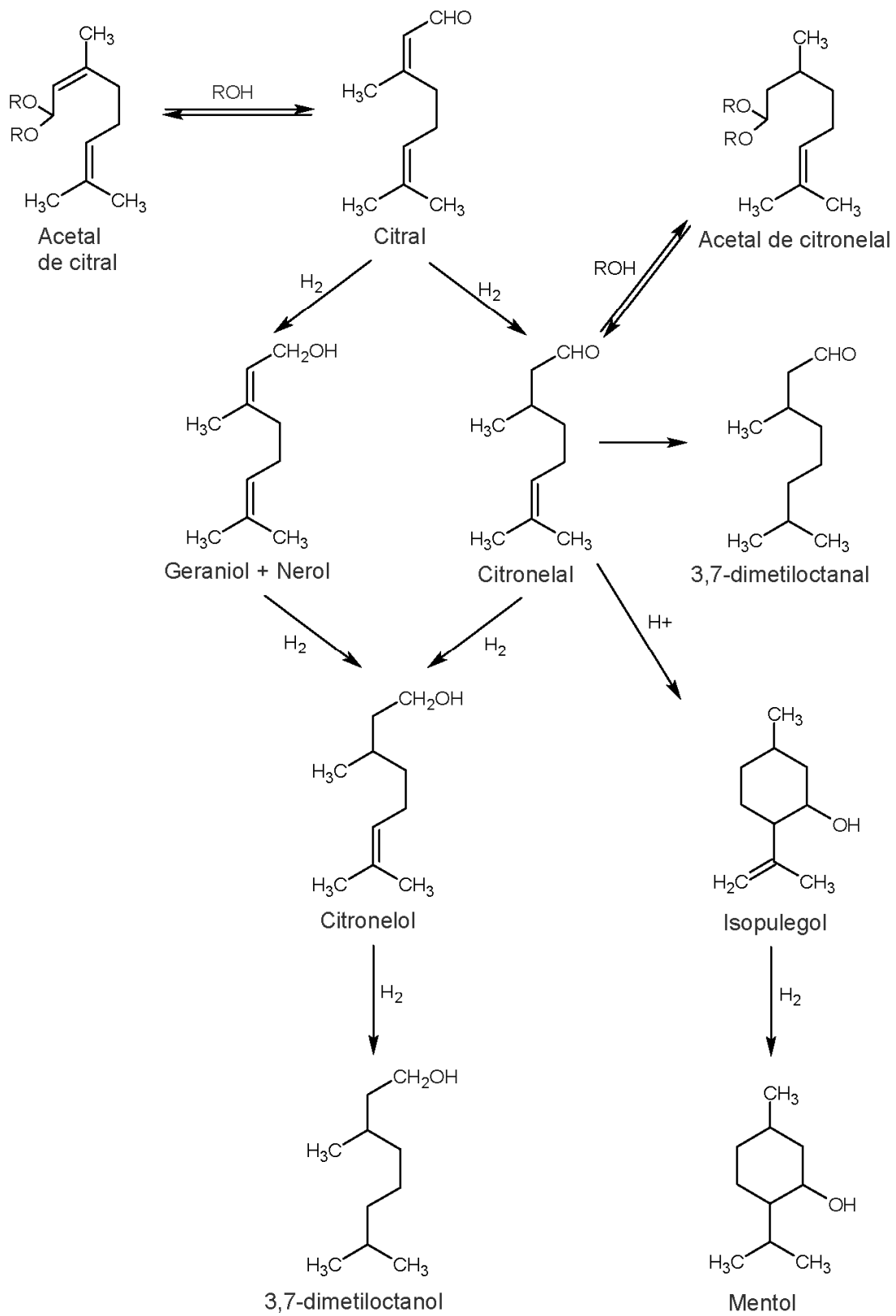


Figura 1

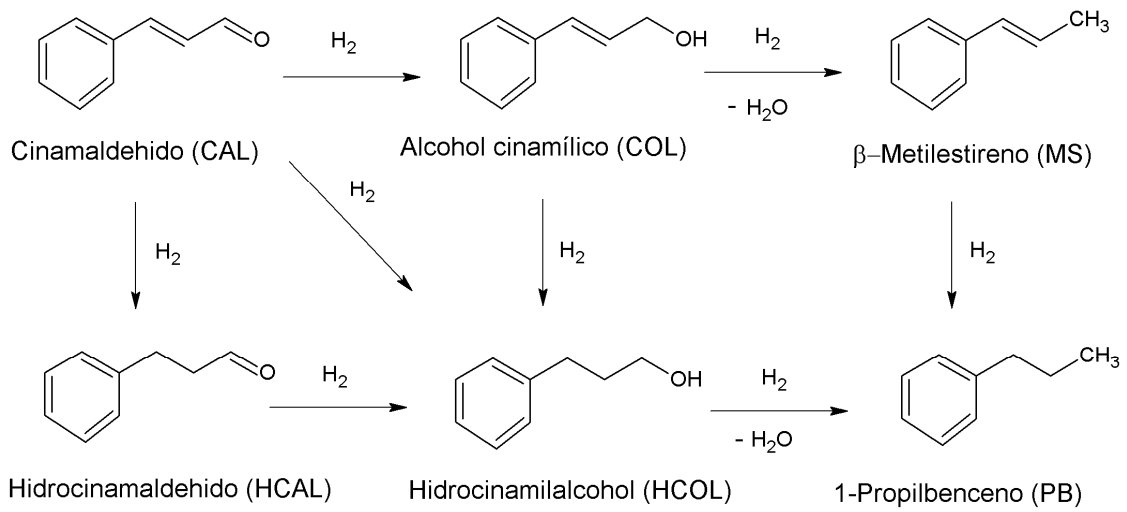


Figura 2

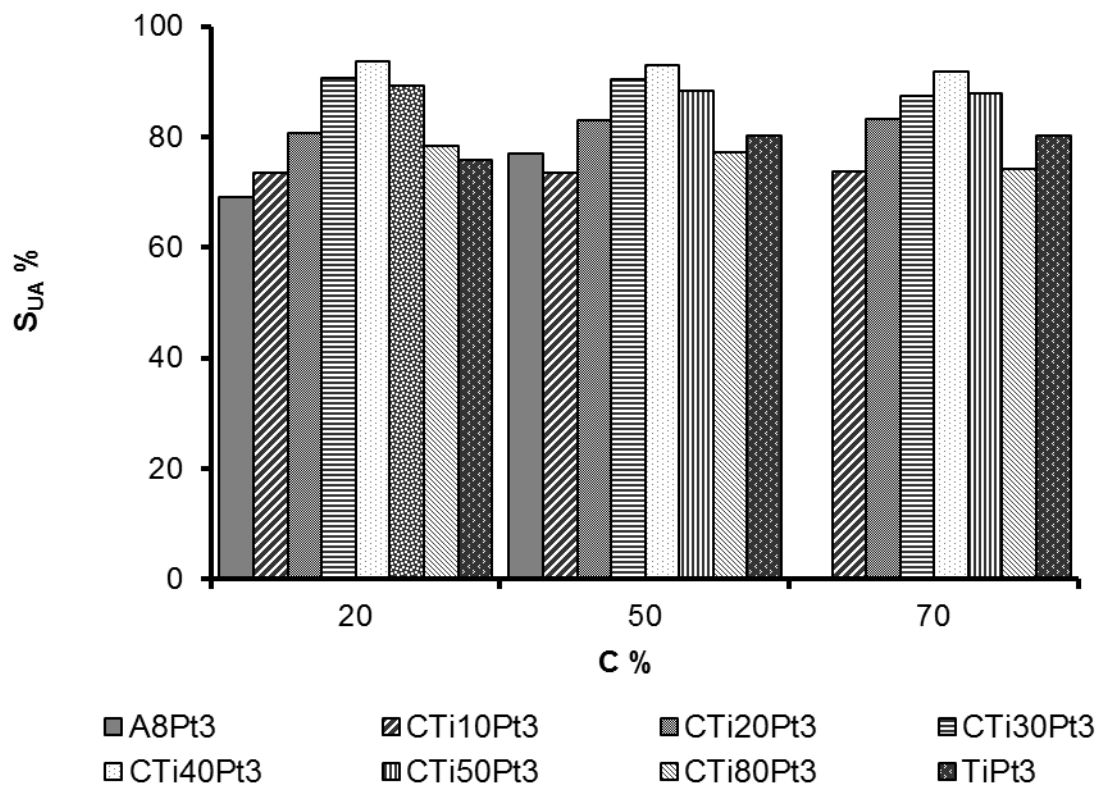


Figura 3

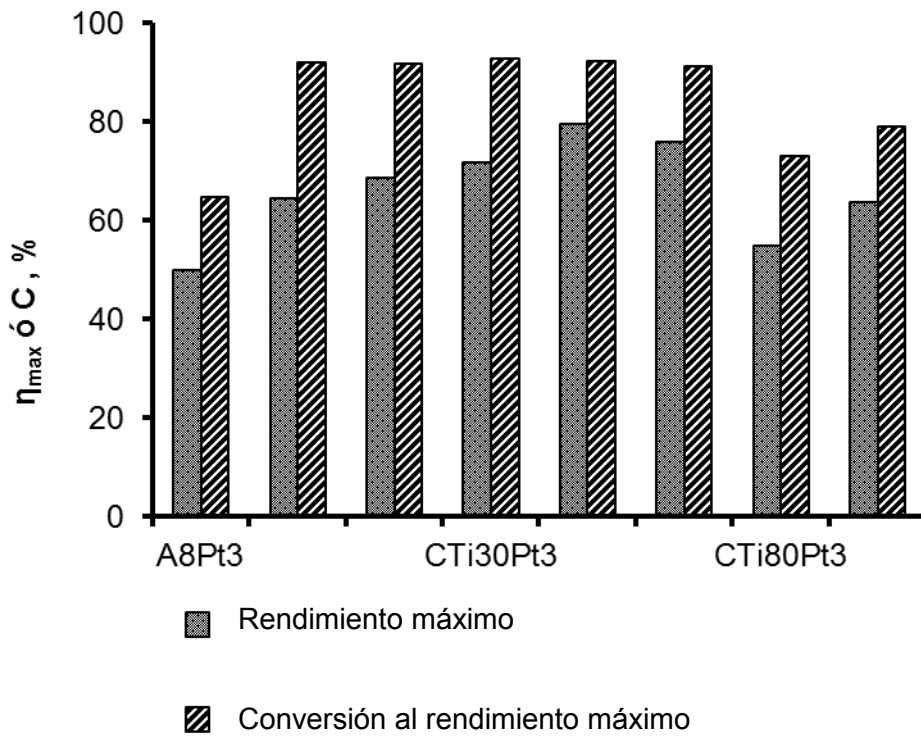


Figura 4

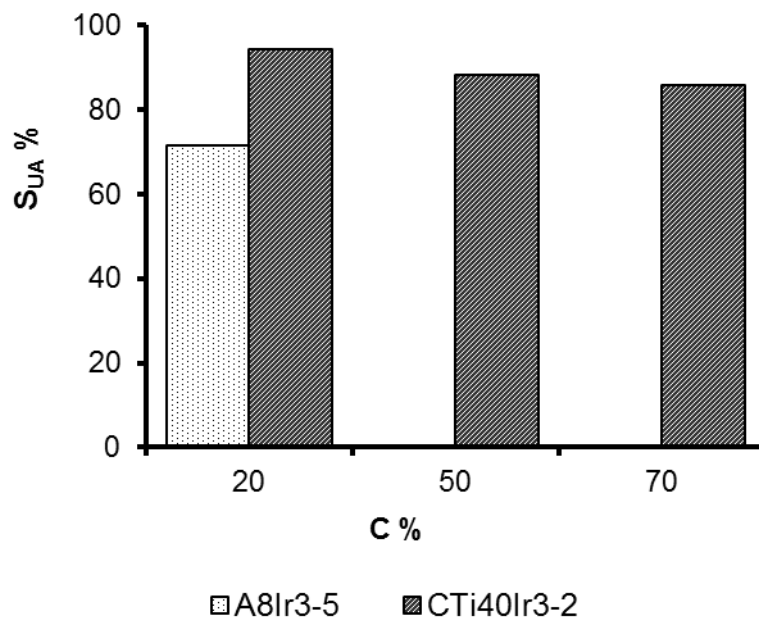


Figura 5

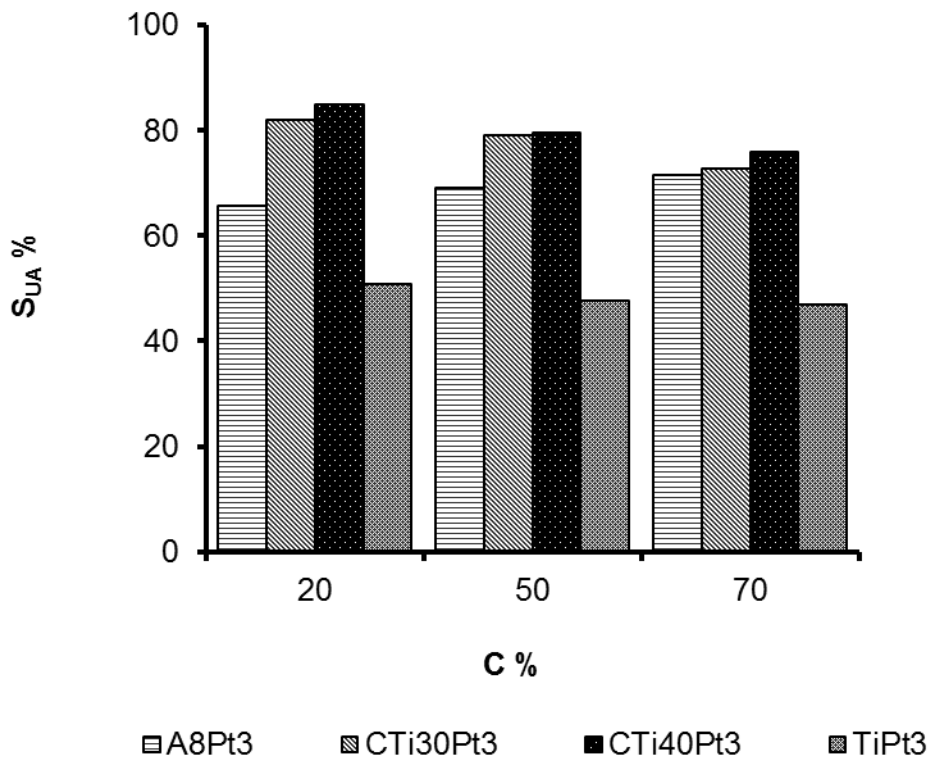


Figura 6

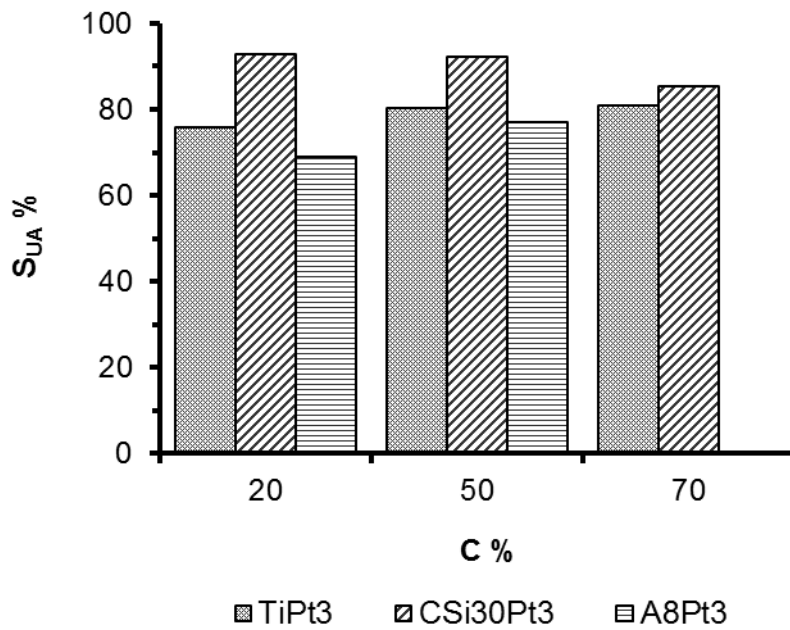


Figura 7



- ②¹ N.º solicitud: 201530570
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 28.04.2015
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TIAN,H. et al. "Convenient preparation of titanium-doped mesoporous carbón by a low temperatura solvothermal method". Materials Letters, 2014, Vol. 130, páginas 252-255. Ver Resumen; Apartados 1 y 2.	1,2,4,5,7-16
Y		6, 17-25
Y	MORENO-CASTILLA, C. et al. "Surface Characteristics of Titania/Carbon Composite Aerogels". Langmuir, 2002, Vol. 18, páginas 2295-2299. Ver Sección Experimental.	6
Y	BAILÓN-GARCÍA, E. et al. "Development of carbon xerogels as alternative Pt-supports for the selective hydrogenation of citral". Catalysis Communications, 2015, Vol. 58, páginas 64-69. Ver Resumen; Experimental.	17-25
A	GOMES, H. T. et al. "TiO2-carbon xerogel composites as supports in the preparation of Pt catalysts for selective hydrogenation". 2009. [recuperado el 25.09.2015] Recuperado de Internet: URL:https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1357/1/EuropacatIX-Salamanca-2009.pdf. Ver Experimental.	1-25
A	ES 2366848 A1 (UNIV GRANADA) 26.10.2011, reivindicaciones 1-16.	1-25

Categoría de los documentos citados

- X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

- O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 25.09.2015</p>	<p>Examinador N. Martín Laso</p>	<p>Página 1/5</p>
---	---	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/02 (2006.01)

B01J21/18 (2006.01)

B01J31/38 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, XPESP, BIOSIS, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.09.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3,6-8,11,12,17-25	SI
	Reivindicaciones 1,2,4,5,9,10,13-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3	SI
	Reivindicaciones 1,2,4-25	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	TIAN,H. et al. "Convenient preparation of titanium-doped mesoporous carbón by a low temperatura solvothermal method". Materials Letters, 2014, Vol. 130, páginas 252-255.	27.05.2014
D02	MORENO-CASTILLA, C. et al. "Surface Characteristics of Titania/Carbon Composite Aerogels". Langmuir, 2002, Vol. 18, páginas 2295-2299.	2002
D03	BAILÓN-GARCÍA, E. et al. "Development of carbon xerogels as alternative Pt-supports for the selective hydrogenation of citral". Catalysis Communications, 2015, Vol. 58, páginas 64-69.	15.09.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de xerogeles de carbón dopados con óxidos metálicos, al material obtenido por dicho procedimiento, a catalizadores que incluyen dicho material como soporte de un metal con actividad catalítica y a un procedimiento de hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados a alcoholes insaturados catalizado por dichos compuestos.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de carbón mesoporoso dopado con titanio que se lleva a cabo mediante la adición de un alcóxido de titanio (isopropóxido de titanio) y tetracloruro de titanio a una mezcla de un compuesto fenólico (resorcinol), un aldehído (formaldehído) y un surfactante, seguido de una etapa de gelificación de dicha mezcla, secado y calcinación del gel obtenido. La etapa de polimerización-gelificación se lleva a cabo en presencia de un alcohol y agua como medio disolvente. Dichos carbonos mesoporosos dopados pueden ser utilizados como fotocatalizadores (Resumen; Apartados 1 y 2).

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1, 2, 4, 5, 9, 10 y 13-16 carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 LP 11/1986).

En la relación a la invención definida en la reivindicación 6, esta se diferencia de la recogida en el documento D01 en que la preparación de la mezcla sometida a gelificación se realiza adicionando una solución acuosa del compuesto fenólico y el aldehído, sin surfactante, sobre una solución del alcóxido metálico en un disolvente. Aunque se puede reconocer novedad a la invención definida en dicha reivindicación, no así actividad inventiva, ya que es conocido en el estado de la técnica la preparación de geles de carbón dopados con metales utilizando el mismo sistema de disolventes y adicionando los reactivos de forma similar, ver por ejemplo documento D02 que divulga la preparación de un gel de C mediante adición del alcóxido metálico a la mezcla del compuesto fenólico y el aldehído en agua previo a la etapa de gelificación (Sección Experimental).

Por lo tanto, la invención definida en la reivindicación 6 carece de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en los documentos D01 y D02 (Art. 8.1 LP 11/1986).

Por otro lado, la invención definida en las reivindicaciones 17-25 de la solicitud se diferencian de lo divulgado en el documento D01 en que el xerogel de C dopado con óxidos metálicos se utiliza como soporte de metales con actividad catalítica para la obtención de catalizadores. Dado que ya es conocido en el estado de la técnica la utilización de xerogeles de carbón como soportes en catalizadores de Platino para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados a alcoholes insaturados (ver documento D03, Resumen, Experimental), se considera que un experto en la materia podría utilizar los geles de carbón divulgados en D01 como soportes en catalizadores como recoge el documento D03 con una razonable expectativa de éxito, dando como resultado la invención recogida en las reivindicaciones 17-25 de la solicitud.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 17-25 carece de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en los documentos D01 y D03 (Art. 8.1 LP 11/1986).

En relación a la invención definida en las reivindicaciones dependientes 7, 8, 11 y 12, se considera que no aportan características técnicas que en combinación con la reivindicación 1 de la que dependen le aporten actividad inventiva, ya que constituyen simples alternativas de reactivos de naturaleza semejante a los utilizados en el documento D01, cuya utilización entraría dentro de la práctica habitual del experto en la materia dentro del campo al que pertenece la invención.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 7, 8, 11 y 12 carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos, que solos ni en combinación, divulguen ni dirijan al experto en la materia hacia un método de preparación de xerogeles de carbón dopados con óxidos metálicos en las que el gel precursor se prepare a partir de la mezcla de una solución acuosa de un compuesto fenólico y un aldehído, el cual se añade sobre una solución de un surfactante en un disolvente orgánico y a la que se añade finalmente un alcóxido metálico, donde el sistema de disolventes utilizado y el orden de las etapas confiere al xerogel obtenido una elevada área superficial y una buena dispersión del metal en la fase de carbón.

Por lo tanto, la invención definida en la reivindicación 3 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).