

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 747**

21 Número de solicitud: 201830508

51 Int. Cl.:

**B01J 23/14** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

**B01J 23/20** (2006.01)

**C10G 3/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**25.05.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**25.11.2019**

Fecha de concesión:

**25.06.2020**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**02.07.2020**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

**C/ Serrano, nº 117**

**28006 Madrid (Madrid) ES y**

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DOMINE, Marcelo Eduardo;**

**FERNÁNDEZ-ARROYO NARANJO, Alberto y**

**LÓPEZ NIETO, José Manuel**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCESO CATALÍTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS AROMÁTICOS A PARTIR DE COMPUESTOS OXIGENADOS PRESENTES EN MEZCLAS ACUOSAS**

57 Resumen:

Proceso catalítico para la producción de hidrocarburos y compuestos aromáticos a partir de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas.

Proceso para la producción de mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos, para su uso como componentes de combustibles (preferentemente en el rango C5-C16), mediante la transformación catalítica de compuestos orgánicos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de tratamientos de biomasa, que puede comprender al menos las siguientes etapas: i) contacto de la mezcla acuosa conteniendo los compuestos orgánicos oxigenados derivados de biomasa con un catalizador que comprende al menos Sn y Nb, Sn y Ti, y combinaciones de Sn, Ti y Nb ii) hacer reaccionar la mezcla con el catalizador en un reactor catalítico a temperaturas entre 100 y 350°C y presiones de 1 a 80 bares en ausencia de hidrógeno; y iii) recuperar los productos obtenidos mediante un proceso de separación líquido/líquido de las fases acuosa y orgánica.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 732 747 B2

## DESCRIPCIÓN

### Proceso catalítico para la producción de hidrocarburos y compuestos aromáticos a partir de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas

5

#### CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención pertenece al campo de la síntesis y aplicación de catalizadores sólidos para la conversión de biomasa principalmente del tipo lignocelulósica y sus derivados en combustibles líquidos para transporte.

10

#### ESTADO DEL ARTE ANTERIOR A LA INVENCION

15 La biomasa, junto con el CO<sub>2</sub>, es una de las fuentes primarias y renovables de carbón. La valorización la biomasa (principalmente vegetal o de tipo lignocelulósica) y de sus derivados supone una alternativa sostenible frente a la utilización de fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos, permitiendo así disminuir los evidentes problemas de agotamiento de los recursos no renovables y las cuestiones medioambientales asociados a éstas [G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma. *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044]. En este sentido, en el nuevo concepto de bio-refinería y bio-economía, resulta imprescindible la coproducción de biocombustibles junto con otros productos químicos de interés. Así mismo, en las nuevas estrategias innovadoras para el tratamiento de biomasa de 2º generación (no competitiva con la alimentación), es también necesaria la valorización de las corrientes residuales y los efluentes acuosos que se obtienen durante los procesos de biorefinería [F. Cherubini y col., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 534].

20

25

En este contexto, y tras un tratamiento primario de la biomasa lignocelulósica (por ejemplo, mediante procesos de pirólisis, licuefacción e hidrólisis vía térmica o catalítica, así como procesos de fermentación), se pueden obtener fracciones acuosas que contienen mezclas de compuestos orgánicos oxigenados (i.e. ácidos, aldehídos, alcoholes, polioles, azúcares, furanos, fenoles, etc.) que no están siendo aprovechados en la actualidad [A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*,

30

(2007) 2411]. Así, mediante procesos de pirólisis térmica o catalítica, se pueden obtener mayoritariamente los llamados aceites de pirólisis o bio-líquidos. Estos bio-líquidos son mezclas complejas de más de 200 componentes, conteniendo distintas proporciones de agua y fundamentalmente compuestos orgánicos oxigenados (i.e. alcoholes, cetonas, ácidos, polialcoholes, furanos, fenoles, entre otros) de diferente tamaño molecular que se caracterizan por su elevado contenido en oxígeno y su gran reactividad. Los bio-líquidos poseen además una elevada acidez debida a la presencia de ácidos carboxílicos de cadena corta (C1-C4), lo que dificulta su almacenamiento y uso directo. Estas propiedades sumadas a su inestabilidad frente a la temperatura hacen que sea necesaria una etapa de mejora o “upgrading” previa a su almacenamiento y utilización. Debido a la complejidad que presentan estas mezclas, difíciles de tratar en su conjunto, una de las estrategias más utilizadas consiste en la separación de los diferentes componentes del bio-líquido para facilitar así su posterior tratamiento [documentos US 2014/0288338, US 2013/0079566, WO 2015/08110].

15

Tras un proceso de separación líquido-líquido mediante la adición de agua o de disolventes orgánicos al bio-líquido, se puede obtener, por un lado, una fase orgánica conteniendo diversos compuestos orgánicos de interés para su posterior uso como combustibles; y por otro lado fracciones acuosas y efluentes que contienen ácidos carboxílicos de cadena corta C1-C4 (principalmente ácido acético) junto con otros compuestos como aldehídos, cetonas o alcoholes y pequeñas cantidades de compuestos furánicos y/o compuestos más pesados, que no están siendo aprovechados en la actualidad y constituyen corrientes residuales en las bio-refinerías [M. Asadieraghi y col., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36 (2014) 286, E. E. Iojoiu y col., *Applied Catalysis A: Gen.* 323 (2007) 147].

20

25

Estos compuestos orgánicos oxigenados, en su mayoría de cadena corta (<C5) tienen poco valor en sí mismos, pero pueden ser transformados eficientemente para generar mezclas de hidrocarburos de cadena más larga y compuestos aromáticos que son de gran utilidad como precursores, componentes y/o aditivos en combustibles líquidos de automoción. Estos compuestos (hidrocarburos y aromáticos) se producen mediante la formación de enlaces carbono-carbono a través de reacciones de condensación, cetonización, alquilación con alcoholes, que ocurren de manera consecutiva [C.A. Gaertner et al. *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 71]. Además, dada la diversidad de

30

moléculas orgánicas presentes en el sistema, pueden ocurrir otras reacciones como descarboxilaciones, deshidrataciones o esterificaciones al tratar estas mezclas acuosas complejas.

5 Para ello, es preciso el desarrollo de nuevos catalizadores y procesos catalíticos que sean capaces de llevar a cabo las reacciones deseadas en el menor número de etapas posibles y con una elevada eficiencia. En este contexto, es de gran relevancia el estudio de catalizadores sólidos del tipo óxidos mixtos de Ce-Zr [A. Gangadharan y col., *Applied Catalysis A: Gen.* 385 (2010) 80–91], que permiten la conversión en fase  
10 gaseosa y altas temperaturas (>300 °C) de aldehídos de bajo peso molecular (por ejemplo, propanal) en presencia de ácidos carboxílicos y agua, principalmente mediante procesos de condensación aldólica y cetonización. La actividad de estos materiales se debe a sus propiedades multifuncionales poseyendo sitios activos aislados y bien distribuidos que pueden funcionar cooperativamente (por ejemplo,  
15 sitios ácido-base y redox). Sin embargo, la estabilidad del catalizador en las condiciones de reacción (presencia de agua y altas temperaturas) es un punto a mejorar en los nuevos materiales a desarrollar para este tipo de aplicaciones.

Más recientemente se han sintetizado mediante síntesis hidrotermal materiales  
20 basados en óxidos de Nb (A. Fernández-Arroyo y col., *Catalysis Science & Technology* 7 (2017) 5495-5499) y óxidos de mixtos de Nb-W (documento WO 2017162900) con estructuras pseudo-cristalinas (y ordenados en un solo eje cristalográfico) y propiedades ácidas mejoradas. Estos materiales han resultado ser catalizadores activos en reacciones de condensación consecutivas de compuestos oxigenados en  
25 agua, con rendimientos a productos de interés similares a los presentados por los catalizadores del tipo óxidos mixtos de Ce-Zr, demostrando también una cierta resistencia y estabilidad en las condiciones de reacción. Sin embargo, tanto la actividad catalítica como la estabilidad de los catalizadores trabajando a altas temperaturas y presiones en medio acuoso deben ser mejoradas para lograr  
30 desarrollar de manera eficiente este tipo de aplicaciones.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un proceso catalítico para la producción de mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos, que puede comprender, al menos, las siguientes etapas:

5

(a) poner en contacto una mezcla acuosa conteniendo compuestos orgánicos oxigenados derivados de tratamientos primarios de la biomasa con un catalizador, que puede contener en su composición al menos

- Sn y Nb, y combinaciones de Sn-Nb con otros metales de transición, tierras raras o lantánidos,

10

- Sn y Ti, y combinaciones de Sn-Ti con otros metales de transición, tierras raras o lantánidos,

- Sn, Nb y Ti, y combinaciones de Sn-Nb-Ti con otros metales de transición, tierras raras o lantánidos,

15

y que, en su forma calcinada, está conformado mayoritariamente (más de un 65% en peso) por la fase cristalina tipo rutilo del SnO<sub>2</sub>.

(b) hacer reaccionar la mezcla con el catalizador en un reactor catalítico a temperaturas entre 100 y 350°C y presiones de 1 a 80 bares en ausencia de hidrógeno;

20

(c) recuperar los productos obtenidos en la etapa (b) mediante un proceso de separación líquido/líquido de las fases acuosa y orgánica.

Según una realización particular, el procedimiento de la presente invención para la condensación catalítica de compuestos orgánicos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de la biomasa en mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos (preferentemente C5-C16), puede utilizar un catalizador que tiene la fórmula empírica:

25



en la que:

30

- M es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o lantánidos,

- a está comprendido de entre 0,05 y 10,0

- b y c están comprendidos de entre 0 y 10,0, con c+b distinto de cero (c+b ≠ 0)

- d está comprendido de entre 0 y 4,0 y

- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Nb, Ti y el elemento M.

5 Según esta realización, el catalizador debe cumplir con la condición de que el catalizador comprenda al menos Sn y Nb y/o Ti, y que, en su forma calcinada, se presenta como un óxido metálico mixto conformado mayoritariamente por la fase cristalina tipo rutilo del SnO<sub>2</sub> en la cual se incorporan al menos Nb y/o Ti.

10 Dicho catalizador puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones de compuestos de los distintos elementos, de soluciones de los mismos elementos puros, o de mezcla de los mismos, con las relaciones atómicas deseadas. Dichas soluciones son preferentemente soluciones acuosas.

15 Según otra realización particular de la presente invención, el catalizador se obtiene mediante un procedimiento que comprende al menos:

- a) una primera etapa, de mezclado de compuestos de los diferentes elementos, de elementos puros, o de mezcla de los mismos,
- b) una segunda etapa, de secado del sólido obtenido en la primera etapa y
- c) una tercera etapa, de calcinación del sólido seco obtenido en la segunda etapa.

20

La etapa de mezclado se puede realizar a partir de los compuestos de los distintos elementos, a partir los propios elementos puros en disolución, utilizando métodos de co-precipitación o bien por métodos hidrotermales.

25

Los elementos Sn, Nb, Ti y el metal M se pueden incorporar a la etapa de mezclado como elementos metálicos puros, como sales, como óxidos, como hidróxidos, como alcóxidos, o como mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros, sin ser estos ejemplos limitantes.

30

El Sn se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como óxido de estaño, acetato de estaño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, fluoruro de estaño, isopropóxido de estaño, oxalato de estaño o sulfato de estaño.

El Nb se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como pentóxido de niobio, oxalato de niobio, cloruro de niobio o Nb metal.

5 El Ti se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como dióxido de titanio, oxiclорuro de titanio, oxisulfato de titanio, nitrato de titanio, tetracloruro de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio o Ti metal.

10 La etapa de mezclado puede ir seguida de un periodo de permanencia estática en el reactor, o bien puede realizarse el mezclado con agitación. Tanto la permanencia estática como la agitación se pueden realizar en un reactor normal o bien en un autoclave.

15 La etapa de mezclado puede ser llevada a cabo en disolución o por tratamiento hidrotermal.

La etapa de secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío.

20 La etapa de calcinación del sólido seco se puede realizar en atmósfera de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas de los mismos, así como de aire o mezclas de aire con otros gases.

25 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h<sup>-1</sup>) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 400 y 600°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere que esté comprendido en un rango de entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere en un rango de entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado  
30 en atmósfera oxidante hasta una temperatura comprendida de entre 200 y 350°C, y más preferiblemente de entre 240 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente,

por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores  
conteniendo los distintos elementos o de los propios elementos puros en disolución.  
Como compuestos precursores conteniendo los elementos Sn, Nb, Ti y el elemento M  
se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las  
5 formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o  
haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol,  
acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La co-  
precipitación de los elementos en la disolución se realiza por cambio controlado de pH  
mediante la adición de un compuesto básico seleccionado de entre hidróxidos de  
10 metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua  
amoniacal, e hipocloritos de metales alcalinos, sin ser estos ejemplos limitantes. Una  
vez controlado el pH, la disolución se deja envejecer y posteriormente el sólido  
obtenido se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del  
material previa a su utilización en reacción.

15

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene empleando métodos  
hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente  
conteniendo Sn, Nb, Ti y el elemento M) en los que la temperatura y tiempo de síntesis  
pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se encuentra,  
20 preferiblemente, comprendida de entre 100 y 250°C y, más preferiblemente, de entre  
150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más  
preferiblemente de entre 24 y 200 horas.

25

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene mediante impregnación de los  
precursores conteniendo los elementos Nb, Ti y el metal M sobre un material SnO<sub>2</sub>  
presentando mayoritariamente la fase cristalina rutilo. Como compuestos precursores  
conteniendo los elementos Nb, Ti y el elemento M se pueden utilizar sales, óxidos,  
hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se  
usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se  
30 pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de  
los mismos, preferentemente agua. La impregnación de los elementos en el material  
SnO<sub>2</sub> puede realizarse por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente  
o volumen de poro, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez obtenido el sólido  
impregnado, éste se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la

activación del material previa a su utilización en reacción.

El catalizador descrito se puede usar para el procedimiento inventivo tal y como se obtiene una vez calcinado.

5

En una realización alternativa, el catalizador antes descrito puede ser soportado y/o diluido sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de  
10 impregnación, tales como volumen de poro, exceso de disolución, o, simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición  **$\text{Sn}_a\text{Nb}_b\text{Ti}_c\text{M}_d\text{O}_e$** ,  
15 en la que d es cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



en la que:

- a está comprendido de entre 0,05 y 10,0

- b y c están comprendidos de entre 0,0001 y 10,0, y

20

- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Nb y Ti.

Según esta realización, el catalizador debe cumplir con la condición de que el catalizador comprenda al menos Sn, Nb y Ti, y que, en su forma calcinada, se presenta como un óxido metálico mixto conformado mayoritariamente por la fase  
25 cristalina tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$  en la cual se incorporan al menos Nb y/o Ti.

Dicho catalizador puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones de compuestos de los distintos elementos, de soluciones de los mismos elementos puros, o de mezcla de los mismos, con las relaciones atómicas deseadas. Dichas  
30 soluciones son preferentemente soluciones acuosas.

Según otra realización particular de la presente invención, el catalizador se obtiene mediante un procedimiento que comprende al menos:

a) una primera etapa, de mezclado de compuestos de los diferentes elementos, de

elementos puros, o de mezcla de los mismos,

b) una segunda etapa, de secado del sólido obtenido en la primera etapa y

c) una tercera etapa, de calcinación del sólido seco obtenido en la segunda etapa.

5 La etapa de mezclado se puede realizar a partir de los compuestos de los distintos elementos, a partir los propios elementos puros en disolución, utilizando métodos de co-precipitación o bien por métodos hidrotermales.

10 Los elementos Sn, Nb y Ti se pueden incorporar a la etapa de mezclado como elementos metálicos puros, como sales, como óxidos, como hidróxidos, como alcóxidos, o como mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros, sin ser estos ejemplos limitantes.

15 El Sn se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como óxido de estaño, acetato de estaño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, fluoruro de estaño, isopropóxido de estaño, oxalato de estaño o sulfato de estaño.

20 El Nb se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como pentóxido de niobio, oxalato de niobio, cloruro de niobio o Nb metal.

25 El Ti se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como dióxido de titanio, oxiclорuro de titanio, oxisulfato de titanio, nitrato de titanio, tetracloruro de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio o Ti metal.

La etapa de mezclado puede ir seguida de un periodo de permanencia estática en el reactor, o bien puede realizarse el mezclado con agitación. Tanto la permanencia estática como la agitación se pueden realizar en un reactor normal o bien en un autoclave.

30 La etapa de mezclado puede ser llevada a cabo en disolución o por tratamiento hidrotermal.

La etapa de secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa,

evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío.

5 La etapa de calcinación del sólido seco se puede realizar en atmósfera de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas de los mismos, así como de aire o mezclas de aire con otros gases.

10 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h<sup>-1</sup>) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 400 y 600°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere que esté comprendido en un rango de entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere en un rango de entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado en atmósfera oxidante hasta una temperatura comprendida de entre 200 y 350°C, y 15 más preferiblemente de entre 240 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

20 Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente, por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores conteniendo los distintos elementos o de los propios elementos puros en disolución. Como compuestos precursores conteniendo los elementos Sn, Nb y Ti se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, 25 dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La co-precipitación de los elementos en la disolución se realiza por cambio controlado de pH mediante la adición de un compuesto básico seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, e hipocloritos de metales alcalinos, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez controlado 30 el pH, la disolución se deja envejecer y posteriormente el sólido obtenido se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene empleando métodos

hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo Sn, Nb y Ti) en los que la temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, comprendida de entre 100 y 250°C y, más preferiblemente, de entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más preferiblemente de entre 24 y 200 horas.

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene mediante impregnación de los precursores conteniendo los elementos Nb y Ti sobre un material SnO<sub>2</sub> presentando mayoritariamente la fase cristalina rutilo. Como compuestos precursores conteniendo los elementos Nb y Ti se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La impregnación de los elementos en el material SnO<sub>2</sub> puede realizarse por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o volumen de poro, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez obtenido el sólido impregnado, éste se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

El catalizador descrito se puede usar para el procedimiento inventivo tal y como se obtiene una vez calcinado.

En una realización alternativa, el catalizador antes descrito puede ser soportado y/o diluido sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación, tales como volumen de poro, exceso de disolución, o, simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición **Sn<sub>a</sub>Nb<sub>b</sub>Ti<sub>c</sub>M<sub>d</sub>O<sub>e</sub>**, en la que c es cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



en la que:

- M es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o lantánidos,
- a y b están comprendidos de entre 0,05 y 10,
- 5 - d está comprendido de entre 0 y 4,0 y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Nb y M.

De nuevo la fórmula anterior debe cumplir con la condición de que el catalizador comprenda al menos Sn y Nb y que, en su forma calcinada, se presenta como un  
10 óxido metálico mixto conformado mayoritariamente por la fase cristalina tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$  en la cual el Nb se incorpora en la estructura de la fase rutilo.

Dicho catalizador puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones de compuestos de los distintos elementos, de soluciones de los mismos elementos  
15 puros, o de mezcla de los mismos, con las relaciones atómicas deseadas. Dichas soluciones son preferentemente soluciones acuosas.

El catalizador descrito en esta realización se puede obtener mediante un procedimiento que comprende al menos:

- 20 a) una primera etapa, de mezclado de compuestos de los diferentes elementos, de elementos puros, o de mezcla de los mismos,
- b) una segunda etapa, de secado del sólido obtenido en la primera etapa y
- c) una tercera etapa, de calcinación del sólido seco obtenido en la segunda etapa.

25 La etapa de mezclado se puede realizar a partir de los compuestos de los distintos elementos, a partir los propios elementos puros en disolución, utilizando métodos de co-precipitación o bien por métodos hidrotermales.

Los elementos Sn, Nb y el metal M se pueden incorporar a la etapa de mezclado como  
30 elementos metálicos puros, como sales, como óxidos, como hidróxidos, como alcóxidos, o como mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros, sin ser estos ejemplos limitantes.

El Sn se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como óxido de estaño, acetato de estaño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, fluoruro de estaño, isopropóxido de estaño, oxalato de estaño o sulfato de estaño.

- 5 El Nb se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como pentóxido de niobio, oxalato de niobio, cloruro de niobio o Nb metal.

10 La etapa de mezclado puede ir seguida de un periodo de permanencia estática en el reactor, o bien puede realizarse el mezclado con agitación. Tanto la permanencia estática como la agitación se pueden realizar en un reactor normal o bien en un autoclave.

15 La etapa de mezclado puede ser llevada a cabo en disolución o por tratamiento hidrotermal.

La etapa de secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío.

20 La etapa de calcinación del sólido seco se puede realizar en atmósfera de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas de los mismos, así como de aire o mezclas de aire con otros gases.

25 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h<sup>-1</sup>) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 400 y 600°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere que esté comprendido en un rango de entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere en un rango de entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado  
30 en atmósfera oxidante hasta una temperatura comprendida de entre 200 y 350°C, y más preferiblemente de entre 240 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente,

por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores  
conteniendo los distintos elementos o de los propios elementos puros en disolución.  
Como compuestos precursores conteniendo los elementos Sn, Nb y el elemento M se  
pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las  
5 formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o  
haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol,  
acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La co-  
precipitación de los elementos en la disolución se realiza por cambio controlado de pH  
mediante la adición de un compuesto básico seleccionado de entre hidróxidos de  
10 metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua  
amoniacal, e hipocloritos de metales alcalinos, sin ser estos ejemplos limitantes. Una  
vez controlado el pH, la disolución se deja envejecer y posteriormente el sólido  
obtenido se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del  
material previa a su utilización en reacción.

15

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene empleando métodos  
hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente  
conteniendo Sn, Nb y el elemento M) en los que la temperatura y tiempo de síntesis  
pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se encuentra,  
20 preferiblemente, comprendida de entre 100 y 250°C y, más preferiblemente, de entre  
150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más  
preferiblemente de entre 24 y 200 horas.

25

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene mediante impregnación de los  
precursores conteniendo Nb y el metal M sobre un material SnO<sub>2</sub> presentando  
mayoritariamente la fase cristalina rutilo. Como compuestos precursores conteniendo  
Nb y el elemento M se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas  
de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos,  
nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol,  
30 iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua.  
La impregnación de los elementos en el material SnO<sub>2</sub> puede realizarse por  
impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o volumen de poro, sin ser  
estos ejemplos limitantes. Una vez obtenido el sólido impregnado, éste se lava, se  
seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su

utilización en reacción.

El catalizador descrito se puede usar para el procedimiento inventivo tal y como se obtiene una vez calcinado.

5

En una realización alternativa el catalizador antes descrito en esta invención puede ser soportado y/o diluido sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación, tales como volumen de poro, exceso de disolución, o, simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

10

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición  $\text{Sn}_a\text{Nb}_b\text{Ti}_c\text{M}_d\text{O}_e$ , en la que c y d son cero, presenta la siguiente fórmula empírica:

15



donde:

- a y b están comprendidos de entre 0,05 y 10,0, y

20

- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn y Nb.

De nuevo con la condición de que el catalizador comprenda al menos Sn y Nb y que, en su forma calcinada, se presenta como un óxido metálico mixto conformado mayoritariamente por la fase cristalina tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$  en la cual el Nb se incorpora en la estructura de la fase rutilo.

25

Dicho catalizador puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones de compuestos de los distintos elementos, de soluciones de los mismos elementos puros, o de mezcla de los mismos, con las relaciones atómicas deseadas. Dichas soluciones son preferentemente soluciones acuosas.

30

El catalizador se obtiene mediante un procedimiento que comprende al menos:

a) una primera etapa, de mezclado de compuestos de los diferentes elementos, de elementos puros, o de mezcla de los mismos,

- b) una segunda etapa, de secado del sólido obtenido en la primera etapa y
- c) una tercera etapa, de calcinación del sólido seco obtenido en la segunda etapa.

5 La etapa de mezclado se puede realizar a partir de los compuestos de los distintos elementos, a partir los propios elementos puros en disolución, utilizando métodos de co-precipitación o bien por métodos hidrotermales.

10 Los elementos Sn y Nb se pueden incorporar a la etapa de mezclado como elementos metálicos puros, como sales, como óxidos, como hidróxidos, como alcóxidos, o como mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros, sin ser estos ejemplos limitantes.

15 El Sn se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como óxido de estaño, acetato de estaño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, fluoruro de estaño, isopropóxido de estaño, oxalato de estaño o sulfato de estaño.

El Nb se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como pentóxido de niobio, oxalato de niobio, cloruro de niobio o Nb metal.

20 La etapa de mezclado puede ir seguida de un periodo de permanencia estática en el reactor, o bien puede realizarse el mezclado con agitación. Tanto la permanencia estática como la agitación se pueden realizar en un reactor normal o bien en un autoclave.

25 La etapa de mezclado puede ser llevada a cabo en disolución o por tratamiento hidrotermal.

La etapa de secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío.

30

La etapa de calcinación del sólido seco se puede realizar en atmósfera de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas de los mismos, así como de aire o mezclas de aire con otros gases.

Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h<sup>-1</sup>) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 400 y 600°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere que esté comprendido en un rango de entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere en un rango de entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado en atmósfera oxidante hasta una temperatura comprendida de entre 200 y 350°C, y más preferiblemente de entre 240 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente, por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores conteniendo los distintos elementos o de los propios elementos puros en disolución. Como compuestos precursores conteniendo los elementos Sn y Nb se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La co-precipitación de los elementos en la disolución se realiza por cambio controlado de pH mediante la adición de un compuesto básico seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, e hipocloritos de metales alcalinos, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez controlado el pH, la disolución se deja envejecer y posteriormente el sólido obtenido se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene empleando métodos hidrotermales (conteniendo al menos dos elementos en la síntesis, especialmente Sn y Nb) en los que la temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, comprendida de entre 100 y 250°C y, más preferiblemente, de entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más preferiblemente de entre 24 y 200 horas.

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene mediante impregnación de precursores conteniendo Nb sobre un material SnO<sub>2</sub> presentando mayoritariamente la fase cristalina rutilo. Como compuestos precursores conteniendo Nb se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La impregnación del Nb en el material SnO<sub>2</sub> puede realizarse por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o volumen de poro, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez obtenido el sólido impregnado, éste se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

El catalizador descrito se puede usar para el procedimiento inventivo tal y como se obtiene una vez calcinado.

Según una realización alternativa el catalizador antes descrito en esta invención puede ser soportado y/o diluido sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación, tales como volumen de poro, exceso de disolución, o, simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición **Sn<sub>a</sub>Nb<sub>b</sub>Ti<sub>c</sub>M<sub>d</sub>O<sub>e</sub>**, en la que b es cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



en la que:

- M es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o lantánidos,
- a y c están comprendidos de entre 0,05 y 10,
- d está comprendido de entre 0 y 4,0 y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Ti y M.

De nuevo la fórmula anterior debe cumplir con la condición de que el catalizador comprenda al menos Sn y Ti y que, en su forma calcinada, se presenta como un óxido metálico mixto conformado mayoritariamente por la fase cristalina tipo rutilo del SnO<sub>2</sub> en la cual el Ti se incorpora en la estructura de la fase rutilo.

Dicho catalizador puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones de compuestos de los distintos elementos, de soluciones de los mismos elementos puros, o de mezcla de los mismos, con las relaciones atómicas deseadas. Dichas soluciones son preferentemente soluciones acuosas.

El catalizador descrito en esta realización se puede obtener mediante un procedimiento que comprende al menos:

- a) una primera etapa, de mezclado de compuestos de los diferentes elementos, de elementos puros, o de mezcla de los mismos,
- b) una segunda etapa, de secado del sólido obtenido en la primera etapa y
- c) una tercera etapa, de calcinación del sólido seco obtenido en la segunda etapa.

La etapa de mezclado se puede realizar a partir de los compuestos de los distintos elementos, a partir los propios elementos puros en disolución, utilizando métodos de co-precipitación o bien por métodos hidrotermales.

Los elementos Sn, Ti y el metal M se pueden incorporar a la etapa de mezclado como elementos metálicos puros, como sales, como óxidos, como hidróxidos, como alcóxidos, o como mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros, sin ser estos ejemplos limitantes.

El Sn se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como óxido de estaño, acetato de estaño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, fluoruro de estaño, isopropóxido de estaño, oxalato de estaño o sulfato de estaño.

El Ti se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como dióxido de titanio, oxiclорuro de titanio, oxisulfato de titanio, nitrato de titanio, tetracloruro de

titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio o Ti metal.

5 La etapa de mezclado puede ir seguida de un periodo de permanencia estática en el reactor, o bien puede realizarse el mezclado con agitación. Tanto la permanencia estática como la agitación se pueden realizar en un reactor normal o bien en un autoclave.

10 La etapa de mezclado puede ser llevada a cabo en disolución o por tratamiento hidrotermal.

La etapa de secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío.

15 La etapa de calcinación del sólido seco se puede realizar en atmósfera de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas de los mismos, así como de aire o mezclas de aire con otros gases.

20 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h<sup>-1</sup>) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 400 y 600°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere que esté comprendido en un rango de entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere en un rango de entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado en atmósfera oxidante hasta una temperatura comprendida de entre 200 y 350°C, y más preferiblemente de entre 240 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

30 Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente, por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores conteniendo los distintos elementos o de los propios elementos puros en disolución. Como compuestos precursores conteniendo los elementos Sn, Ti y el elemento M se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o

haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La co-precipitación de los elementos en la disolución se realiza por cambio controlado de pH mediante la adición de un compuesto básico seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, e hipocloritos de metales alcalinos, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez controlado el pH, la disolución se deja envejecer y posteriormente el sólido obtenido se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

10

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo Sn, Ti y el elemento M) en los que la temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, comprendida de entre 100 y 250°C y, más preferiblemente, de entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más preferiblemente de entre 24 y 200 horas.

15

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene mediante impregnación de los precursores conteniendo Ti y el metal M sobre un material SnO<sub>2</sub> presentando mayoritariamente la fase cristalina rutilo. Como compuestos precursores conteniendo Ti y el elemento M se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La impregnación de los elementos en el material SnO<sub>2</sub> puede realizarse por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o volumen de poro, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez obtenido el sólido impregnado, éste se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

20

25

30

El catalizador descrito se puede usar para el procedimiento inventivo tal y como se obtiene una vez calcinado.

En una realización alternativa el catalizador antes descrito en esta invención puede ser soportado y/o diluido sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación, tales como volumen de poro, exceso de disolución, o, simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición  $\text{Sn}_a\text{Nb}_b\text{Ti}_c\text{M}_d\text{O}_e$ , en la que b y d son cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



donde:

- a y c están comprendidos de entre 0,05 y 10, y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn y Ti.

Con la condición de que el catalizador comprenda al menos Sn y Ti y que, en su forma calcinada, se presenta como un óxido metálico mixto conformado mayoritariamente por la fase cristalina tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$  en la cual el Ti se incorpora en la estructura de la fase rutilo.

Dicho catalizador puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones de compuestos de los distintos elementos, de soluciones de los mismos elementos puros, o de mezcla de ambos, con las relaciones atómicas deseadas. Dichas soluciones son preferentemente soluciones acuosas.

Según esta realización, el catalizador se puede obtener mediante un procedimiento que comprende al menos:

- a) una primera etapa, de mezclado de compuestos de los diferentes elementos, de elementos puros, o de mezcla de ambos,
- b) una segunda etapa, de secado del sólido obtenido en la primera etapa y
- c) una tercera etapa, de calcinación del sólido seco obtenido en la segunda etapa.

La etapa de mezclado se puede realizar a partir de los compuestos de los distintos

elementos, a partir los propios elementos puros en disolución, utilizando métodos de co-precipitación o bien por métodos hidrotermales.

5 Los elementos Sn y Ti se pueden incorporar a la etapa de mezclado como elementos metálicos puros, como sales, como óxidos, como hidróxidos, como alcóxidos, o como mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros, sin ser estos ejemplos limitantes.

10 El Sn se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como óxido de estaño, acetato de estaño, nitrato de estaño, cloruro de estaño, fluoruro de estaño, isopropóxido de estaño, oxalato de estaño o sulfato de estaño.

15 El Ti se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como dióxido de titanio, oxiclорuro de titanio, oxisulfato de titanio, nitrato de titanio, tetracloruro de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio o Ti metal.

20 La etapa de mezclado puede ir seguida de un periodo de permanencia estática en el reactor, o bien puede realizarse el mezclado con agitación. Tanto la permanencia estática como la agitación se pueden realizar en un reactor normal o bien en un autoclave.

La etapa de mezclado puede ser llevada a cabo en disolución o por tratamiento hidrotermal.

25 La etapa de secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío.

30 La etapa de calcinación del sólido seco se puede realizar en atmósfera de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas de los mismos, así como de aire o mezclas de aire con otros gases.

Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h<sup>-1</sup>) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más

preferiblemente de entre 400 y 600°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere que esté comprendido en un rango de entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere en un rango de entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado en atmósfera oxidante hasta una temperatura comprendida de entre 200 y 350°C, y más preferiblemente de entre 240 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente, por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores conteniendo los distintos elementos o de los propios elementos puros en disolución. Como compuestos precursores conteniendo los elementos Sn y Ti se pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La co-precipitación de los elementos en la disolución se realiza por cambio controlado de pH mediante la adición de un compuesto básico seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, e hipocloritos de metales alcalinos, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez controlado el pH, la disolución se deja envejecer y posteriormente el sólido obtenido se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene empleando métodos hidrotermales (conteniendo al menos dos elementos en la síntesis, especialmente Sn y Ti) en los que la temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, comprendida de entre 100 y 250°C y, más preferiblemente, de entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más preferiblemente de entre 24 y 200 horas.

En una realización alternativa, el catalizador se obtiene mediante impregnación de precursores de Ti sobre un material SnO<sub>2</sub> presentando mayoritariamente la fase

5 cristalina rutilo. Como compuestos precursores conteniendo Ti e pueden utilizar sales, óxidos, hidróxidos, alcóxidos o mezclas de dos o más de las formas citadas. Como sales se usan preferentemente sulfatos, nitratos, oxalatos o haluros. Como disolventes se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano, o mezclas de los mismos, preferentemente agua. La impregnación de los elementos en el material SnO<sub>2</sub> puede realizarse por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o volumen de poro, sin ser estos ejemplos limitantes. Una vez obtenido el sólido impregnado, éste se lava, se seca y se somete un proceso de calcinación para la activación del material previa a su utilización en reacción.

10

El catalizador descrito según esta realización se puede usar para el procedimiento inventivo tal y como se obtiene una vez calcinado.

15

En una realización alternativa el catalizador antes descrito en esta invención puede ser soportado y/o diluido sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación, tales como volumen de poro, exceso de disolución, o, simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

20

El procedimiento de la presente invención presenta las siguientes ventajas con respecto al estado de la materia:

25

- los catalizadores que comprenden Sn y Nb, Sn y Ti, y combinaciones de Sn-Nb o Sn-Ti con otros elementos, en el que al menos Sn y Nb o Sn y Ti están presentes en forma de un óxido mixto, proporcionan rendimientos a hidrocarburos C5-C8 mayores que los reportados con catalizadores basados en Ce-Zr, con rendimientos totales (≈20%) comparables a los observados para estos materiales de Ce-Zr;

30

- son más estables y resistentes en condiciones de reacción que otros materiales catalíticos reportados;

- requieren de una menor temperatura para realizar el procedimiento cuando se los

compara con datos reportados en literatura para otros materiales catalíticos.

5 Según la presente invención, el metal M puede estar seleccionado de entre el grupo de los metales de transición, preferentemente V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ta, Ti, Re y combinaciones de los mismos; así como tierras raras y lantánidos, preferentemente La.

Según una realización particular, el metal M está seleccionado de entre V, Mn, Cu, Zn, La y combinaciones de los mismos.

10 Según el procedimiento de la presente invención, al final del mismo se pueden obtener mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos de entre 5 y 16 átomos de C.

15 Según una realización particular, el producto obtenido puede estar seleccionado de entre hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados, cíclicos de entre 5 y 16 átomos de C, pudiendo además contener de entre 0 y 4 átomos de O, y más preferentemente de entre 0 y 2 átomos de O.

20 Según otra realización particular, el producto obtenido puede estar seleccionado de entre compuestos aromáticos de entre 5 y 16 átomos de C, pudiendo además contener de entre 0 y 4 átomos de O.

25 En el procedimiento de la presente invención, la mezcla acuosa derivada de la biomasa que se introduce en el primer paso puede contener compuestos orgánicos oxigenados que poseen de entre 1 y 12 átomos de carbono, preferentemente de entre 1 y 9 átomos de carbono, y además, pueden poseer de entre 1 y 9 átomos de oxígeno, preferentemente de entre 1 y 6 átomos de oxígeno.

30 Según la presente invención, la concentración total de los compuestos orgánicos oxigenados presentes en la mezcla acuosa derivada de la biomasa se encuentran preferentemente en un rango comprendido de entre 0,5 y 99,5% en peso, y más preferentemente de entre 1,0 y 70,0% en peso.

En el procedimiento descrito según la presente invención, el contacto entre la mezcla acuosa y el catalizador, se realiza en un reactor seleccionado preferentemente de

entre un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado, un reactor continuo de lecho fijo y un reactor continuo de lecho fluidizado.

5 Según una realización particular el reactor es un reactor discontinuo y la reacción se lleva a cabo en fase líquida a una presión preferentemente seleccionada de entre 1 a 80 bares, y más preferentemente a una presión de entre 1 y 50 bares. Además, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 100 °C y 350 °C, preferentemente de entre 140 °C y 280 °C. El tiempo de contacto entre la mezcla acuosa conteniendo los compuestos orgánicos oxigenados derivados de la biomasa y el catalizador puede oscilar de entre 2 minutos y 200 horas, preferentemente de entre 1 hora y 100 horas. Según esta realización particular, la relación en peso entre la mezcla acuosa conteniendo los compuestos oxigenados derivados de la biomasa y el catalizador se puede encontrar preferentemente de entre 1 y 200, y más preferentemente de entre 2,5 y 100.

15 Según otra realización particular, el reactor que se utiliza en el procedimiento de la presente invención puede ser un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado. En este caso, la temperatura de reacción está comprendida preferentemente en un rango comprendido de entre 100 °C y 350 °C y más preferentemente de entre 150 °C y 300 °C; el tiempo de contacto (W/F) está comprendido de entre 0,001 y 200 s; y la presión de trabajo de entre 1 y 100 bares y más preferentemente de entre 1 y 60 bares.

25 Según el procedimiento descrito anteriormente, el contacto entre la fracción acuosa conteniendo los compuestos orgánicos oxigenados y el catalizador se puede llevar a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, argón, atmósfera de aire, aire enriquecido con nitrógeno, aire enriquecido con argón, o combinaciones de los mismos.

30 Según una realización particular, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de nitrógeno.

Según otra realización particular, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de aire o aire enriquecido con nitrógeno.

Como ya se ha comentado, la presente invención describe el uso del catalizador obtenido como se ha descrito anteriormente para obtener mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos, preferentemente de entre 5 y 16 átomos de C (C5-C16) de utilidad en combustibles líquidos, a partir de la transformación catalítica de compuestos orgánicos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de la biomasa.

Las fracciones acuosas derivadas de la biomasa conteniendo distintos compuestos orgánicos oxigenados a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán ser seleccionadas de entre fracciones acuosas obtenidas por separación líquido-líquido de los bio-líquidos producidos por pirólisis térmica y/o catalítica de biomasa, fracciones acuosas obtenidas por hidrólisis química y/o enzimática de biomasa, fracciones acuosas obtenidas por licuefacción en condiciones sub- o super-críticas de biomasa, y fracciones acuosas obtenidas de la fermentación de biomasa para la producción selectiva de etanol, butanol, ácido succínico, y ácido láctico, sin ser estos ejemplos limitantes.

Las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados poseyendo de entre 1 y 12 átomos de Carbono, preferentemente de entre 1 y 9 átomos de Carbono.

Además, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados poseyendo de entre 1 y 9 átomos de Oxígeno, preferentemente de entre 1 y 6 átomos de O.

Las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados en concentraciones comprendidas en un rango de entre 0,5 y 99,5% en peso respecto a la cantidad de agua, preferentemente de entre 1,0 y 70,0% en peso respecto a la cantidad de agua.

Según una realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser

tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados, entre ellos alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos y di-ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, dioles, trioles y polialcoholes en general, azúcares, derivados furánicos, y derivados fenólicos, sin ser estos ejemplos limitantes.

5

Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados del tipo alcoholes, entre ellos metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, iso-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, y furfuril alcohol, sin ser estos ejemplos limitantes.

10

Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos oxigenados del tipo aldehídos, entre ellos formaldehído, acetaldehído, propanal, butanal, 2-butenal, pentanal, 2-pentenal, 3-pentenal, hexanal, 2-hexenal, 3-hexenal, 2-metil-2-pentenal, 2-metil-3-pentenal, 3-metil-2-pentenal, furfural, y 5-hidroximetil-furfural, sin ser estos ejemplos limitantes.

15

Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados del tipo cetónicos, entre ellos acetona, 2-butanona, 2-pentanona, penten-2-ona, 3-pentanona, penten-3-ona, 2-hexanona, hexen-2-ona, 3-hexanona, hexen-3-ona, iso-forona, vainillina, aceto-vainillina, siringona, y aceto-siringona, sin ser estos ejemplos limitantes.

20

Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados del tipo ácidos y di-ácidos, entre ellos ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido levulínico, ácido tartrónico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glucónico, y ácido glucárico, sin ser estos ejemplos limitantes.

25

30

Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados del tipo ésteres, entre ellos acetato de metilo,

acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de butilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, y butirato de butilo, sin ser estos ejemplos limitantes.

5 Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados del tipo éteres, entre ellos di-metil éter, di-etil éter, di-propil éter, di-iso-propil éter, di-butil éter, di-sec-butil éter, metil-etil éter, metil-propil éter, metil-iso-propil éter, metil-butil éter, metil-sec-butil éter, etil-propil éter, etil-iso-  
10 propil éter, etil-butil éter, etil-sec-butil éter, propil-butil éter, y propil-sec-butil éter, sin ser estos ejemplos limitantes.

Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos  
15 compuestos orgánicos oxigenados del tipo dioles, entre ellos etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,3-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,3-hexano-diol, 2,4-hexanodiol; trioles, entre ellos glicerol, 1,2,3-  
20 butanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,3-pentanotriol, 1,2,4-pentanotriol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,4-hexanotriol, 1,2,5-hexanotriol, 1,2,6-hexanotriol, 2,3,4-hexanotriol, 2,3,5-hexanotriol, 2,3,6-hexanotriol, 1,3,6-hexanotriol, 1,4,6-hexanotriol; y polialcoholes, entre ellos, mono-azúcares del tipo glucosa, fructosa, y arabinosa, sin ser estos ejemplos limitantes.

25 Según otra realización particular, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos orgánicos oxigenados del tipo derivados furánicos, entre ellos furano, 2-metil-furano, 5-metil-furano, 2,5-dimetil-furano, 2-etil-furano, 5-etil-furano, 2,5-dietil-  
30 furano, benzofurano, metil-benzofurano, etil-benzofurano, sin ser estos ejemplos limitantes.

Las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos oxigenados del tipo derivados fenólicos, entre ellos fenol, bencil alcohol, acetol, o-cresol, m-cresol, p-

cresol, guaiacol, vainillin alcohol, siringol, y aceto-siringol, sin ser estos ejemplos limitantes.

5 Las mezclas de compuestos orgánicos de entre 5 y 16 átomos de C (C5-C16) obtenidas como producto de la transformación de los compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de biomasa, podrán contener compuestos de tipo hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados, cíclicos de entre 5 y 16 átomos de C, pudiendo contener también de entre 0 y 4 átomos de O, preferentemente de entre 0 y 2 átomos de O.

10

Las mezclas de compuestos orgánicos de entre 5 y 16 átomos de C (C5-C16) obtenidas como producto de la transformación de los compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de biomasa, podrán contener compuestos de tipo aromáticos de entre 5 y 16 átomos de C, pudiendo contener también de entre 0 y 4 átomos de O, preferentemente de entre 0 y 2 átomos de O. Estos compuestos aromáticos podrán poseer uno, dos, o más sustituyentes en el anillo, pudiendo estos sustituyentes ser del tipo alquílico lineal, ramificado y/o cíclico, alcóxido lineal, ramificado y/o cíclico, acetilo, tetrahidrofuránico, furánico, y aromático, sin ser estos ejemplos limitantes.

20

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que comúnmente es entendido por un experto habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Pueden usarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en el presente documento en la práctica de la presente invención. Durante toda la descripción y reivindicaciones, la palabra “comprende” y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos, gráficas, se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

30

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS GRÁFICAS**

**Fig. 1.** Muestra difractogramas de rayos X de catalizadores basados en óxidos de Sn [SnO<sub>2</sub>], Nb [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] y Ti [TiO<sub>2</sub>-Anatasa] y [TiO<sub>2</sub>-Rutilo] comerciales.

5

**Fig. 2.** Muestra difractogramas de rayos X de catalizadores basados en óxidos de Sn (a) [SnO<sub>2</sub>], Nb (b) [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] y Ti (c) [TiO<sub>2</sub>] preparados por co-precipitación descritos en los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente.

10

**Fig. 3.** Muestra difractogramas de rayos X de catalizadores basados en óxidos de estaño y niobio [Sn-Nb-O] descritos en los ejemplos 4 a 7.

**Fig. 4.** Muestra difractogramas de rayos X de catalizadores basados en óxidos de estaño y titanio [Sn-Ti-O] descritos en los ejemplos 8 a 11.

15

**Fig. 5.** Muestra difractogramas de rayos X de catalizadores basados en óxidos de estaño, titanios y niobio [Sn-Nb-Ti-O] descritos en los ejemplos 12 a 15.

**Fig. 6.** Muestra el difractograma de rayos X de un catalizador basado en Ce-Zr-O (Ejemplo 16).

20

**Fig. 7.** Muestra difractogramas de rayos X de catalizadores basados en Nb y Ti soportados por impregnación sobre óxido de estaño [Nb/SnO<sub>2</sub> y Ti/SnO<sub>2</sub>] descritos en los ejemplos 17 y 18, respectivamente.

25

**Fig. 8.** Muestra un esquema con las estructuras químicas de reactivos y principales productos de reacción, junto con las reacciones que tienen lugar durante el proceso.

**Fig. 9.** Muestra un comparativo de la estabilidad y el mantenimiento de la actividad catalítica con los re-usos de los catalizadores Sn-Nb-O (Ejemplo 5), Sn-Ti-O (Ejemplo 10) y Ce-Zr-O (Ejemplo 16).

30

**EJEMPLOS**

A continuación, los inventores ilustrarán la invención por medio de distintos ensayos que demuestran la preparación de los catalizadores y su aplicación en el procedimiento de la invención.

**Ejemplo 1. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxido de estaño [SnO<sub>2</sub>]**

En 200,0 ml de agua se añaden 14,72 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 2a.

**Ejemplo 2. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxido de niobio [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]**

En 200,0 ml de agua se añaden 12,73 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 2b.

**Ejemplo 3. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxido de titanio [TiO<sub>2</sub>]**

En 200,0 ml de agua se añaden 8,48 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de

titanio con ácido clorhídrico, que se mantienen en agitación hasta su completa homogeneización. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 2c.

10 **Ejemplo 4. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y niobio con una relación molar  $\text{Sn/Nb} = 0,77$  [Sn-Nb-O (0,77)]**

En 200,0 ml de agua se añaden 9,82 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 4,24 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 3a.

25 **Ejemplo 5. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y niobio con una relación molar  $\text{Sn/Nb} = 0,58$  [Sn-Nb-O (0,58)]**

En 200,0 ml de agua se añaden 7,01 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 6,06 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este

catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 3b.

5 **Ejemplo 6. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y niobio con una relación molar Sn/Nb = 0,43 [Sn-Nb-O (0,43)]**

10 En 200,0 ml de agua se añaden 4,91 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 8,48 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 3c.

20 **Ejemplo 7. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y niobio con una relación molar Sn/Nb = 0,29 [Sn-Nb-O (0,29)]**

25 En 200,0 ml de agua se añaden 3,51 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 12,12 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 3d.

30 **Ejemplo 8. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y titanio con una relación molar Sn/Ti = 0,74 [Sn-Ti-O (0,74)]**

En 200,0 ml de agua se añaden 14,02 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 2,02 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo  
5 gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un  
10 difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 4a.

**Ejemplo 9. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y titanio con una relación molar Sn/Ti = 0,64 [Sn-Ti-O (0,64)]**

15 En 200,0 ml de agua se añaden 9,82 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 2,84 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante  
20 se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 4b.

25 **Ejemplo 10. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y titanio con una relación molar Sn/Ti = 0,33 [Sn-Ti-O (0,33)]**

30 En 200,0 ml de agua se añaden 4,91 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 5,68 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura

ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 4c.

5

**Ejemplo 11. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño y titanio con una relación molar Sn/Ti = 0,18 [Sn-Ti-O (0,18)]**

10 En 200,0 ml de agua se añaden 3,51 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado y 8,08 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 4d.

20 **Ejemplo 12. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño, niobio y titanio con una relación molar Sn/(Ti+Nb) = 0,60 [Sn-Nb-Ti-O (0,60)]**

25 En 200,0 ml de agua se añaden 9,35 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado, 1,33 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico y 5,05 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 5a.

30

**Ejemplo 13. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño, niobio y titanio con una relación molar  $\text{Sn}/(\text{Ti}+\text{Nb}) = 0,35$  [Sn-Nb-Ti-O (0,35)]**

5 En 200,0 ml de agua se añaden 5,84 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado, 3,37 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico y 5,05 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja  
10 envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 5b.

15

**Ejemplo 14. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño, niobio y titanio con una relación molar  $\text{Sn}/(\text{Ti}+\text{Nb}) = 0,29$  [Sn-Nb-Ti-O (0,29)]**

20 En 200,0 ml de agua se añaden 4,67 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado, 2,70 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico y 8,08 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un  $\text{pH}=9$ . El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja  
25 envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 5c.

30

**Ejemplo 15. Preparación de un catalizador por método de co-precipitación, basado en óxidos de estaño, niobio y titanio con una relación molar  $\text{Sn}/(\text{Ti}+\text{Nb}) = 0,16$  [Sn-Nb-Ti-O (0,16)]**

En 200,0 ml de agua se añaden 2,34 g de cloruro de estaño (IV) pentahidratado, 5,40 ml de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con ácido clorhídrico y 5,05 g de oxalato de niobio, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se va añadiendo gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=9. El gel resultante se transfiere a un recipiente donde se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 5d.

**Ejemplo 16. Preparación de un catalizador basado en óxidos mixtos de Ce y Zr [Ce-Zr-O] por el método de co-precipitación**

Este catalizador se sintetizó para ilustrar catalizadores del tipo óxidos mixtos de Ce-Zr comúnmente utilizados en literatura para este tipo de reacciones de condensación [A. Gangadharan y col., *Appl. Catal. A: Gral.*, 385 (2010) 80]. Se sintetizaron diversos catalizadores con diferentes relaciones Ce-Zr, y el catalizador que proporcionó los mejores resultados, en términos de rendimiento a orgánicos y conversión se seleccionó para ser comparado con los catalizadores de la presente invención.

El catalizador se preparó por el método de síntesis por co-precipitación del óxido mixto Ce-Zr adaptando el procedimiento publicado por Serrano-Ruiz y col. [*J. Catal.*, 241 (2006) 45-55]. Para sintetizar el catalizador Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, se prepara una disolución acuosa de las sales de ambos metales en proporción equimolar. En 150 ml de agua se añaden 11,76 g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y 6,70 g de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, que se mantienen en agitación hasta su completa disolución. A continuación, se añade gota a gota una disolución al 28% de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un pH=10. Posteriormente, la disolución se trasvasa a un balón donde se deja envejecer bajo agitación y a temperatura ambiente durante 65 h. Tras una etapa de lavado y filtrado, el sólido se seca a 100°C durante toda la noche. Por último, el sólido obtenido se calienta a 450°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Las cantidades de Ce y Zr medidas por ICP coinciden con la fórmula Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, y el difractograma de rayos X obtenido para esta muestra indica la presencia de óxidos mixtos de Ce y Zr (Fig. 6)

**Ejemplo 17. Preparación de un catalizador basado en óxidos mixtos de estaño y niobio [Nb-SnO<sub>2</sub> impreg.] empleando un método de impregnación**

5 Se sintetizó un catalizador de tipo óxido mixto con una relación Sn-Nb similar a la empleada para el catalizador del ejemplo 4, para poder ser comparado en cuanto a la actividad catalítica con los catalizadores de la presente invención.

10 El catalizador se preparó por el método de síntesis de impregnación a volumen de poro. Para sintetizar el catalizador Nb-SnO<sub>2</sub>, se prepara una disolución acuosa que contiene 1,86g de oxalato de niobio en un volumen de agua previamente calculado para impregnar sobre 1,5 g de SnO<sub>2</sub> comercial. La disolución se va añadiendo gota a gota sobre dicho soporte hasta que se obtiene un gel homogéneo. Tras una etapa de secado a una temperatura de 100°C, el sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2  
15 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 7a.

**Ejemplo 18. Preparación de un catalizador basado en óxidos mixtos de Sn y Ti [Ti-SnO<sub>2</sub> impreg.] empleando un método de impregnación**

20 Se sintetizó un catalizador de tipo óxido mixto con una relación Sn-Ti similar a la empleada para el catalizador del ejemplo 8, para poder ser comparado en cuanto a la actividad catalítica con los catalizadores de la presente invención.

25 El catalizador se preparó por el método de síntesis de impregnación a volumen de poro. Para sintetizar el catalizador Ti-SnO<sub>2</sub>, se prepara una disolución acuosa que contiene 0,7 ml de una disolución acuosa de oxicloruro de titanio con ácido clorhídrico en un volumen de agua previamente calculado para impregnar sobre 1,5 g de SnO<sub>2</sub> comercial. La disolución se va añadiendo gota a gota sobre dicho soporte hasta que se obtiene un gel homogéneo. Tras una etapa de secado a una temperatura de 100°C, el  
30 sólido obtenido se calienta a 600°C durante 2 h en corriente de aire para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 7b.

**Ejemplo 19. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de Sn-Nb de los Ejemplos 1, 2, 4, 5, 6 y 7.**

Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase líquida utilizando reactores de tipo autoclave de acero inoxidable de 12 ml con un interior reforzado revestido de PEEK (poliéter-etil-cetona) y equipados con agitador magnético, medidor de presión y válvula de entrada/salida de gases y de muestras líquidas. Los reactores se encuentran situados sobre un soporte individual de camisa de acero con control de temperatura en lazo cerrado.

5

La alimentación inicial consiste en una mezcla acuosa modelo conteniendo compuestos oxigenados simulando las corrientes acuosas residuales que se obtienen tras un proceso de separación de fases, posterior a la pirolisis de la biomasa. La composición de la mezcla acuosa modelo se detalla a continuación (Tabla 1):

10

Componente	Contenido (% en peso)
Agua	30
Propionaldehído	25
Hidroxi-acetona	5
Ácido acético	30
Etanol	10

**Tabla 1.** Composición de la mezcla acuosa modelo utilizada como alimentación inicial en el reactor de tipo autoclave.

15

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 1, 2, 4-7 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 µl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases

20

25

Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

La cuantificación de los productos se lleva a cabo a partir de los factores de respuesta calculados mediante patrón interno (disolución de 2% en peso de clorobenceno en metanol) y los compuestos orgánicos obtenidos de más de 5 átomos de carbono se clasifican y cuantifican en rangos o intervalos de compuestos, cuyos factores de respuesta se han calculado a partir de moléculas representativas de los mismos. Además de los productos principales de reacción de condensación primaria, tales como acetona, acetato de etilo, 3-pentanona y 2-metil-2-pental, se distinguen grupos de moléculas con 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10 átomos de carbono, producidas por reacciones de condensación consecutivas de reactivos y productos primarios. Para simplificar la cuantificación de estos productos de reacción, estas moléculas se agrupan en dos grandes grupos de compuestos, a saber: Productos C5-C8 y Productos C9-C10+. Las estructuras químicas de los reactivos y los principales productos de reacción, junto con las reacciones más significativas que tienen lugar durante el proceso, se detallan en la Figura 8.

En los ejemplos de actividad catalítica que se ilustran se utilizan los siguientes parámetros para analizar los resultados obtenidos:

La conversión (en porcentaje molar) para cada uno de los compuestos oxigenados presentes en la mezcla acuosa modelo, se calculó a partir de la siguiente fórmula:

25

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{(\text{moles iniciales de comp. oxigenado} - \text{moles finales de comp. oxigenado})}{\text{moles iniciales de comp. oxigenado}} * 100$$

El rendimiento final (en porcentaje en peso) a cada uno de los productos obtenidos, se calculó a partir de la siguiente fórmula:

30

$$\text{Rendimiento de producto (\%)} = \frac{\text{gramos producto}_i \text{ en el reactor}}{\text{gramos totales en el reactor}}$$

El Rendimiento a Orgánicos Totales (en porcentaje en peso), se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$5 \quad \text{Orgánicos Totales (\%)} = (\text{Rend.}_{\text{Acetona}} + \text{Rend.}_{\text{3-pentanona}} + \text{Rend.}_{\text{2-metil-2-pentenal}} + \text{Rend.}_{\text{C5-C8}} + \text{Rend.}_{\text{C9-C10+}})$$

Además, teniendo en cuenta la composición de la mezcla acuosa modelo empleada, se calcula el máximo de productos orgánicos totales que se podría obtener, suponiendo que:

- 10
- Se llega a un 100% de conversión de todos los reactivos.
  - El ácido acético puede transformarse en acetato de etilo (producto de esterificación) y acetona (producto de cetonización).
  - Los productos finales son compuestos del tipo C9 (no hay productos intermedios ni de cadena más larga en la mezcla final).

15 Con estas suposiciones, la composición de la mezcla final sería:

**51,3%** de agua, **19,1%** de acetato de etilo y **29,6%** de productos C9.

Por tanto, los resultados catalíticos (expresados como rendimiento a productos totales) se calculan considerando ≈30% como el máximo posible.

20

De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados para los experimentos de actividad catalítica con los catalizadores basados en Sn y Nb de los Ej. 1, 2, 4, 5, 6 y 7:

25

30

	Ejemplo	1	4	5	6	7	2
	Catalizador	SnO <sub>2</sub>	Sn-Nb-O (0,77)	Sn-Nb-O (0,58)	Sn-Nb-O (0,43)	Sn-Nb-O (0,29)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	12,2	14,9	4,9	6,7	13,2	11,5
	<b>Propionaldehído</b>	81,2	90,9	96,1	92,7	85,9	67,2
	<b>Etanol</b>	45,7	54,2	55,6	54,5	50,3	34,4
	<b>Hidroxi-acetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,0	1,2	1,0	1,6	2,2	0,7
	<b>Acetato de etilo</b>	23,1	20,4	17,3	17,3	24,6	24,2
	<b>3-pentanona</b>	0,9	1,0	0,8	0,7	1,3	1,3
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	32,9	33,2	32,6	31,9	33,5	29,0
	<b>C5-C8</b>	14,5	13,4	12,7	11,4	10,9	11,2
	<b>C9-C10+</b>	8,5	17,1	18,6	18,2	16,6	9,5
	<b>Orgánicos Totales</b>	57,8	65,9	65,7	63,8	64,5	51,7

**Tabla 2.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en Sn y/o Nb de los Ejemplos 1, 2, 4, 5, 6 y 7.

5

De la comparación de los resultados de la Tabla 2, se observa que la conversión de hidroxi-acetona es en todos los casos del 100%, mientras que la conversión de propionaldehído alcanza un máximo ( $\approx 96\%$ ) para catalizadores con una relación molar Sn/Nb cercana a 0,6. La acetona (producto de condensación del ácido acético) está presente en la mezcla final en cantidades inferiores al 1,5%, debido a que la mayor parte del ácido acético reacciona con etanol vía esterificación para dar acetato de etilo. Además, la acetona es un compuesto muy reactivo que puede dar lugar a productos de condensación de mayor peso molecular.

10

15

Además, se observa cómo para relaciones molares Sn/Nb  $\approx 0,4-0,6$ ; los productos de condensación intermedios (C5-C8) van disminuyendo para dar lugar a productos de mayor peso molecular en posteriores etapas de condensación. Asimismo, el aumento en la conversión del propionaldehído ocasiona que la cantidad de 2-metil-2-pentenal (producto de la primera auto-condensación del propionaldehído) vaya creciendo y se transforme sucesivamente en productos de condensación en el intervalo de C9-C10+. Por tanto, el Rendimiento a Orgánicos Totales se maximiza a esas composiciones de los catalizadores.

20

Estos resultados muestran que la combinación de óxidos de Sn y Nb en la estructura de estos catalizadores producen mayores rendimientos de productos de condensación y, en general, mayor rendimiento a productos en el rango de C9-C10+ que su catalizador análogo SnO<sub>2</sub> sin niobio (ejemplo 1). Por otro lado, el catalizador sin estaño Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ejemplo 2) muestra incluso peor actividad catalítica (tanto en conversión de compuestos oxigenados como en rendimiento a orgánicos totales, <52%). En cambio, incluso cuando existen pequeñas cantidades de Sn presentes en el catalizador (Ver resultado con bajas concentraciones de Sn, catalizador del Ej. 7), se forma un óxido mixto con estructura rutilo que implica una mejora en los resultados catalíticos. Todo esto indicaría que existe un rango óptimo en la relación Sn/Nb (entre los Ejemplos 4, 5 y 6) en la estructura del catalizador para alcanzar los máximos rendimientos en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de la biomasa.

**Ejemplo 20. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de Sn-Ti de los Ejemplos 1, 3, 8, 9, 10 y 11.**

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 1, 3, 8-11 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 μl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados para los experimentos de actividad catalítica con los catalizadores basados en Sn y Ti de los Ej. 1, 3, 8, 9, 10 y 11:

	Ejemplo	1	8	9	10	11	3
	Catalizador	SnO <sub>2</sub>	Sn-Ti-O (0,74)	Sn-Ti-O (0,64)	Sn-Ti-O (0,33)	Sn-Ti-O (0,18)	TiO <sub>2</sub>
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	12,2	11,9	6,7	10,2	10,8	5,6
	<b>Propionaldehído</b>	81,2	86,2	87,9	87,6	88,5	76,0
	<b>Etanol</b>	45,7	51,9	51,0	51,4	51,4	46,5
	<b>Hidroxi-acetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,0	0,1	0,2	1,2	1,4	0,2
	<b>Acetato de etilo</b>	23,1	23,4	22,4	22,4	21,7	24,4
	<b>3-pentanona</b>	0,9	1,1	1,1	1,1	1,1	0,7
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	32,9	32,1	32,7	30,7	29,4	30,8
	<b>C5-C8</b>	14,5	11,7	12,4	13,9	13,5	11,8
	<b>C9-C10+</b>	8,5	14,4	14,0	16,5	15,5	13,2
	<b>Orgánicos Totales</b>	57,8	59,5	60,4	63,5	60,9	56,7

**Tabla 3.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en Sn y/o Ti de los Ejemplos 1, 3, 8, 9, 10 y 11.

5

De la comparación de los resultados de la Tabla 3, se observa que la conversión de hidroxi-acetona es en todos los casos del 100%, mientras que la conversión de propionaldehído alcanza un máximo ( $\approx 88\%$ ) para todos los catalizadores basados en óxido mixto donde existe una fase rutilo Sn-Ti, independientemente de la relación molar Sn/Ti. La acetona (producto de condensación del ácido acético) está presente en la mezcla final en cantidades inferiores al 1,0%, debido a que la mayor parte del ácido acético reacciona para dar acetato de etilo. Además, la acetona es un compuesto muy reactivo que puede dar lugar a productos de condensación de mayor peso molecular.

15

Se aprecia que al tener una fase mixta Sn-Ti, la conversión del propionaldehído aumenta y ocasiona que la cantidad de 2-metil-2-pentenal (producto de la primera auto-condensación del propionaldehído) y sobre todo, los productos de segundas etapas de condensación en el intervalo C9-C10+, vayan creciendo.

20

Por tanto, el Rendimiento a Orgánicos Totales presenta el mismo comportamiento. Esto significa que el rendimiento a Orgánicos Totales, y particularmente la producción

de compuestos C9-C10, puede incrementarse mediante la síntesis de los materiales en las composiciones adecuadas de Sn-Ti-O.

5 Estos resultados muestran que la combinación de óxidos de Sn y Ti en la estructura de estos catalizadores producen mayores rendimientos de productos de condensación y, en general, mayor rendimiento a productos en el rango de C9-C10+ que su catalizador análogo SnO<sub>2</sub> sin titanio (Ejemplo 1). Además, el catalizador sin estaño, TiO<sub>2</sub> (Ejemplo 3) muestra una actividad catalítica aceptable (rendimiento a orgánicos totales, ≈57%), aunque el resultado no es totalmente comparable, ya que al sintetizar este óxido mediante co-precipitación, la fase resultante es TiO<sub>2</sub>-anatasa. Todo esto indicaría que la síntesis de óxidos mixtos basados en Sn/Ti con estructura rutilo (Ejemplos 8 a 11) en la estructura del catalizador supone una mejora en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de la biomasa.

15 **Ejemplo 21. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de Sn-Ti-Nb de los Ejemplos 1, 2, 12, 13, 14 y 15.**

20 Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 1, 2, 12-15 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 µl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

30 De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados para los experimentos de actividad catalítica con los catalizadores basados en Sn-Ti-Nb de los Ej. 1, 2, 12, 13, 14 y 15:

	Ejemplo	1	12	13	14	15	2
	Catalizador	SnO <sub>2</sub>	Sn-Ti-Nb-O (0,60)	Sn-Ti-Nb-O (0,35)	Sn-Ti-Nb-O (0,29)	Sn-Ti-Nb-O (0,16)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	12,2	16,0	14,4	8,0	12,1	11,5
	<b>Propionaldehído</b>	81,2	93,2	93,8	93,0	94,2	67,2
	<b>Etanol</b>	45,7	48,7	49,8	44,2	41,6	34,4
	<b>Hidroxi-acetona</b>	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,0	1,3	1,0	1,5	0,8	0,7
	<b>Acetato de etilo</b>	23,1	22,6	21,4	24,3	24,8	24,2
	<b>3-pentanona</b>	0,9	1,0	0,9	0,7	0,7	1,3
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	32,9	32,6	29,5	32,1	31,3	29,0
	<b>C5-C8</b>	14,5	13,3	16,8	13,7	13,1	11,2
	<b>C9-C10+</b>	8,5	17,4	17,6	16,3	18,4	9,5
	<b>Orgánicos Totales</b>	57,8	65,6	65,7	64,3	64,3	51,7

**Tabla 4.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en Sn y/o Ti y/o Nb de los Ejemplos 1, 2, 12, 13, 14 y 15.

5

De la comparación de los resultados de la Tabla 4, se observa que la conversión de hidroxi-acetona es en todos los casos del 100%, mientras que la conversión propionaldehído aumenta drásticamente cuando se forma una óxido mixto de Sn con Ti y Nb en los catalizadores utilizados.

10

La acetona (producto de condensación del ácido acético) está presente en la mezcla final en cantidades inferiores al 1,5%, debido a que la mayor parte del ácido acético reacciona mediante esterificación para producir acetato de etilo. Además, la acetona es un compuesto muy reactivo que puede dar lugar a productos de condensación de mayor peso molecular.

15

20

El aumento en la conversión del propionaldehído ocasiona que la cantidad de 2-metil-2-pentenal (producto de la primera auto-condensación del propionaldehído) vaya creciendo y por tanto, sea capaz de seguir reaccionando para dar lugar a productos de condensación en el intervalo de C9-C10+ (fruto de posteriores etapas de condensación). Tanto los productos C9-C10+ como el Rendimiento a Orgánicos Totales presentan el mismo comportamiento.

Estos resultados muestran que la combinación de óxidos de Sn, Ti y Nb en la estructura de estos catalizadores producen mayores rendimientos de productos de condensación y, en general, mayor rendimiento a productos en el rango de C9-C10+ que su catalizador de óxidos simples: SnO<sub>2</sub> (Ejemplo 1), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ejemplo 2) o TiO<sub>2</sub> (Ejemplo 3). Todo esto confirmaría que la formación de una fase de óxido mixto con fase rutilo con una relación Sn/(Ti+Nb) (entre los Ejemplos 12 y 15) en la estructura del catalizador permite alcanzar los máximos rendimientos en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de la biomasa.

10

**Ejemplo 22. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de Sn-Nb (Ejemplos 4 y 5) frente a óxido de Nb-SnO<sub>2</sub> preparado por impregnación (Ejemplo 17) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (Sigma-Aldrich, CAS 1313-96-8)**

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 4, 5, 17 y de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 µl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

20

25

Se obtuvieron los siguientes resultados:

30

Ejemplo		4	5	17	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial
Catalizador		Sn-Nb-O (0,77)	Sn-Nb-O (0,58)	Nb-SnO <sub>2</sub>	
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	14,9	4,9	16,7	15,4
	<b>Propionaldehído</b>	90,9	96,1	67,6	70,6
	<b>Etanol</b>	54,2	55,6	45,9	50,7
	<b>Hidroxi-acetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,2	1,0	1,5	0,2
	<b>Acetato de etilo</b>	20,4	17,3	27,2	22,3
	<b>3-pentanona</b>	1,0	0,8	0,9	0,6
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	33,2	32,6	29,2	26,7
	<b>C5-C8</b>	13,4	12,7	12,8	5,3
	<b>C9-C10+</b>	17,1	18,6	11,9	16,3
	<b>Orgánicos Totales</b>	65,9	65,7	56,3	49,0

**Tabla 5.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en Sn y Nb, Ejemplos 4 y 5, frente a los resultados del catalizador Nb-SnO<sub>2</sub> preparado por impregnación (Ejemplo 17) o del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.

En la Tabla 5, se comparan los resultados catalíticos de los catalizadores basados en estructuras conteniendo Sn-Nb-O preparados por co-precipitación y descritos anteriormente (Ejemplos 4 y 5) con otro catalizador basado en óxidos mixtos de ambos metales y preparado por el método de impregnación, cuya preparación se describe en el Ejemplo 17. Además, se utiliza también un catalizador comercial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adquirido en Sigma-Aldrich, que se activa análogamente de manera previa a su uso.

De los resultados de la Tabla 5, se observa la conversión total de la hidroxi-acetona en todos los casos, mientras que la conversión de ácido acético es bastante similar en todos los casos estudiados (cercana al 15%).

La conversión de propionaldehído es la mayor diferencia entre un tipo de catalizadores y otros. Mientras que los catalizadores basados en estructuras combinadas de Sn-Nb presentan conversiones >90%, el catalizador de niobio comercial y el catalizador de Nb-SnO<sub>2</sub> (Ejemplo 17), presentan unas conversiones mucho menores (67-70%). Esto origina la disminución en la formación de productos de primeras condensaciones como

el 2-metil-2-pentenal y algunos productos C5-C8, así como productos de mayor peso molecular originados mediante segundas reacciones de condensación. En estos casos, el Rendimiento a Orgánicos Totales disminuye al 49-56%, lo que significa que la utilización de los catalizadores basados en estructuras específicas de Sn-Nb como la de los Ejemplos 4 y 5 incrementa en un 15-25% los productos obtenidos en la mezcla final de reacción de la condensación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de biomasa. Dichos productos son potencialmente utilizables como aditivos en fracciones de gasolinas y de refino en general.

Estos resultados muestran que los catalizadores del procedimiento de la presente invención presentan resultados en actividad y rendimientos a productos superiores a los obtenidos con catalizadores preparados mediante métodos convencionales o con materiales comerciales análogos.

**Ejemplo 23. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de Sn-Ti (Ejemplos 10 y 11) frente a óxido de Ti-SnO<sub>2</sub> preparado por impregnación (Ejemplo 18) y muestras de TiO<sub>2</sub> comercial anatasa (Sigma-Aldrich, CAS 1317-70-0) y TiO<sub>2</sub> comercial rutilo (Sigma-Aldrich, CAS 1317-80-2)**

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 10, 11, 18 y de muestras de TiO<sub>2</sub> comercial en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 µl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ejemplo		10	11	18	TiO <sub>2</sub> (Anatasa) comercial	TiO <sub>2</sub> (Rutilo) comercial
Catalizador		Sn-Ti-O (0,33)	Sn-Ti-O (0,18)	Ti-SnO <sub>2</sub>		
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	10,2	10,8	18,7	16,4	9,8
	<b>Propionaldehído</b>	87,6	88,5	67,9	66,4	58,4
	<b>Etanol</b>	51,4	51,4	47,7	46,0	39,0
	<b>Hidroxi-acetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,2	1,4	2,0	1,0	0,4
	<b>Acetato de etilo</b>	22,4	21,7	20,7	28,1	23,4
	<b>3-pentanona</b>	1,1	1,1	1,0	0,7	0,6
	<b>2-metil-2-pental</b>	30,7	29,4	18,4	28,9	25,0
	<b>C5-C8</b>	13,9	13,5	19,8	6,7	14,0
	<b>C9-C10+</b>	16,5	15,5	10,0	13,7	8,2
	<b>Orgánicos Totales</b>	63,5	60,9	51,4	51,0	48,2

**Tabla 6.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en Sn y Ti, Ejemplos 10 y 11, frente a los resultados del catalizador Ti-SnO<sub>2</sub> preparado por impregnación (Ejemplo 18) o de muestras de TiO<sub>2</sub> comerciales.

En la Tabla 6, se comparan los resultados catalíticos de los catalizadores basados en estructuras conteniendo Sn-Ti-O preparados por co-precipitación y descritos anteriormente (Ejemplos 10 y 11) con otro catalizador basado en óxidos mixtos de ambos metales y preparado por el método de impregnación, cuya preparación se describe en el Ejemplo 18. Además, se utiliza también muestras de TiO<sub>2</sub> comercial adquirido en Sigma-Aldrich, que se activa análogamente de manera previa a su uso.

De los resultados de la Tabla 6, se observa la conversión total de la hidroxi-acetona en todos los casos, mientras que la conversión de ácido acético es bastante similar en todos los casos estudiados (cerca al 10-15%).

La conversión de propionaldehído es la mayor diferencia entre un tipo de catalizadores y otros. Mientras que los catalizadores basados en estructuras combinadas de Sn-Ti presentan conversiones >87%, las muestras de óxido de titanio comercial y el catalizador de Ti-SnO<sub>2</sub> (Ejemplo 18), presentan unas conversiones mucho menores (58-68%). Esto origina la disminución en la formación de productos de primeras

condensaciones como el 2-metil-2-pental y algunos productos C5-C8, así como productos de mayor peso molecular originados mediante segundas reacciones de condensación. En estos casos, el Rendimiento a Orgánicos Totales disminuye al 48-51%, lo que significa que la utilización de los catalizadores basados en estructuras específicas de Sn-Ti como la de los Ejemplos 10 y 11 incrementa en un  $\approx 20\%$  los productos obtenidos en la mezcla final de reacción de la condensación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de biomasa. Dichos productos son potencialmente utilizables como aditivos en fracciones de gasolinas y de refino en general.

10

Estos resultados muestran que los catalizadores del procedimiento de la presente invención presentan resultados en actividad y rendimientos a productos superiores a los obtenidos con catalizadores preparados mediante métodos convencionales o con materiales comerciales análogos.

15

**Ejemplo 24. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de Sn-Nb-O, Sn-Ti-O y Sn-Ti-Nb-O preparados por método de co-precipitación (Ejemplos 4, 5, 10, 11, 12 y 13)**

20 Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 4, 5, 10, 11, 12 y 13 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de  $N_2$ , y se calentó hasta  $200^\circ C$  bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido ( $\approx 50-100 \mu l$ ) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de  
25 reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent  
30 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Ejemplo	4	5	10	11	12	13
	Catalizador	Sn-Nb-O (0,77)	Sn-Nb-O (0,58)	Sn-Ti-O (0,33)	Sn-Ti-O (0,18)	Sn-Ti-Nb- O (0,60)	Sn-Ti-Nb- O (0,35)
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	14,9	4,9	10,2	10,8	16,0	14,4
	<b>Propionaldehído</b>	90,9	96,1	87,6	88,5	93,2	93,8
	<b>Etanol</b>	54,2	55,6	51,4	51,4	48,7	49,8
	<b>Hidroxi-acetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,2	1,0	1,2	1,4	1,3	1,0
	<b>Acetato de etilo</b>	20,4	17,3	22,4	21,7	22,6	21,4
	<b>3-pentanona</b>	1,0	0,8	1,1	1,1	1,0	0,9
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	33,2	32,6	30,7	29,4	32,6	29,5
	<b>C5-C8</b>	13,4	12,7	13,9	13,5	13,3	16,8
	<b>C9-C10+</b>	17,1	18,6	16,5	15,5	17,4	17,6
	<b>Orgánicos Totales</b>	65,9	65,7	63,5	60,9	65,6	65,7

**Tabla 7.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en Sn y/o Nb y/o Ti, preparados por co-precipitación, Ejemplos 4, 5, 10, 11, 12 y 13.

5

En la Tabla 7, se comparan los resultados catalíticos de los catalizadores basados en estructuras conteniendo Sn-Nb-O, Sn-Ti-O y Sn-Nb-Ti-O preparados por co-precipitación y luego tratados térmicamente en atmósfera de aire a 600°C como se ha descrito anteriormente (Ejemplos 4, 5, 10, 11, 12 y 13).

10

De los resultados de la Tabla 7, se observa la conversión total de la hidroxi-acetona en todos los casos es del 100%, mientras que la conversión de ácido acético es bastante similar en los catalizadores aquí mostrados (Ejemplos 4, 10, 11, 12, 13); siendo algo menor en el material del ejemplo 5.

15

El rendimiento a 2-metil-2-pentenal, productos C9-C10 y en general rendimiento a productos Orgánicos Totales, puede incrementarse mediante la síntesis de los materiales en las composiciones adecuadas, logrando así catalizadores basados en estructuras específicas de Sn-Nb-O, Sn-Ti-O y Sn-Ti-Nb-O como la de los Ejemplos 4, 5, 10, 11, 12 y 13.

20

**Ejemplo 25. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de**

**Sn-Nb-O, Sn-Ti-O y Sn-Ti-Nb-O, preparados por co-precipitación (Ejemplos 5, 10 y 13) frente a un catalizador de Ce-Zr convencional (Ejemplo 16)**

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 5, 10, 13 y 16 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 µl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

15

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ejemplo		5	10	13	16
Catalizador		Sn-Nb-O (0,58)	Sn-Ti-O (0,33)	Sn-Ti-Nb-O (0,35)	Ce-Zr-O (0,55)
Conversión (%)	Ácido acético	4,9	10,2	14,4	17,4
	Propionaldehído	96,1	87,6	93,8	93,8
	Etanol	55,6	51,4	49,8	47,8
	Hidroxiacetona	100,0	100,0	100,0	100,0
Rend. Final (%)	Acetona	1,0	1,2	1,0	0,7
	Acetato de etilo	17,3	22,4	21,4	19,4
	3-pentanona	0,8	1,1	0,9	0,5
	2-metil-2-pental	32,6	30,7	29,5	36,8
	C5-C8	12,7	13,9	16,8	5,4
	C9-C10+	18,6	16,5	17,6	25,2
	Orgánicos Totales	65,7	63,5	65,7	68,5

**Tabla 8.** Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en Sn, Nb y/o Ti de los Ejemplos 5, 10 y 13 en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo frente a un catalizador Ce-Zr convencional (Ejemplo 16).

20

Las conversiones de propionaldehído e hidroxi-acetona son muy similares en los catalizadores de los Ejemplos 5, 10, 13 y 16, mientras que el catalizador de Ce-Zr-O presenta una mayor conversión de ácido acético (resultados en la Tabla 7). Sin embargo, tanto la conversión global de reactivos como el Rendimiento a Orgánicos Totales observado son muy parecidos en los tres ejemplos estudiados (64-68%). La única diferencia observable entre los catalizadores basados en óxidos de Sn, Nb y/o Ti (Ej. 5, 10 y 13) y el óxido mixto de Ce-Zr (Ej. 16) radica en que los tres primeros presentan mayor producción de compuestos orgánicos en el intervalo de C5-C8, mientras que el óxido mixto preparado en el Ejemplo 16 es capaz de catalizar más fácilmente segundas reacciones de condensación, aumentando la cantidad de compuestos en el intervalo C9-C10+.

En general, los catalizadores basados en estructuras que combinan Sn, Nb y/o Ti presentan resultados semejantes a los demostrados por un catalizador como el  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  tradicionalmente empleado en bibliografía para reacciones de este tipo.

Los catalizadores de los Ejemplos 5, 10, 13 y 16 una vez utilizados se recuperan tras la reacción, se someten a un lavado con metanol y se secan a 100°C durante toda la noche. Posteriormente, se caracterizan mediante Análisis Elemental (AE) y Termogravimetría (TG).

El estudio de AE muestra que el catalizador del tipo Ce-Zr del Ejemplo 16 presenta un 3,5% en peso de carbón (productos orgánicos depositados en el catalizador) tras el lavado. El catalizador basado en Sn-Nb del Ejemplo 5 sólo presenta un 0,5% en peso de carbón, demostrando que se produce una menor deposición de sustancias carbonosas durante el proceso reactivo, y por ende que es menos sensible a la desactivación provocada por la deposición de coque.

Estos datos de caracterización se confirman mediante los análisis de TG. El catalizador de tipo Ce-Zr del Ejemplo 16 presenta una pérdida de masa del 11,5% a una temperatura cercana a los 300°C correspondiente a la desorción de los productos orgánicos absorbidos. En cambio, el catalizador del Ejemplo 5, sólo presenta una pérdida de masa del 1,5% a dicha temperatura. Este catalizador también presenta una pérdida de masa del 1,8% a una temperatura cercana a 100°C correspondiente al

agua absorbida. Esta cantidad de agua absorbida también se observa en el análisis de TG del catalizador antes de ser utilizado, por lo que la presencia de agua en el medio de reacción, no supone un perjuicio a la actividad del catalizador ni a su estabilidad.

5 **Ejemplo 26. Actividad catalítica comparativa durante la reutilización de los catalizadores Sn-Nb-O (Ej. 5), Sn-Ti-O (Ej. 10), y Ce-Zr-O (Ej. 16)**

Se llevaron a cabo una serie de reacciones consecutivas con los catalizadores preparados en los Ejemplos 5, 10 y 16 para comparar su actividad tras varios usos. Para ello, se realizó la reacción inicial (R0) y tres reusos posteriores (R1, R2 y R3), todos en las mismas condiciones de reacción. Los catalizadores utilizados se recuperan tras cada reacción, se someten a un lavado con metanol y se secan a 100°C durante toda la noche. Posteriormente, se caracterizan mediante Análisis Elemental (AE) y Termogravimetría (TG).

15

En cada caso (R0, R1, R2 y R3), se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 5, 10, y 16 (fresco o ya usado) en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N<sub>2</sub>, y se calentó hasta 200°C bajo agitación continua. Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 µl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2% en peso de clorobenceno en metanol, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-Bruker 430 equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m. La identificación de los productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 N acoplado con un detector de masas Agilent 5973 N (GC-MS) y equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

20

25

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 9, 10 y 11, y en la Figura 9.

30

		RO	R1	R2	R3
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	4,9	6,3	8,7	13,7
	<b>Propionaldehído</b>	96,1	94,4	90,2	86,2
	<b>Etanol</b>	55,6	52,3	50,4	44,1
	<b>Hidroxiacetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,0	2,0	1,8	1,7
	<b>Acetato de Etilo</b>	17,3	17,1	20,2	24,1
	<b>3-pentanona</b>	0,8	0,8	0,9	0,9
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	32,6	32,7	33,3	34,4
	<b>C5-C8</b>	12,7	12,4	12,5	12,5
	<b>C9-C10+</b>	18,6	17,5	16,7	15,8
	<b>Orgánicos Totales</b>	65,7	65,4	65,2	65,2

**Tabla 9.** Actividad catalítica durante la reutilización del catalizador Sn-Nb-O (0,58) del Ejemplo 5.

5

		RO	R1	R2	R3
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	10,2	8,9	7,9	8,6
	<b>Propionaldehído</b>	87,6	85,3	81,5	78,2
	<b>Etanol</b>	51,4	51,8	53,5	46,2
	<b>Hidroxiacetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	1,2	1,3	1,7	1,5
	<b>Acetato de Etilo</b>	22,4	22,0	21,6	21,8
	<b>3-pentanona</b>	1,1	0,8	0,3	1,4
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	30,7	29,5	28,2	26,4
	<b>C5-C8</b>	13,9	14,2	14,6	12,4
	<b>C9-C10+</b>	16,5	16,1	15,7	15,8
	<b>Orgánicos Totales</b>	63,5	61,9	60,5	57,5

**Tabla 10.** Actividad catalítica durante la reutilización del catalizador Sn-Ti-O (0,33) del Ejemplo 10.

10

		RO	R1	R2	R3
<b>Conversión (%)</b>	<b>Ácido acético</b>	17,4	13,4	3,8	0,0
	<b>Propionaldehído</b>	93,8	87,8	84,8	81,2
	<b>Etanol</b>	47,8	49,7	50,1	55,3
	<b>Hidroxiacetona</b>	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>Rend. Final (%)</b>	<b>Acetona</b>	0,7	0,7	0,3	0,4
	<b>Acetato de Etilo</b>	19,4	20,2	20,0	20,9
	<b>3-pentanona</b>	0,5	0,5	0,4	0,5
	<b>2-metil-2-pentenal</b>	36,8	34,1	31,7	27,9
	<b>C5-C8</b>	5,4	6,3	7,0	7,1
	<b>C9-C10+</b>	25,2	25,0	25,2	21,7
	<b>Orgánicos Totales</b>	68,5	66,6	64,6	57,6

**Tabla 11.** Actividad catalítica durante la reutilización del catalizador Ce-Zr-O del Ejemplo 16.

- 5 En general, se observa el mismo comportamiento para todos los catalizadores en la conversión de los reactivos presentes en la mezcla acuosa inicial. La conversión de propionaldehído disminuye con el número de reacciones realizadas. En cambio, la conversión de ácido acético disminuye para el caso del Ce-Zr-O, mientras que se mantiene constante o incluso aumenta para los materiales basados en Sn-Nb y Sn-Ti.
- 10 Por su parte, la conversión de etanol aumenta en el caso del catalizador basado en Ce-Zr-O (Ej. 16) y disminuye ligeramente en el resto de catalizadores conteniendo Sn y/o Nb y/o Ti (Ej. 5 y 10). Consecuentemente, el Rendimiento a Orgánicos Totales va disminuyendo levemente con el número de re-usos en dichos catalizadores, pero la caída es más pronunciada en el caso del catalizador Ce-Zr-O del Ejemplo 16 con una
- 15 pérdida porcentual de actividad catalítica respecto de la inicial del 16%, mientras que el catalizador de Sn-Nb-O preparado en el Ejemplo 5 presenta una excelente estabilidad con una caída porcentual de la actividad catalítica de tan sólo el 1% (ver Figura 8). Esto significa que la actividad del catalizador Sn-Nb-O preparado en el Ejemplo 5 permanece prácticamente constante después de al menos 3 reusos
- 20 consecutivos. Por otro lado, el catalizador basado en Sn-Ti-O del Ejemplo 10 presenta una caída de actividad catalítica intermedia (10%) ente el material Ce-Zr-O (Ej. 16) y el catalizador Sn-Nb-O (Ej. 5).

Cabe destacar que en el caso del catalizador de Ce-Zr-O del Ejemplo 16, al final de los re-usos sólo se recuperan 80 mg de los 150 mg añadidos inicialmente, mientras que se recuperan 130 mg en el caso del catalizador de Sn-Nb-O del Ejemplo 5. La menor cantidad de catalizador sólido recuperado puede ser debido a una menor estabilidad del catalizador de Ce-Zr-O y a la posible formación de acetato de cerio, lo que provoca la extracción del óxido de cerio de la estructura del catalizador. Esto también explica la caída drástica de la conversión de ácido acético con los re-usos (Tabla 11).

Al mismo tiempo, los análisis realizados mediante AE y TG confirman la mayor estabilidad del catalizador basado en Sn-Nb del Ejemplo 5 y el basado en Sn-Ti del Ejemplo 10 comparado con el óxido mixto de Ce-Zr preparado en el Ejemplo 16. Así, en el material Sn-Nb (Ej. 5) se determina por AE tan sólo un 0,5% en peso de carbón después del tercer re-uso (R3); un 2,8% en el caso del Sn-Ti (Ej. 10), mientras que la cantidad de carbón detectada en el catalizador de Ce-Zr (Ej. 16) tras el mismo número de re-usos alcanzó el 4,8% en peso. Así mismo, se observa por análisis TG que el catalizador de Sn-Nb (Ej. 5) sufre una pérdida de masa del 1,5% a temperaturas cercanas a 300-350°C correspondiente a los productos orgánicos absorbidos, mientras que el óxido mixto de Ce-Zr (Ej. 16) presenta una pérdida de masa del 9,5% a esas temperaturas, más otra adicional del 3,3% a temperaturas cercanas a los 450°C, esta última correspondiente a productos de reacción más pesados absorbidos en el catalizador.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos, caracterizado por que comprende, al menos, las siguientes etapas:

5 (a) poner en contacto una mezcla acuosa conteniendo compuestos orgánicos oxigenados derivados de tratamientos primarios de la biomasa con un catalizador, que comprende al menos un óxido metálico mixto de Sn y Nb, Sn y Ti, y combinaciones de Sn, Ti y Nb y que, en su forma calcinada, está conformado en al menos un 65% en peso por la fase cristalina tipo rutilo del SnO<sub>2</sub>.

10 (b) hacer reaccionar la mezcla con el catalizador en un reactor catalítico a temperaturas entre 50 y 450°C y presiones de 1 a 120 bares en ausencia de hidrógeno;

(c) recuperar los productos obtenidos en la etapa (b) mediante un proceso de separación líquido/líquido de las fases acuosa y orgánica.

15

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador tiene la fórmula empírica:



en la que:

20 - M es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o lantánidos,

- a está comprendido de entre 0,05 y 10,0

- b y c están comprendidos entre 0 y 10,0, con c+b distinto de cero (c+b ≠ 0)

- d está comprendido de entre 0 y 4,0 y

25 - e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Nb, Ti y el elemento M.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que d es cero y el catalizador tiene la fórmula empírica:

30



en la que:

- a está comprendido de entre 0,05 y 10,0

- b y c están comprendidos entre 0,05 y 10,0, y

- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Nb y Ti.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que c es cero y el catalizador tiene la fórmula empírica:



5 en la que:

- M es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o lantánidos,

- a y b están comprendidos de entre 0,05 y 10,

- d está comprendido de entre 0 y 4,0 y

10 - e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Nb y M.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que b es cero y el catalizador tiene la fórmula empírica:



15 en la que:

- M es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o lantánidos,

- a y c están comprendidos de entre 0,05 y 10,

- d está comprendido de entre 0 y 4,0 y

20 - e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos Sn, Ti y M.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, caracterizado por que el elemento M está seleccionado de entre el grupo de los metales de transición, tierras raras, o lantánidos.

25

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el elemento M es un metal de transición, lantánido o tierra rara seleccionado de entre V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ta, Ti, Re, La y combinaciones de los mismos.

30

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la mezcla acuosa derivada de la biomasa contiene compuestos orgánicos oxigenados que poseen de entre 1 y 12 átomos de carbono, y además, poseen de entre 1 y 9 átomos de oxígeno.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración total de los compuestos orgánicos oxigenados presentes en la mezcla acuosa derivada de la biomasa se encuentra en un rango comprendido de entre 0,5 y 99,5% en peso.

5

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la concentración total de los compuestos orgánicos oxigenados presentes en la mezcla acuosa derivada de la biomasa se encuentra en un rango comprendido de entre 1,0 y 70,0% en peso.

10

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contacto entre la mezcla acuosa y el catalizador, se realiza en un reactor seleccionado de entre un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado, un reactor continuo de lecho fijo y un reactor continuo de lecho fluidizado.

15

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el reactor es un reactor discontinuo y la reacción se lleva a cabo en fase líquida.

20

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el proceso se lleva a cabo a una presión de entre 1 a 80 bares.

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que el proceso se realiza a una temperatura comprendida de entre 100 °C y 350 °C.

25

15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que el contacto entre la mezcla acuosa conteniendo los compuestos orgánicos oxigenados derivados de la biomasa y el catalizador se realiza en un tiempo que oscila de entre 2 minutos y 200 horas.

30

16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por que la relación en peso entre la mezcla acuosa conteniendo los compuestos orgánicos oxigenados derivados de la biomasa y el catalizador se encuentra de entre 1 y 200.

17. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el reactor es un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado.
- 5 18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que la temperatura de reacción está comprendida de entre 100 °C y 350 °C; el tiempo de contacto está comprendido de entre 0,001 y 200 s; y la presión de trabajo de entre 1 y 100 bares.
- 10 19. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contacto entre la fracción acuosa conteniendo los compuestos orgánicos oxigenados y el catalizador se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, argón, atmósfera de aire, aire enriquecido con nitrógeno, aire enriquecido con argón, o combinaciones de los mismos.
- 15 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno.

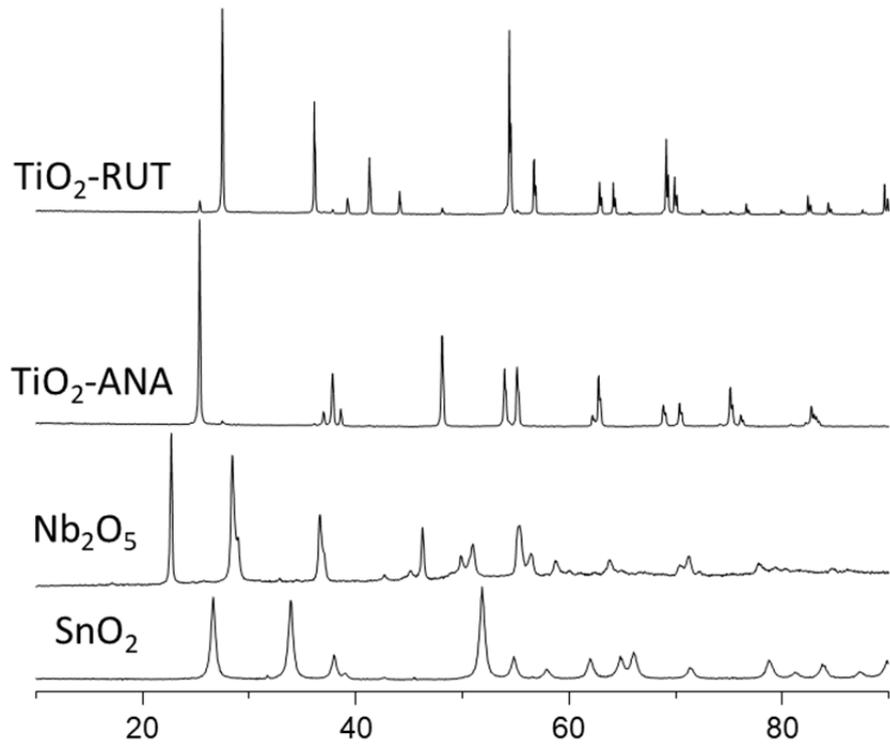


FIG. 1

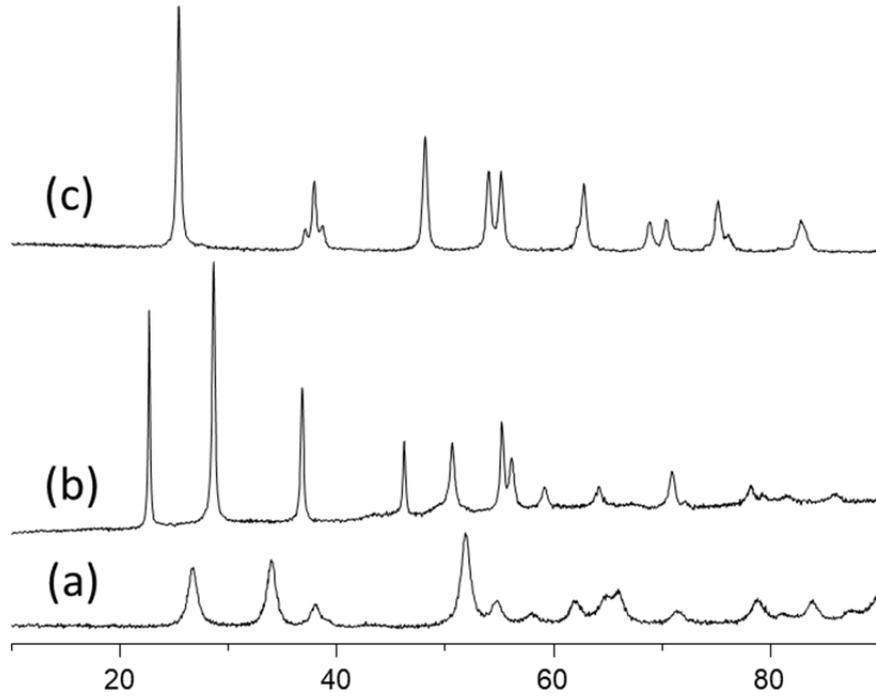


FIG. 2

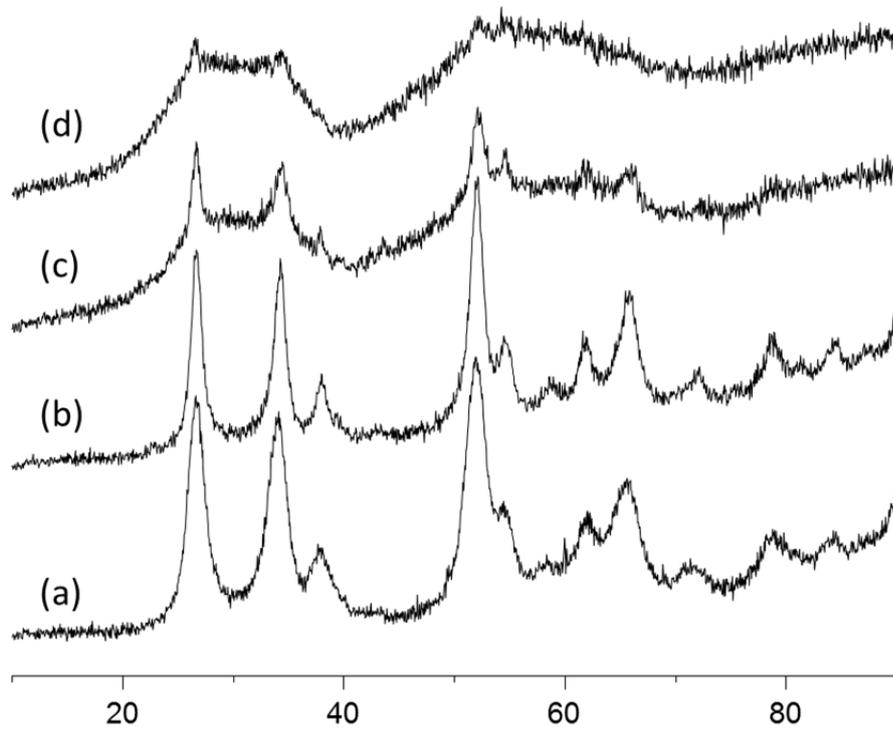
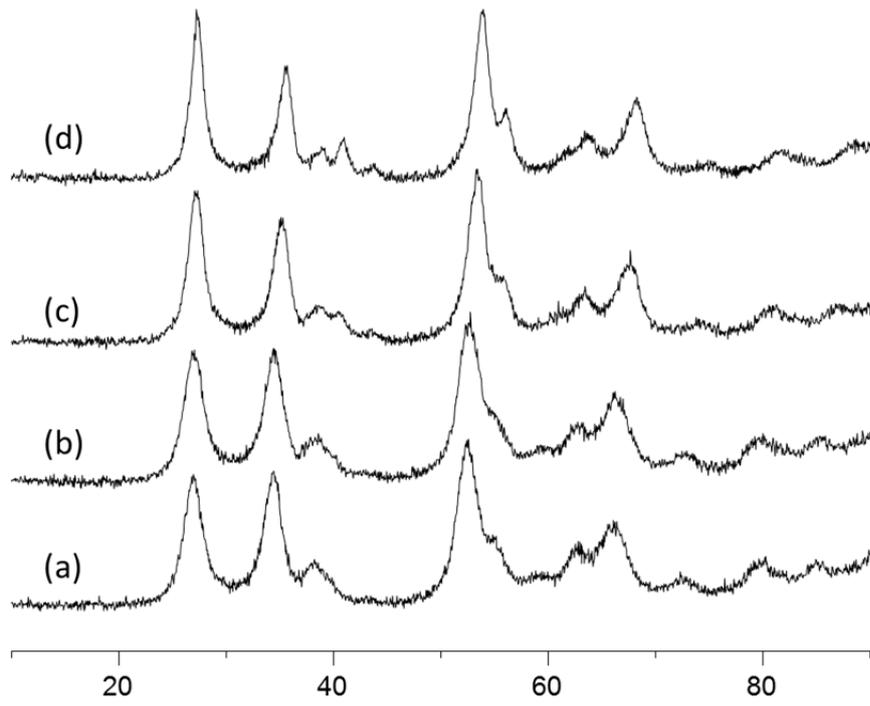
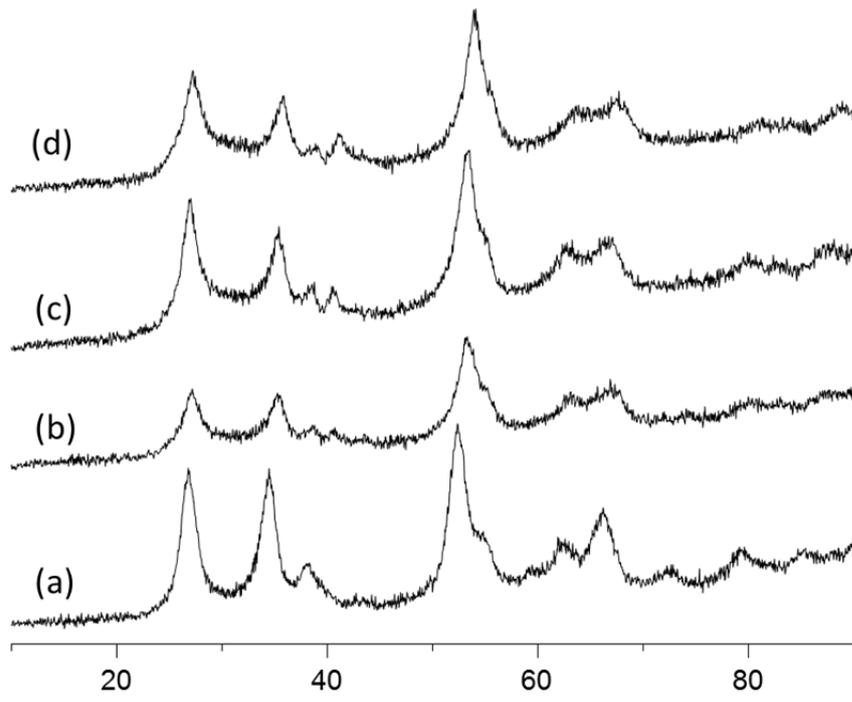


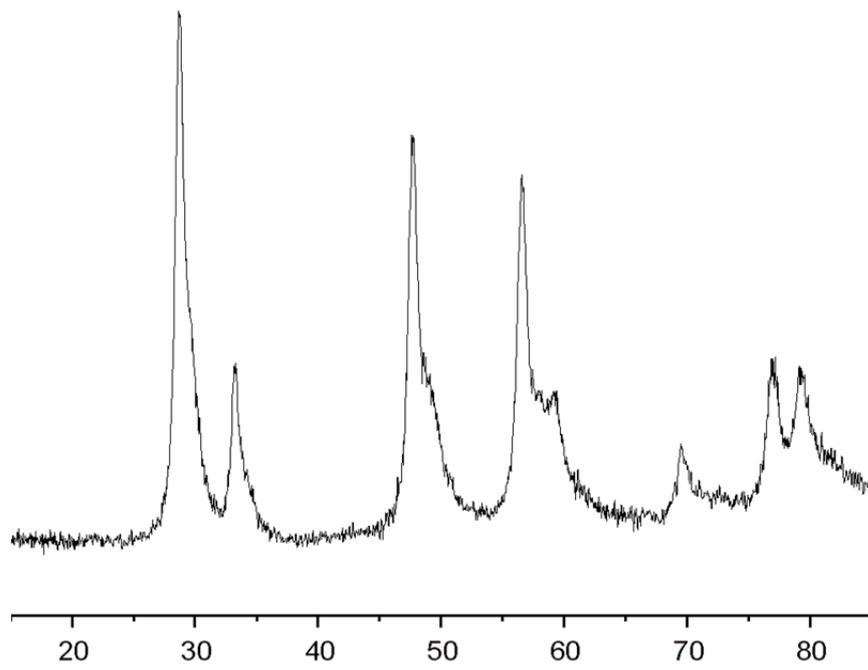
FIG. 3



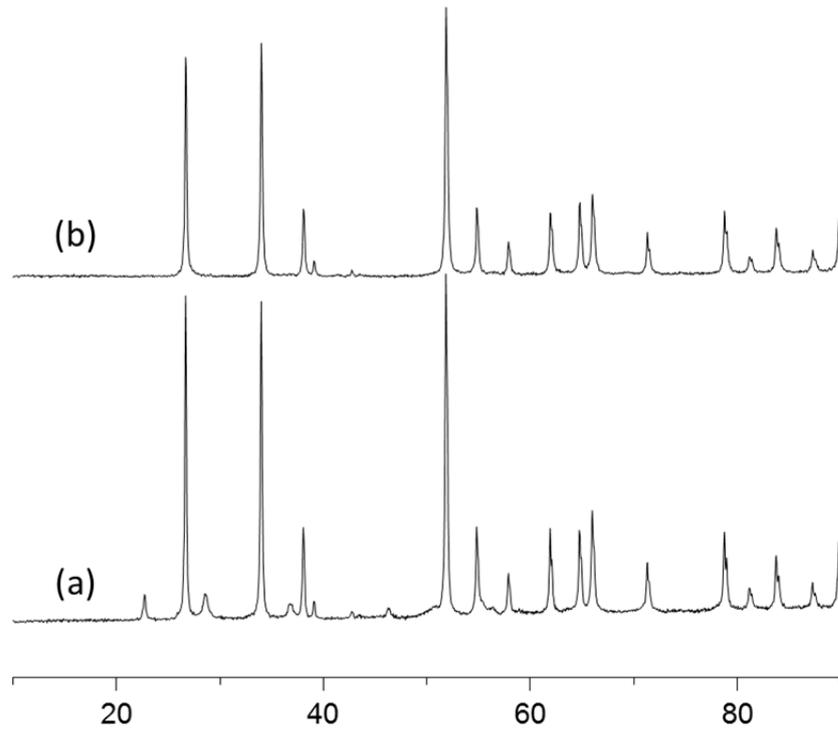
**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**



**FIG. 7**

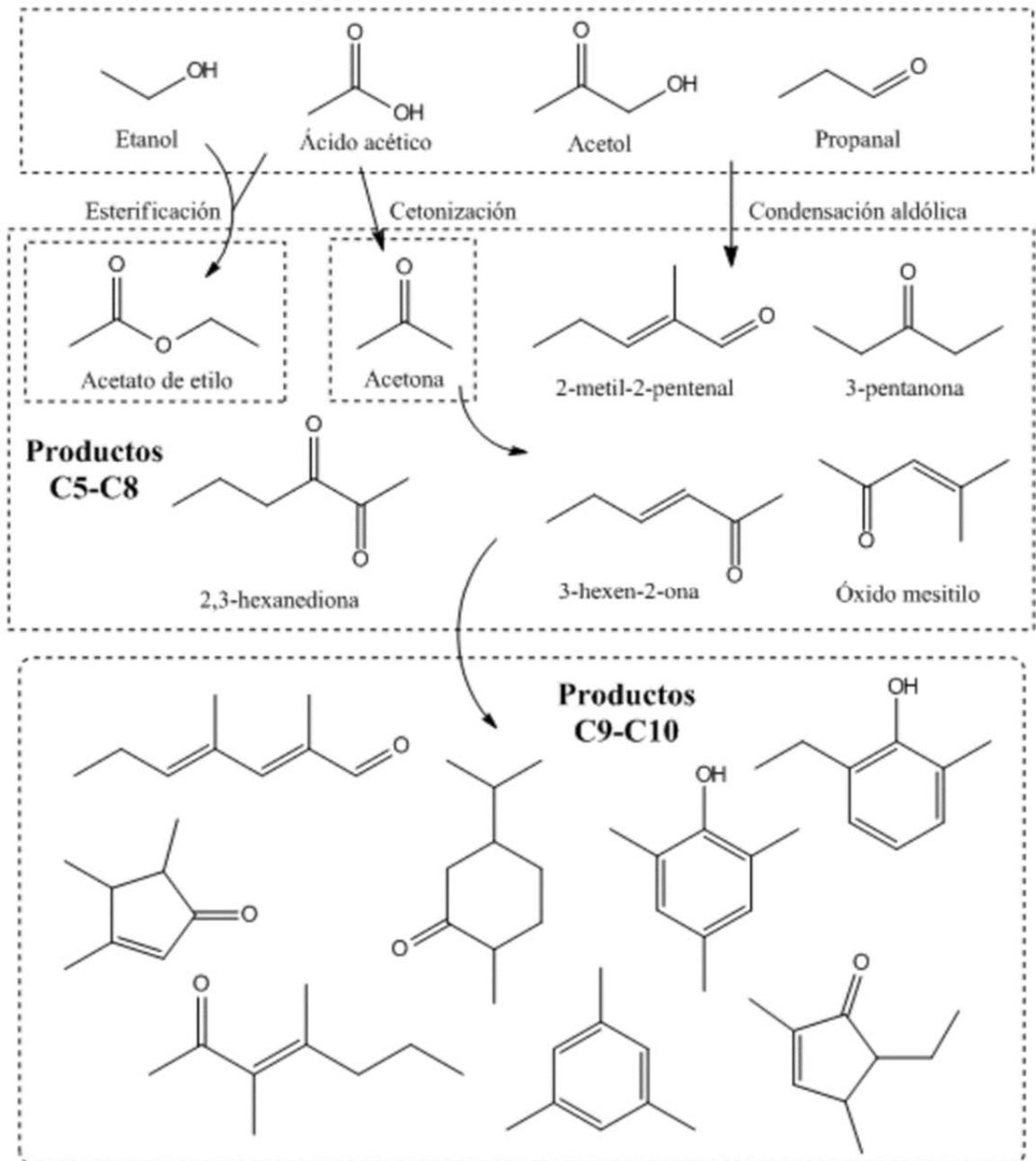
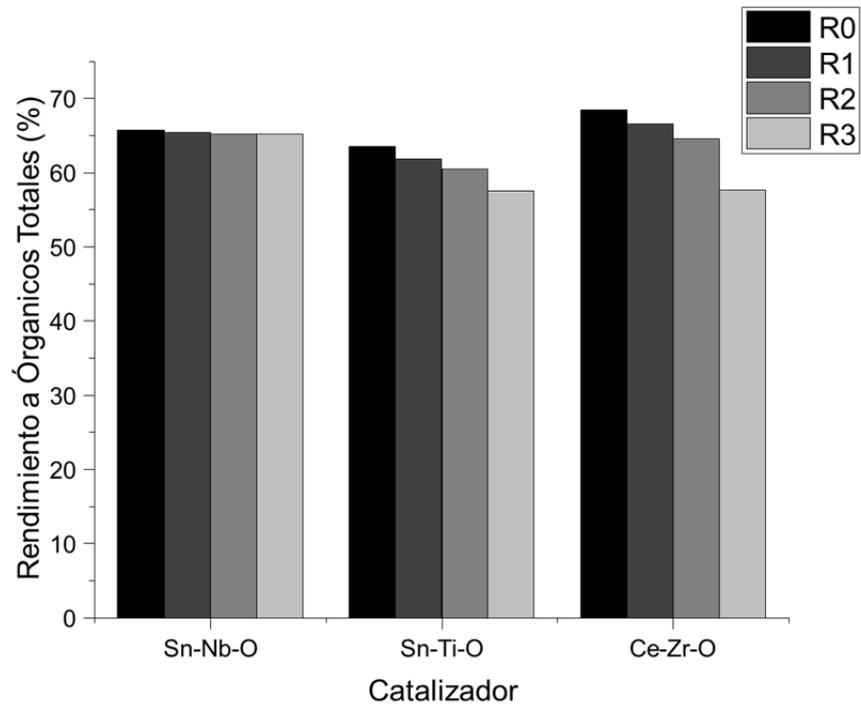


FIG. 8



**FIG. 9**