

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 719**

21 Número de solicitud: 201630339

51 Int. Cl.:

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 23/847 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.03.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.10.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070167

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**DOMINE, Marcelo Eduardo;
LOPEZ NIETO, Jose Manuel;
DELGADO MUÑOZ, Daniel y
FERNANDEZ-ARROYO NARANJO, Alberto**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA VALORIZACIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS PRESENTES EN FRACCIONES ACUOSAS DERIVADAS DE BIOMASA**

57 Resumen:

Procedimiento para la valorización de compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de biomasa.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos, para su posterior uso como componentes de combustibles (preferentemente en el rango C5-C16), mediante la transformación catalítica de compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de tratamientos primarios de la biomasa, que puede comprender al menos las siguientes etapas: i) poner en contacto la mezcla acuosa conteniendo los compuestos oxigenados derivados de la biomasa con un catalizador que comprende al menos W y/o Nb, y combinaciones de Nb y W con otros elementos, ii) 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; y iii) recuperar los productos obtenidos mediante un proceso de separación líquido/líquido de las fases acuosa y orgánica.

ES 2 638 719 A1

Procedimiento para la valorización de compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de biomasa

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención pertenece al campo de la síntesis y aplicación de catalizadores 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

La biomasa, junto con el CO₂, 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 el proceso [F. Cherubini y col., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 534].

15

20

25

30

En este contexto, y tras un tratamiento primario de la biomasa (principalmente vegetal o de tipo lignocelulósica), por ejemplo mediante procesos de pirólisis térmica o catalítica, se pueden obtener mayoritariamente los llamados aceites de pirolisis 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].

10

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].

15

20

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

25

30

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 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, 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.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15

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

20

(a) poner en contacto una mezcla acuosa conteniendo compuestos oxigenados derivados de tratamientos primarios de la biomasa con un catalizador, que comprende al menos W y/o Nb y que, en su forma calcinada, presenta al menos un material ordenado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos y un difractograma de rayos X en el que al menos se observan líneas de difracción correspondientes a ángulos 2θ a $22,7\pm 0,4$ y $46,6\pm 0,4$;

25

(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;

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

30

Según una realización particular, el procedimiento de la presente invención para la transformación catalítica de compuestos 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:



en la que:

- A es un metal del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos,
- B es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o elementos de los grupos III, IV y V.

- 5
- a y b están comprendidos de entre 0 y 12,0, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$)
 - c está comprendido de entre 0 y 2,0,
 - d está comprendido de entre 0 y 4,0 y
 - e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W, Nb y el elemento B.

10

Según esta realización, el catalizador debe cumplir con la condición de que el catalizador comprenda al menos W y/o Nb y que, en su forma calcinada, presenta al menos un material ordenado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos y un difractograma de rayos X en el que al menos se observan líneas de difracción correspondientes a ángulos 2θ a $22,7 \pm 0,4$ y $46,6 \pm 0,4$.

15

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.

20

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

25

- 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.

30

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

Los elementos W, Nb y los metales A y B 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, y más preferentemente sulfatos.

5 El W se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como ácido wolfrámico, wolframato amónico, metawolframato amónico, parawolframato amónico u óxido de wolframio.

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

15 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.

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

25 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.

30 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h⁻¹) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 450 y 650°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.

5 Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente, empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo W, Nb, y los elementos A y B). La temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes empleando métodos hidrotermales. 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, 10 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 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 W, Nb y los elementos A y B 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, y más preferentemente sulfatos. Como disolvente se pueden usar agua, metanol, etanol, iso- 20 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 25 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.

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 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.

- 5 Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición $W_aNb_bA_cB_dO_e$, en la que d es cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



en la que:

- 10 - A es un metal del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos
 - a y b están comprendidos de entre 0 y 12, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$)
 - c está comprendido de entre 0,0001 y 2,0 y
 - e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W y Nb.
- 15 De nuevo la fórmula anterior debe cumplir con la condición de que el catalizador comprenda al menos W y/o Nb y que, en su forma calcinada, presenta al menos un material ordenado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos y un difractograma de rayos X en el que al menos se observan líneas de difracción correspondientes a ángulos 2θ a $22,7 \pm 0,4$ y $46,6 \pm 0,4$.

20 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.

25 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,
 30 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, o bien por métodos

hidrotermales.

5 Los elementos W, Nb y el metal A 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, y más preferentemente sulfatos.

10 El W se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como ácido wolfrámico, wolframato amónico, metawolframato amónico, parawolframato amónico u óxido de wolframio.

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

15 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.

20 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.

25 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.

30 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h⁻¹) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 450 y 650°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

5 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.

10 Según esta realización, el catalizador se obtiene, como se ha indicado anteriormente, empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo W, Nb y el metal A). La temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes empleando métodos hidrotermales. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, entre 100 y 250°C y, más concretamente, entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más concretamente entre 24 y 200 horas.

15 También es posible que el catalizador se obtenga 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 W, Nb y el elemento A 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, y más
20 preferentemente sulfatos. Como disolvente se pueden usar agua, metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo, dioxano y 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 entre hidróxidos de metales
25 alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, 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.

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 $W_aNb_bA_cB_dO_e$, en la que c es cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



donde:

- B es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o elementos de los grupos III, IV y V
- a y b están comprendidos de entre 0 y 12,0, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$)
- d está comprendido de entre 0,0001 y 4,0 y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W, Nb y el elemento B.

De nuevo con la condición de que el catalizador comprenda al menos W y/o Nb y que, en su forma calcinada, presenta al menos un material ordenado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos y un difractograma de rayos X en el que al menos se observan líneas de difracción correspondientes a ángulos 2θ a $22,7 \pm 0,4$ y $46,6 \pm 0,4$.

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 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.

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

5

Los elementos W, Nb y el metal B 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, y más preferentemente sulfatos.

10

El W se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como ácido wolfrámico, wolframato amónico, metawolframato amónico, parawolframato amónico u óxido de wolframio.

15

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⁻¹) o en estático. La temperatura se

sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 450 y 650°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, empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo W, Nb y el elemento B). La temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes empleando métodos hidrotermales. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, entre 100 y 250°C y, más concretamente, entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más concretamente entre 24 y 200 horas.

También es posible que el catalizador se obtenga 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 W, Nb y el elemento B 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, y más preferentemente sulfatos. Como disolvente se pueden usar agua, metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo, dioxano y 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 entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, 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 otra realización alternativa de la presente invención, otros elementos, tales como

un metal alcalino o metal alcalinotérreo, pueden también incorporarse después de la etapa de calcinación por impregnación o precipitación. En este caso, el sólido resultante será sometido a una segunda etapa de calcinación.

- 5 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.

15

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un catalizador que partiendo de la fórmula con la composición $W_aNb_bA_cB_dO_e$, en la que c y d son cero, presenta la siguiente fórmula empírica:



20

donde:

- a y b están comprendidos de entre 0 y 12, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$)
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W y Nb.

25

Con la condición de que el catalizador comprenda al menos W y/o Nb y que, en su forma calcinada, presenta al menos un material ordenado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos y un difractograma de rayos X en el que al menos se observan líneas de difracción correspondientes a ángulos 2θ a $22,7 \pm 0,4$ y $46,6 \pm 0,4$.

30

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
- 5 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, o bien por métodos hidrotermales.

10

Los elementos W 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, y más preferentemente sulfatos.

15

El W se puede incorporar a la etapa de mezclado preferentemente como ácido wolfrámico, wolframato amónico, metawolframato amónico, parawolframato amónico u óxido de wolframio.

20

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

25

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.

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.

5 Esta etapa de calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales de entre 1 y 400 h⁻¹) o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente en un rango comprendido de entre 250 y 850°C y más preferiblemente de entre 450 y 650°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 10 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.

15 Según esta realización particular, el catalizador se puede obtener, como se ha indicado anteriormente, empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo W y Nb). La temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes empleando métodos hidrotermales. Así, la temperatura de síntesis se encuentra, preferiblemente, entre 100 y 250°C y, más 20 concretamente, entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis es, preferiblemente, de entre 6 y 500 horas, y más concretamente entre 24 y 200 horas.

Además, el catalizador se puede obtener por co-precipitación de los elementos, ya sea a partir de compuestos precursores conteniendo los distintos elementos o de los 25 propios elementos puros en disolución. Como compuestos precursores conteniendo los elementos W 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, y más preferentemente sulfatos. Como disolvente se pueden usar agua, metanol, etanol, iso-propanol, acetonitrilo, dioxano y mezclas de los 30 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 entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio o agua amoniacal, 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.

5 Según la realización particular, otros elementos, tales como un metal alcalino o metal alcalinotérreo, pueden también incorporarse después de la etapa de calcinación por impregnación o precipitación. En este caso, el sólido resultante será sometido a una segunda etapa de calcinación.

10 El catalizador descrito según esta realización 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
15 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:

- los catalizadores que comprenden W y/o Nb, y combinaciones de Nb y/o W con otros
25 elementos, en el que al menos W y/o Nb están presentes en forma de al menos un óxido, proporcionan rendimientos a hidrocarburos C5-C8 mayores que los reportados con catalizadores basados en Ce-Zr, con rendimientos totales ($\approx 20\%$) 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.

Según la presente invención, el metal A del catalizador puede estar seleccionado de entre el grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y combinaciones de los mismos y más preferentemente Na, K, Cs, Mg, Ca y combinaciones de los mismos.

Además, el elemento B puede estar seleccionado de entre el grupo de los metales de transición, preferentemente Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ta, Tl, Re y combinaciones de los mismos; tierras raras, preferentemente La, Ce y combinaciones de los mismos; y elementos del grupo III, IV y V, preferentemente B, Al, Ga, Si, Sn, y Sb.

Según una realización particular, el elemento B está seleccionado de entre Ti, V, Mn, Cu, Zn, Zr, La, Ce, Al, Si y combinaciones de los mismos.

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.

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.

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.

En el procedimiento de la presente invención, la mezcla acuosa derivada de la biomasa que se introduce en el primer paso puede contener compuestos 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.

Según la presente invención, la concentración total de los compuestos 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.

5 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.

10 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 120 bares, y más preferentemente a una presión de entre 1 y 80 bares. Además, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 50 °C y 350 °C, preferentemente de entre 120 °C y 280 °C. El tiempo de contacto entre la mezcla
15 acuosa conteniendo los compuestos 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
20 preferentemente de entre 2,5 y 100.

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
25 rango comprendido de entre 50 °C y 450 °C y más preferentemente de entre 150 °C y 350 °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.

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

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

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

10 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 oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de la biomasa.

15 Las fracciones acuosas derivadas de la biomasa conteniendo distintos compuestos 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 esto ejemplo limitantes.

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

30 Además, las fracciones acuosas derivadas de la biomasa a ser tratadas por el procedimiento de la presente invención podrán contener distintos compuestos 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 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.

5 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 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.

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 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 furfural alcohol, 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 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.

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 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.

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 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.

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 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.

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 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, 15 metil-iso-propil éter, metil-butil éter, metil-sec-butil éter, etil-propil éter, etil-iso-propil éter, etil-butil éter, etil-sec-butil éter, propil-butil éter, y propil-sec-butil éter, 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 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-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.

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 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-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.

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.

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.

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.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS GRÁFICAS

5 **Fig. 1.** Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxido de wolframio [W-O hidrot.] descrito en el ejemplo 1.

Fig. 2. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxido de wolframio [W-O hidrot.] descrito en el ejemplo 2.

10

Fig. 3. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (1,8)] descrito en el ejemplo 3.

15

Fig. 4. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (1,8)] descrito en el ejemplo 4.

Fig. 5. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (1,0)] descrito en el ejemplo 5.

20

Fig. 6. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (0,7)] descrito en el ejemplo 6.

Fig. 7. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (0,3)] descrito en el ejemplo 7.

25

Fig. 8. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (1,0)] descrito en el ejemplo 8.

30

Fig. 9. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O (1,0)] descrito en el ejemplo 9.

Fig. 10. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxido de niobio [Nb-O hidrot.] descrito en el ejemplo 10.

Fig. 11. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxido niobio [Nb-O hidrot.] descrito en el ejemplo 11.

5 **Fig. 12.** Muestra el difractograma de rayos X obtenido para el catalizador basado en óxidos de cerio y circonio [Ce-Zr-O] descrito en el ejemplo 12.

Fig. 13. Muestra el difractograma de rayos X obtenido para el catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O impreg.] descrito en el ejemplo 13.

10 **Fig. 14.** Muestra el difractograma de rayos X obtenido para el catalizador basado en óxidos de wolframio y niobio [W-Nb-O co-precip.] descrito en el ejemplo 14.

Fig. 15. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio, niobio y potasio [W-Nb-K-O] descrito en el ejemplo 15.

15

Fig. 16. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio, niobio y vanadio [W-Nb-V-O (V/W=0,33)] descrito en el ejemplo 16.

20 **Fig. 17.** Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio, niobio y vanadio [W-Nb-V-O (V/W=0,17)] descrito en el ejemplo 17.

Fig. 18. Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio, niobio y cerio [W-Nb-Ce-O] descrito en el ejemplo 18.

25 **Fig. 19.** Muestra un difractograma de rayos X del catalizador basado en óxidos de wolframio y circonio [W-Zr-O] descrito en el ejemplo 19.

Fig. 20. Muestra un comparativo de la estabilidad y el mantenimiento de la actividad catalítica con los re-usos de los catalizadores Ce-Zr-O (Ej. 12) y W-Nb-O (0,7) (Ej. 6).

30

EJEMPLOS

A continuación, los inventores ilustrarán la invención por medio de distintos ensayos realizados por los inventores, que demuestran la preparación de los catalizadores y su

aplicación en el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxido de wolframio [W-O] y tratado en nitrógeno

5

En 134,8 g de agua a 80°C se añaden 31,7 g de wolframato amónico, 2,0 g de ácido oxálico y 2,45 g de ácido clorhídrico al 37%, que se mantienen en agitación durante 30 minutos. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días. El sólido obtenido se calienta a 450°C durante 2 h en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 1.

10

Ejemplo 2. Preparación de un catalizador similar al del ejemplo 1, pero activado térmicamente en aire

15

En 134,8 g de agua a 80°C se añaden 31,7 g de wolframato amónico, 2,0 g de ácido oxálico y 2,45 g de ácido clorhídrico al 37%, que se mantienen en agitación durante 30 minutos. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días. El sólido obtenido se trata a 600 °C durante 2 h en corriente de aire. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en Figura 2.

20

Ejemplo 3. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 1,8 [W-Nb-O (1,8)] y tratado en nitrógeno

25

En 235,7 g de agua a 80°C se añaden 44,0 g de metawolframato de amonio y 5,88 g de ácido sulfúrico al 96%. Por otra parte, y después de calentar a 40°C, se prepara una disolución con 65,9 g de agua desionizada y 27,2 g de oxalato de niobio, que se añadió a la disolución anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días. El sólido obtenido se calienta a 550°C durante 2 h en corriente de

30

nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 3.

5 **Ejemplo 4. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 1,8 [W-Nb-O (1,8)] y tratado en aire**

10 En 136.5 g de agua a 80°C se añaden 25.7 g de metawolframato de amonio y 2.5 g de ácido clorhídrico 37%. Por otra parte, y después de calentar a 40°C, se prepara una disolución con 38.7 g de agua desionizada y 26.2 g de oxalato de niobio, que se añadió a la disolución anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático durante 2 días y el sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se trata térmicamente 550 °C durante 2 h en corriente de aire. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el
15 mostrado en Figura 4.

20 **Ejemplo 5. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 1,0 [W-Nb-O (1,0)] y tratado en nitrógeno**

25 En 134,5 g de agua a 80°C se añaden 25,87 g de metawolframato de amonio y 1,90 g de ácido sulfúrico 96%. Por otra parte, y después de calentar a 80°C, se prepara una disolución con 71,5 g de agua desionizada y 48,5 g de oxalato de niobio que se añadió a la disolución anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días y el sólido obtenido se seca a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en
30 la Figura 5.

Ejemplo 6. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 0,7 [W-Nb-O (0,7)] y tratado en nitrógeno

En 53,8 g de agua a 80°C se añaden 10,35 g de metawolframato de amonio y 0,76 g de ácido sulfúrico al 96%. Por otra parte, y después de calentar a 40°C, se prepara una disolución con 28,6 g de agua desionizada y 19,26 g de oxalato de niobio que se
5 añadió a la disolución anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días. El sólido obtenido se calienta a 550°C durante 2 h en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la Figura 6.

10

Ejemplo 7. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 0,3 [W-Nb-O (0,3)] y tratado en nitrógeno

15 En 54.9 g de agua a 80°C se añaden 4.07 g de metawolframato amónico y 1.1 g de ácido clorhídrico al 37% que se mantienen en agitación durante 30 minutos. Paralelamente se prepara una disolución de 30.6 g de oxalato de niobio en 29.9 g de agua, la cual se añade lentamente a la primera. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175
20 °C, en estático, durante 2 días. El sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h y finalmente se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de Rayos X como el mostrado en la Figura 7.

25 **Ejemplo 8. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 1,0 [W-Nb-O (1,0)] y tratado en nitrógeno a 300°C**

30 En 134.5 g de agua a 80°C se añaden 25.87 g de metawolframato de amonio y 1.90 g de ácido sulfúrico 96%. Por otra parte, y después de calentar a 80°C, se prepara una disolución con 71.5 g de agua desionizada y 48.5 g de oxalato de niobio que se añadió a la disolución anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días y el sólido obtenido se seca a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se

calienta a 300 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en la Figura 8.

5 **Ejemplo 9. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxidos de wolframio y niobio con una relación molar W/Nb = 1,0 [W-Nb-O (1,0)] y tratado en nitrógeno a 800°C**

10 En 134,5 g de agua a 80°C se añaden 25,87 g de metawolframato de amonio y 1,90 g de ácido sulfúrico 96%. Por otra parte, y después de calentar a 80°C, se prepara una disolución con 71,5 g de agua desionizada y 48,5 g de oxalato de niobio que se añadió a la disolución anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días y el sólido obtenido se seca a 100 °C durante 16 h. Finalmente se trata a 800 °C
15 durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en Figura 9.

20 **Ejemplo 10. Preparación de un catalizador por método hidrotermal, basado en óxido de niobio [Nb-O hidrot.] y tratado en nitrógeno**

30,6 g de oxalato de niobio se disuelven en 63,2 g de agua desionizada a 80 °C en agitación. La agitación se mantiene durante 10 minutos. La mezcla se transfiere a un autoclave de acero recubierto de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C en estático durante 2 días, y el sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h. Finalmente el
25 material se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en la Figura 10.

30 **Ejemplo 11. Preparación de un catalizador similar al del ejemplo 10, pero activado térmicamente en aire**

30,6 g de oxalato de niobio se disuelven en 63,2 g de agua desionizada a 80 °C en agitación. La agitación se mantiene durante 10 minutos. La mezcla se transfiere a un autoclave de acero recubierto de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C en estático

durante 2 días, y el sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en la Figura 11.

5

Ejemplo 12. 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.

10
15

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].

20 Para sintetizar el catalizador $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, se prepara una disolución acuosa de las sales de ambos metales en proporción equimolar. Se utiliza $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ como precursores de ambos metales. En un vaso de precipitado, se pesan 11,76 g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y 6,70 g de $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ y se disuelven en 120 ml de agua destilada. A continuación, se añade gota a gota una disolución de NH_4OH al
25 28% hasta alcanzar un pH de 10. Posteriormente, la disolución se trasvasa a un balón de 250 ml cerrado y bajo agitación, donde la mezcla se deja envejecer a temperatura ambiente durante 65 horas. Posteriormente, se lava el catalizador con agua destilada mediante filtración a vacío hasta alcanzar un pH de 7. El catalizador se deja secar toda la noche a 100°C y por último, se somete a un proceso de activación mediante
30 calcinación en aire a 450°C, durante 4,5 h. Las cantidades de Ce y Zr medidas por ICP coinciden con la fórmula $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, y el difractograma de rayos X obtenido para esta muestra indica la presencia de óxidos mixtos de Ce y Zr (Fig. 12)

Ejemplo 13. Preparación de un catalizador basado en óxidos mixtos de W y Nb

[W-Nb-O impreg.] empleando un método de impregnación húmeda

Este catalizador se sintetizó para ilustrar catalizadores del tipo óxidos mixtos de W-Nb comúnmente utilizados en literatura [C. Yue y col., *Appl. Catal. B: Environ.*, 163 (2015) 370-381]. Se sintetizó un catalizador de tipo óxido mixto con una relación W-Nb similar a la empleada para el catalizador del ejemplo 6, para poder ser comparado en cuanto a la actividad catalítica con los catalizadores de la presente invención.

El catalizador se preparó por el método de síntesis por impregnación húmeda del óxido mixto W-Nb adaptando el procedimiento publicado por C. Yue y col. [*Appl. Catal. B: Environ.*, 163 (2015) 370-381].

Para sintetizar el catalizador $W_{12}Nb_{6,5}O_x$, se prepara una disolución acuosa de las sales de los dos metales en la proporción deseada. Se utiliza $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ y $C_4H_4NNbO_9 \cdot H_2O$ como precursores de ambos metales. En un vaso de precipitado, se pesan 3,84 g de $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ y 2,36 g de $C_4H_4NNbO_9 \cdot H_2O$ y se disuelven en 15 ml de agua destilada. La mezcla se coloca bajo agitación a una temperatura de 70°C y se deja evaporar el disolvente lentamente. Tras 10 horas de secado a una temperatura de 100°C, el catalizador se somete a un proceso de activación mediante calcinación en aire a 450°C durante 3,5 h. El difractograma de rayos X obtenido para esta muestra indica la presencia de óxidos mixtos de W y Nb (Fig. 13)

Ejemplo 14. Preparación de un catalizador basado en óxidos mixtos de W y Nb [W-Nb-O co-precip.] por el método de co-precipitación

Este catalizador se sintetizó para ilustrar catalizadores del tipo óxidos mixtos de W-Nb comúnmente utilizados en literatura [D. Stosic y col., *Catal. Today*, 192 (2012) 160-168]. Se sintetizó un catalizador de tipo óxido mixto con una relación W-Nb similar a la empleada para el catalizador del ejemplo 6, para poder ser comparado en cuanto a la actividad catalítica con los catalizadores de la presente invención.

En este caso, se utiliza un método similar al utilizado en la preparación del catalizador del tipo óxido mixto de Ce-Zr (Ejemplo 11) para preparar un óxido mixto W-Nb mediante un método de co-precipitación. Para ello, se adapta el procedimiento de

síntesis publicado por D. Stosic y col. [*Catal. Today*, 192 (2012) 160-168].

Para sintetizar el catalizador $W_{12}Nb_{18}O_x$, se prepara una disolución acuosa de las sales de los dos metales en la proporción deseada. Se utiliza $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ y $C_4H_4NNbO_9 \cdot H_2O$ como precursores de ambos metales. En un vaso de precipitado, se pesan 2,96 g de $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ y 5,4536 g de $C_4H_4NNbO_9 \cdot H_2O$ y se disuelven en 50 ml de agua destilada. Luego se añade gota a gota y bajo agitación una disolución de NH_4OH al 28% hasta alcanzar un pH de 9. Posteriormente, la disolución se deja envejecer a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, se lava el catalizador con agua destilada mediante filtración a vacío hasta alcanzar un pH de 7.

El catalizador se deja secar toda la noche a $100^\circ C$, y por último se somete a un proceso de activación mediante calcinación en nitrógeno a $550^\circ C$, durante 5h. El difractograma de rayos X obtenido para esta muestra indica la presencia de óxidos mixtos de W y Nb (Fig. 14)

Ejemplo 15: Modificación del catalizador del ejemplo 6 por tratamiento con sal de potasio

Se prepara una disolución de 0,13 g de bicarbonato potásico en 100 g de agua a la que se adicionan 8,0 g del catalizador obtenido en el **Ejemplo 6**. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 4 h. A continuación el sólido se separa de la disolución y se trata a $280^\circ C$ durante 2h en corriente de aire. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en la Figura 15.

Ejemplo 16. Preparación de un catalizador basado en óxido mixto de W-V-Nb-O con una relación molar $V/W = 0,33$ por método hidrotermal y tratado térmicamente en nitrógeno

31,0 g de metawolframato de amonio y 3.0 g de ácido clorhídrico 37 % se adicionan a 163,5 g de agua, y la mezcla se calienta a $80^\circ C$ y en agitación durante 30 minutos. Paralelamente se prepara una disolución de 13.7 g de sulfato de vanadilo en 62.1 g de agua a temperatura ambiente que se añade lentamente a la primera. A continuación

se prepara una disolución de 12.0 g de oxalato de niobio en 29.1 g de agua a 80 °C, la cual se adiciona lentamente a la mezcla anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático durante 2 días y el sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en la Figura 16.

Ejemplo 17. Preparación de un catalizador similar al del ejemplo 15, con menor relación molar V/W ($V/W = 0,17$) y tratado térmicamente en nitrógeno

En 68,1 g de agua se añaden 12,9 g de wolframato amónico y 1,29 g de ácido sulfúrico 98%, y la mezcla se mantiene a 80 °C y en agitación durante 30 min. Paralelamente se prepara una disolución de 6,7 g de sulfato de vanadilo en 30,1 g de agua, la cual se añade a la primera. A continuación se prepara una disolución de 37,5 g de oxalato de niobio en 90,4 g de agua a 80 °C, la cual se adiciona lentamente a la mezcla anterior. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático durante 2 días y el sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el mostrado en la Figura 17.

Ejemplo 18. Preparación de un catalizador basado en óxido mixto de W-Ce-Nb-O por método hidrotermal y tratado térmicamente en nitrógeno

7,0 g de metawolframato de amonio, 5,4 g de tricloruro de cerio y 0,52 g de ácido clorhídrico 37 % se añaden a 54,1 g de agua a 80 °C, que se mantiene agitando durante 30 minutos. Paralelamente se prepara una disolución de 28,7 g de oxalato de niobio en 29,4 g de agua a 80 °C, la cual es adicionada lentamente a la primera, manteniéndose la agitación durante 10 minutos. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático durante 2 días y el sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h. Finalmente el material se calienta a 550 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un diagrama de difracción de Rayos X como el

mostrado en la Figura 18.

Ejemplo 19. Preparación de un catalizador basado en óxidos de wolframio y zirconio [W-Zr-O] por método hidrotermal y tratado térmicamente en nitrógeno

5

En 105.7 g de agua a 80°C se añaden 20.4 g de metawolframato amónico, 1.28 g de ácido oxálico, 1.75 g de ácido clorhídrico al 37% que se mantienen en agitación durante 30 minutos. Paralelamente se prepara una disolución de 8.9 g de cloruro de zirconilo en 31.0 g de agua, la cual se añade lentamente a la primera. La mezcla

10

resultante se transfiere a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175 °C, en estático, durante 2 días. El sólido obtenido se trata a 100 °C durante 16 h y finalmente se calienta a 450 °C durante 2 h en corriente de nitrógeno. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de Rayos X como el mostrado en la Figura 19.

15

Ejemplo 20. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de W-Nb de los Ejemplos 1, 3, 6, 7 y 10

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

20

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.

25

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):

30

| Componente | Contenido (wt%) |
|-----------------|-----------------|
| 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.

5 Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 1-xx en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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
10 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
15 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 las especies de más de 5 átomos de carbono se clasifican y cuantifican en
20 intervalos, 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-pentenal, se distinguen grupos de moléculas con 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10 átomos de carbono. Para simplificar la cuantificación de estos productos de reacción, estas
25 moléculas se agrupan en dos grandes grupos de compuestos, a saber: Productos C5-C8 y Productos C9-C10+.

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

30

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:

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

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

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

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

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

De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados para los experimentos de actividad catalítica con los catalizadores basados en W y Nb de los Ejemplos 1, 3, 6, 7 y 10:

| | Ejemplo | 1 | 3 | 6 | 7 | 10 |
|------------------------|-----------------------------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Catalizador | W-O | W-Nb-O (1,8) | W-Nb-O (0,7) | W-Nb-O (0,3) | Nb-O hidrot. |
| Conversión (%) | Ácido acético | 0,00% | 8,04% | 9,76% | 10,14% | 9,99% |
| | Propionaldehído | 86,57% | 90,13% | 89,02% | 91,03% | 92,34% |
| | Etanol | 49,83% | 47,11% | 51,30% | 52,79% | 57,57% |
| | Hidroxi-acetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,22% | 0,06% | 0,06% | 0,15% | 0,37% |
| | Acetato de etilo | 6,69% | 7,08% | 5,75% | 6,15% | 5,00% |
| | 3-pentanona | 0,18% | 0,18% | 0,18% | 0,16% | 0,19% |
| | 2-metil-2-pentalenal | 8,78% | 8,81% | 10,67% | 10,61% | 11,57% |
| | C5-C8 | 3,32% | 3,92% | 3,31% | 2,57% | 2,76% |
| | C9-C10+ | 3,37% | 4,81% | 5,12% | 5,69% | 5,61% |

| | | | | | | |
|--|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Orgánicos Totales | 15,87% | 17,78% | 19,34% | 19,18% | 20,50% |
|--|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|

Tabla 2. Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en W y/o Nb de los Ejemplos 1, 3, 6, 7 y 10.

5

De la comparación de los resultados de la Tabla 2, se observa que la conversión de hidroxacetona es en todos los casos del 100%, mientras que la conversión de ácido acético y propionaldehído aumenta al incrementar la cantidad de niobio presente en los catalizadores utilizados.

10

La acetona (producto de condensación del ácido acético) está presente en la mezcla final en cantidades inferiores al 0,5%, debido a que es un compuesto muy reactivo que puede dar lugar a productos de condensación de mayor peso molecular.

15

Además, al aumentar la cantidad de Nb en los catalizadores, los productos de condensación intermedios (C5-C8) van disminuyendo para dar lugar a productos de mayor peso molecular en posteriores etapas de condensación.

20

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. Los productos de condensación en el intervalo de C9-C10+ y el Rendimiento a Orgánicos Totales presentan el mismo comportamiento.

25

Estos resultados muestran que la combinación de óxidos de W 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 W-O sin niobio (ejemplo 1). Además, el catalizador sin wolframio Nb-O (ejemplo 9) también muestra una actividad catalítica mejorada (tanto en conversión de compuestos oxigenados como en rendimiento a orgánicos totales, >20%), incluso cuando existen pequeñas cantidades de W presentes en el catalizador (Ver resultado con bajas concentraciones de W, catalizador del Ej. 7). Todo esto indicaría que existe un rango óptimo en la relación W/Nb (entre los Ejemplos 6 y 10) en la estructura del catalizador para alcanzar los máximos rendimientos en la

30

transformación de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas derivadas de la biomasa.

5 **Ejemplo 21. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de W-Nb (Ejemplos 3, 6 y 10) frente a óxidos de W-Nb convencionales (Ejemplos 13 y 14) y Nb₂O₅ comercial (Sigma-Aldrich, CAS 1313-96-8)**

10 Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3, 6, 10, 13, 14 y de Nb₂O₅ comercial en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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 15 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

Se obtuvieron los siguientes resultados:

| Ejemplo | | 13 | 3 | 14 | 6 | - | 10 |
|------------------------|---------------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--|--------------|
| Catalizador | | W-Nb impreg. | W-Nb-O (1,8) | W-Nb-O co-precip. | W-Nb-O (0,7) | Nb ₂ O ₅ comercial | Nb-O hidrot. |
| Conversión (%) | Ácido acético | 11,13% | 8,04% | 13,04% | 9,76% | 8,66% | 9,99% |
| | Propionaldehído | 72,86% | 90,13% | 71,69% | 89,02% | 76,36% | 92,34% |
| | Etanol | 51,63% | 47,11% | 46,46% | 51,30% | 53,47% | 57,57% |
| | Hidroxi-acetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,25% | 0,06% | 0,20% | 0,06% | 0,40% | 0,37% |
| | Acetato de etilo | 6,51% | 7,08% | 7,01% | 5,75% | 6,15% | 5,00% |
| | 3-pentanona | 0,14% | 0,18% | 0,20% | 0,18% | 0,13% | 0,19% |
| | 2-metil-2-pentenal | 7,97% | 8,81% | 8,14% | 10,67% | 8,07% | 11,57% |
| | C5-C8 | 3,08% | 3,92% | 3,27% | 3,31% | 1,73% | 2,76% |
| | C9-C10+ | 2,88% | 4,81% | 4,16% | 5,12% | 5,40% | 5,61% |
| | Orgánicos Totales | 14,33% | 17,78% | 15,97% | 19,34% | 15,74% | 20,50% |

Tabla 3. Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en W y/o Nb, preparados hidrotermalmente, Ejemplos 3, 6 y 10, frente a los resultados con otros catalizadores de W-Nb preparados por métodos más convencionales (Ejemplos 13 y 14) o con Nb₂O₅ comercial.

En la Tabla 3, se comparan los resultados catalíticos de los catalizadores basados en estructuras conteniendo W-Nb-O y Nb-O preparados hidrotermalmente y descritos anteriormente (Ejemplos 3, 6 y 10) con otros catalizadores basados en óxidos mixtos de ambos metales y preparados por métodos más convencionales, y cuya preparación se describe en los Ejemplos 13 y 14. Además, con el objetivo de comparar el catalizador Nb-O, sin W (Ejemplo 10), se utiliza también un catalizador comercial de Nb₂O₅ adquirido en Sigma-Aldrich, que se activa análogamente de manera previa a su uso.

De los resultados de la Tabla 3, se observa la conversión total de la hidroxacetona en todos los casos, mientras que la conversión de ácido acético es bastante similar en todos los casos estudiados (cerca al 10-11%).

La conversión de propionaldehído es la mayor diferencia entre un tipo de catalizadores y otros. Mientras que los catalizadores basados en estructuras combinadas de W-Nb presentan conversiones >90%, el catalizador de niobio comercial y los óxidos mixtos preparados en los Ejemplos 13 y 14, presentan unas conversiones mucho menores (72-75%). 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 14-16%, lo que significa que la utilización de los catalizadores basados en estructuras específicas de W-Nb como la de los Ejemplos 3, 6 y 10 incrementa en un 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 de composición similar.

Ejemplo 22. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de W-Nb-O, preparados por método hidrotermal y tratados en nitrógeno a distintas temperaturas (Ejemplos 5, 8 y 9)

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 5, 8 y 9 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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 | | 9 | 5 | 8 |
|---|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Catalizador [Temperatura de tratamiento] | | W-Nb-O (1,0) [800 °C] | W-Nb-O (1,0) [550 °C] | W-Nb-O (1,0) [300 °C] |
| Conversión (%) | Ácido acético | 8,73% | 9,19% | 5,84% |
| | Propionaldehído | 83,66% | 90,34% | 94,49% |
| | Etanol | 43,55% | 55,56% | 52,32% |
| | Hidroxi-acetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,19% | 0,36% | 0,32% |
| | Acetato de etilo | 7,36% | 4,50% | 5,73% |

| | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| 3-pentanona | 0,14% | 0,22% | 0,19% |
| 2-metil-2-pentenal | 8,90% | 8,96% | 9,90% |
| C5-C8 | 4,31% | 3,08% | 2,53% |
| C9-C10+ | 3,55% | 5,00% | 6,36% |
| Orgánicos Totales | 17,09% | 17,62% | 19,30% |

Tabla 4. Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en W y/o Nb, preparados hidrotermalmente y tratados en nitrógeno a distintas temperaturas, Ejemplos 5, 8 y 9.

En la Tabla 4, se comparan los resultados catalíticos de los catalizadores basados en estructuras conteniendo W-Nb-O (con una relación molar W/Nb = 1,0) preparados hidrotermalmente y luego tratados térmicamente en atmósfera de N₂ a distintas temperaturas descritos anteriormente (Ejemplos 5, 8 y 9).

De los resultados de la Tabla 4, se observa la conversión total de la hidroxacetona en todos los casos, mientras que la conversión de ácido acético es bastante similar en los catalizadores tratados a altas temperaturas, es decir a 550 y 800 °C (Ejemplos 9 y 5, respectivamente); siendo algo menor en el material tratado a menor temperatura (300 °C, Ejemplo 8).

Sin embargo, la distribución de productos observada es la mayor diferencia entre estos catalizadores. Así, a medida que disminuye la temperatura a la que han sido tratados los catalizadores (de 800 °C a 550 °C, y luego 300 °C) se observa una caída en la producción de compuestos C5-C8, que va desde 4,31% a 3,08%, llegando finalmente hasta 2,57%, respectivamente. Al mismo tiempo, se observa un aumento en la generación de productos C9->C10, desde 3,55% a 5,00% (con tratamientos a altas temperaturas), llegando hasta 6,36% (con el tratamiento a 300 °C). Esta misma tendencia de aumento de los valores observados se evidencia en los rendimientos a Orgánicos Totales, que pasan del 17,09% y el 17,62% para los catalizadores de los Ejemplos 9 y 5, al 19,30% del catalizador del Ejemplo 8. Esto significa que el

rendimiento a Orgánicos Totales, y particularmente la producción de compuesto C9->C10, puede controlarse e incluso incrementarse mediante el adecuado tratamiento térmico de los catalizadores basados en estructuras específicas de W-Nb como la de los Ejemplos 5, 8 y 9.

5

Ejemplo 23. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de la serie de W-Nb-O y Nb-O, preparados por método hidrotermal (Ejemplos 6 y 10) frente a un catalizador de Ce-Zr convencional (Ejemplo 12)

10 Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 6, 10 y 12 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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
15 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
20 equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

| Ejemplo | | 6 | 10 | 12 |
|------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|---------|
| Catalizador | | W-Nb-O (0,7) | Nb-O hidrot | Ce-Zr-O |
| Conversión (%) | Ácido acético | 9,76% | 9,99% | 17,36% |
| | Propionaldehido | 89,02% | 92,34% | 93,82% |
| | Etanol | 51,30% | 57,57% | 47,81% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,06% | 0,37% | 0,21% |
| | Acetato de etilo | 5,75% | 5,00% | 5,81% |
| | 3-pentanona | 0,18% | 0,19% | 0,15% |

| | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| 2-metil-2-pentenal | 10,67% | 11,57% | 11,03% |
| C5-C8 | 3,31% | 2,76% | 1,61% |
| C9-C10+ | 5,12% | 5,61% | 7,57% |
| Orgánicos Totales | 19,34% | 20,50% | 20,56% |

Tabla 5. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W y Nb de los Ejemplos 6 y 10 en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo frente a un catalizador Ce-Zr convencional (Ejemplo 12).

5

Las conversiones de propionaldehído e hidroxiacetona son muy similares en los catalizadores de los Ejemplos 6, 10 y 12, mientras que el catalizador del Ejemplo 12 presenta una mayor conversión de ácido acético y una menor conversión de etanol (resultados en la Tabla 5). Sin embargo, tanto la conversión global de reactivos como el Rendimiento a Orgánicos Totales observado son muy parecidos en los tres ejemplos estudiados. La única diferencia observable entre los catalizadores basados en óxidos de W-Nb (Ej. 6 y 10) y el óxido mixto de Ce-Zr (Ej. 12) radica en que los dos primeros presentan mayor producción de compuestos orgánicos en el intervalo de C5-C8, mientras que el óxido mixto preparado en el Ejemplo 12 es capaz de catalizar más fácilmente segundas reacciones de condensación, aumentando la cantidad de compuestos en el intervalo C9-C10+.

10

15

En general, los catalizadores basados en estructuras que combinan W y Nb 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.

20

Los catalizadores de los Ejemplos 6 y 12 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).

25

El estudio de AE muestra que el catalizador del tipo Ce-Zr del Ejemplo 12 presenta un 3,46% en peso de carbón (productos orgánicos depositados en el catalizador) tras el lavado. El catalizador basado en W-Nb del Ejemplo 6 sólo presenta un 1,42% 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.

5 Estos datos de caracterización se confirman mediante los análisis de TG. El catalizador de tipo Ce-Zr del Ejemplo 12 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 6, sólo presenta una pérdida de masa del 3,5% a dicha temperatura. Este catalizador también presenta una pérdida de masa del 3,4% a una temperatura cercana a 100°C correspondiente al
10 agua absorbida en los canales de la estructura cristalina. 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.

15 **Ejemplo 24. Actividad catalítica comparativa durante la reutilización de los catalizadores W-Nb-O (0,7) (Ejemplo 6) y Ce-Zr-O (Ejemplo 12)**

Se llevaron a cabo una serie de reacciones consecutivas con los catalizadores preparados en los Ejemplos 6 y 12 para comparar su actividad tras varios usos. Para
20 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).

25 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 6 y 12 (fresco o ya usado) en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °C bajo agitación
30 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.

5 Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 6 y 7, y en la Figura 20.

| | | RO | R1 | R2 | R3 |
|------------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Conversión (%) | Ácido acético | 9,76% | 7,56% | 4,92% | 0,00% |
| | Propionaldehido | 89,02% | 86,12% | 86,44% | 80,37% |
| | Étanol | 51,30% | 51,10% | 51,26% | 49,12% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,06% | 0,17% | 0,33% | 0,27% |
| | Acetato de Etilo | 5,75% | 6,14% | 6,04% | 6,49% |
| | 3-pentanona | 0,18% | 0,14% | 0,14% | 0,18% |
| | 2-metil-2-pentenal | 10,67% | 10,00% | 9,83% | 9,25% |
| | C5-C8 | 3,31% | 2,76% | 2,44% | 2,44% |
| | C9-C10+ | 5,12% | 5,45% | 5,37% | 5,70% |
| | Orgánicos Totales | 19,34% | 18,52% | 18,10% | 17,84% |

Tabla 6. Actividad catalítica durante la reutilización del catalizador W-Nb-O (0,7) del Ejemplo 6.

10

| | | RO | R1 | R2 | R3 |
|------------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Conversión (%) | Ácido acético | 17,36% | 13,37% | 3,84% | 0,00% |
| | Propionaldehido | 93,82% | 87,81% | 84,82% | 81,21% |
| | Étanol | 47,81% | 49,73% | 50,13% | 55,28% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,21% | 0,20% | 0,09% | 0,11% |
| | Acetato de Etilo | 5,81% | 6,05% | 5,99% | 6,27% |
| | 3-pentanona | 0,15% | 0,14% | 0,13% | 0,15% |
| | 2-metil-2-pentenal | 11,03% | 10,23% | 9,50% | 8,37% |

| | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| C5-C8 | 1,61% | 1,89% | 2,11% | 2,12% |
| C9-C10+ | 7,57% | 7,51% | 7,55% | 6,52% |
| Orgánicos Totales | 20,56% | 19,98% | 19,38% | 17,28% |

Tabla 7. Actividad catalítica durante la reutilización del catalizador Ce-Zr-O del Ejemplo 12.

5 En ambos catalizadores, se observa el mismo comportamiento en la conversión de los reactivos presentes en la mezcla acuosa inicial. Las conversiones de ácido acético y propionaldehído disminuyen con el número de reacciones realizadas. En cambio la conversión de etanol aumenta en el caso del catalizador basado en Ce-Zr-O (Ej. 12) y se mantiene constante en el caso del catalizador de W-Nb-O (0,7) (Ej. 6).
 10 Consecuentemente, el Rendimiento a Orgánicos Totales va disminuyendo levemente con el número de re-usos en ambos catalizadores, pero la caída es más pronunciada en el caso del catalizador Ce-Zr-O del Ejemplo 12 con una pérdida porcentual de actividad catalítica respecto de la inicial del 16%, mientras que el catalizador de W-Nb-O preparado en el Ejemplo 6 presenta una mayor estabilidad con una caída porcentual de la actividad catalítica de sólo el 7,7% (ver Figura 20).
 15

Cabe destacar que en el caso del catalizador de Ce-Zr-O del Ejemplo 12, al final de los re-usos sólo se recuperan 80 mg de los 150 mg añadidos inicialmente, mientras que se recuperan 135 mg en el caso del catalizador de W-Nb-O (0,7) del Ejemplo 6. 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.
 20

Al mismo tiempo, los análisis realizados mediante AE y TG confirman la mayor estabilidad del catalizador basado en W-Nb del Ejemplo 6 comparado con el óxido mixto de Ce-Zr preparado en el Ejemplo 12. Así, en el material W-Nb (Ej. 6) se determina por AE tan sólo un 1,5% en peso de carbón después del tercer re-uso (R3); mientras que la cantidad de carbón detectada en el catalizador de Ce-Zr (Ej. 12) tras el mismo número de re-usos alcanzó el 4,8% en peso. Así mismo, se observa por análisis TG que el catalizador de W-Nb (Ej. 6) sufre una pérdida de masa del 4,0% a temperaturas cercanas a 300-350°C correspondiente a los productos orgánicos
 25
 30

absorbidos, mientras que el óxido mixto de Ce-Zr (Ej. 12) 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.

5

Ejemplo 25. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W-Nb-O (Ejemplos 3 y 6) y de W-Nb-O con la adición de un metal alcalino, W-Nb-K-O (Ejemplo 15)

10 Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3, 6 y 15 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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
15 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
20 equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m de longitud.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

| Ejemplo | | 3 | 6 | 15 |
|------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| Catalizador | | W-Nb-O (1,8) | W-Nb-O (0,7) | W-Nb-K-O |
| Conversión (%) | Ácido acético | 8,04% | 9,76% | 11,45% |
| | Propionaldehido | 90,13% | 89,02% | 94,22% |
| | Etanol | 47,11% | 51,30% | 47,18% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,06% | 0,06% | 0,18% |
| | Acetato de etilo | 7,08% | 5,75% | 7,10% |
| | 3-pentanona | 0,18% | 0,18% | 0,16% |

| | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| 2-metil-2-pentenal | 8,81% | 10,67% | 11,97% |
| C5-C8 | 3,92% | 3,31% | 3,20% |
| C9-C10+ | 4,81% | 5,12% | 4,81% |
| Orgánicos Totales | 17,78% | 19,34% | 20,32% |

Tabla 8. Actividad catalítica comparativa para la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en W y Nb, de los Ejemplos 3, 6 y 15, activados térmicamente en atmósfera de nitrógeno.

5

De los resultados de la Tabla 8 se deduce que la incorporación en bajas concentraciones de potasio en los materiales W-Nb-O (manteniendo una relación molar W/Nb constante en la composición del material), favorece en general la obtención de actividades catalíticas ligeramente superiores a las observadas con los materiales W-Nb-O de los Ejemplos 3 y 6. Cabe destacar, que la presencia de K, en estas condiciones, aumenta la conversión de ácido acético y la formación de intermedios como el 2-metil-2-pentenal, manteniendo prácticamente constantes la formación de productos en el rango C5-C8 y C9-C10+, por lo que el Rendimiento a Orgánicos Totales se ve levemente incrementado (>20%) al utilizar este material W-Nb-K-O (Ejemplo 15).

15

Ejemplo 26. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W-Nb-O (Ejemplos 3 y 6) y de W-Nb-V-O, con la adición de V como tercer elemento metálico (Ejemplos 16 y 17)

20

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3, 6, 16 y 17 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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

25

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.

5 A continuación se muestran los resultados obtenidos con catalizadores basados en W-Nb a los cuales se les ha añadido una cantidad determinada de vanadio (Ejemplos 16 y 17), y se comparan los resultados con catalizadores W-Nb de una composición semejante:

| Ejemplo | | 15 | 3 | 16 | 6 |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| Catalizador | | W-Nb-V-O (V/W= 0,33) | W-Nb-O (1,8) | W-Nb-V-O (V/W= 0,17) | W-Nb-O (0,7) |
| Conv. (%) | Ácido acético | 12,18% | 8,04% | 7,88% | 9,76% |
| | Propionaldehido | 81,60% | 86,31% | 90,38% | 89,02% |
| | Etanol | 48,57% | 47,11% | 45,31% | 51,30% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,14% | 0,06% | 0,42% | 0,42% |
| | Acetato de etilo | 6,46% | 7,08% | 6,63% | 5,75% |
| | 3-pentanona | 0,17% | 0,18% | 0,20% | 0,18% |
| | 2-metil-2-pentenal | 9,77% | 8,81% | 10,69% | 10,67% |
| | C5-C8 | 2,80% | 3,92% | 2,77% | 3,31% |
| | C9-C10+ | 4,30% | 4,81% | 4,89% | 5,12% |
| | Orgánicos Totales | 17,28% | 17,77% | 18,97% | 19,34% |

10 **Tabla 9.** Actividad catalítica en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo de catalizadores basados en W y Nb de los Ejemplos 3 y 6 frente a los resultados de catalizadores W-Nb-V-O (Ejemplos 16 y 17).

15 De los resultados de la Tabla 9 se concluye que la actividad catalítica de las muestras que contienen V (Ej. 16 y 17) es bastante similar a su análoga sin V y con la misma composición (Ej. 3 y 6); aunque en ambos casos, al añadir vanadio en la estructura, se observa una leve disminución en el Rendimiento a Orgánicos Totales debido

principalmente al descenso en la producción de compuestos en el rango C9-C10+.

Ejemplo 27. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W-Nb (Ejemplos 3 y 6) y de W-Nb-Ce-O con la adición de Ce como tercer elemento metálico (Ejemplo 18)

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3, 6 y 18 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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 | | 3 | 18 | 6 |
|------------------------|---------------------------|-----------------|-----------|-----------------|
| Catalizador | | W-Nb-O (1,8) | W-Nb-Ce-O | W-Nb-O (0,7) |
| Conversión (%) | Ácido acético | 8,04% | 13,77% | 9,76% |
| | Propionaldehido | 86,31% | 85,05% | 89,02% |
| | Etanol | 47,11% | 47,85% | 51,30% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,06% | 0,03% | 0,42% |
| | Acetato de etilo | 7,08% | 6,32% | 5,75% |
| | 3-pentanona | 0,18% | 0,15% | 0,18% |
| | 2-metil-2-pentenal | 8,81% | 10,59% | 10,67% |
| | C5-C8 | 3,92% | 1,85% | 3,31% |

| | | | | |
|--|------------------|--------|--------|--------|
| | C9-C10+ | 4,81% | 7,22% | 5,12% |
| | Orgánicos | 17,77% | 19,83% | 19,34% |
| | Totales | | | |

Tabla 10. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W y Nb de los Ejemplos 3 y 6 en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo frente a un catalizador W-Nb-Ce-O (Ejemplo 18).

5

De los resultados de la Tabla 10 se deduce que la sustitución parcial de W por átomos de Ce en materiales W-Nb-O (manteniendo una relación de composición constante), favorece la obtención de actividades catalíticas semejantes. Cabe destacar, que la presencia de Ce, en estas condiciones, favorece las reacciones de condensación consecutivas y disminuye el número de intermedios situados en el rango de productos C5-C8, mientras que aumenta la cantidad de productos generados en el rango C9-C10+.

10

Ejemplo 28. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W-Nb (Ejemplos 3 y 6) y de W-Zr-O (Ejemplo 19)

15

Se introdujeron 3000 mg de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3, 6 y 19 en el reactor autoclave antes descrito. El reactor se cerró herméticamente, se presurizó inicialmente con 13 bares de N₂, y se calentó hasta 220 °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 | | 3 | 19 | 6 |
|--------------------|----------------------|-----------------|---------|-----------------|
| Catalizador | | W-Nb-O (1,8) | W-Zr-O | W-Nb-O (0,7) |
| Conversi ón (%) | Ácido acético | 8,04% | 1,06% | 9,76% |
| | Propionaldehido | 86,31% | 89,82% | 89,02% |
| | Etanol | 47,11% | 44,98% | 51,30% |
| | Hidroxiacetona | 100,00% | 100,00% | 100,00% |
| Rend. Final (%) | Acetona | 0,06% | 0,05% | 0,42% |
| | Acetato de etilo | 7,08% | 7,43% | 5,75% |
| | 3-pentanona | 0,18% | 0,22% | 0,18% |
| | 2-metil-2-pentenal | 8,81% | 10,65% | 10,67% |
| | C5-C8 | 3,92% | 3,30% | 3,31% |
| | C9-C10+ | 4,81% | 4,88% | 5,12% |
| | Orgánicos Totales | 17,77% | 19,09% | 19,34% |

Tabla 11. Actividad catalítica comparativa de catalizadores basados en W y Nb de los Ejemplos 3 y 6 en la transformación de compuestos oxigenados presentes en mezcla acuosa modelo frente a un catalizador W-Zr-O (Ejemplo 19).

5

De los resultados de la Tabla 11 se deduce que la sustitución de Nb por Zr en los materiales W-Metal-O, conduce a resultados en cuanto a la formación de productos y actividades catalíticas en general muy similares a las observadas con los catalizadores W-Nb-O (Ejemplo 3 y 6). Cabe destacar, que la combinación W-Zr del catalizador del Ejemplo 19, en estas condiciones, disminuye significativamente la conversión de ácido acético, mientras que la cantidad de productos generados en el rango C5-C8 y C9-C10+ son semejantes a las obtenidas con los materiales W-Nb-O (Ejemplos 3 y 6).

10

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 oxigenados derivados de tratamientos primarios de la biomasa con un catalizador, que comprende al menos W y/o Nb y que, en su forma calcinada, presenta al menos un material ordenado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos y un difractograma de rayos X en el que al menos se observan líneas de difracción correspondientes a ángulos 2θ a
- 10 $22,7\pm 0,4$ y $46,6\pm 0,4$;
- (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;
- (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

- A es un metal del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos,
- B es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o elementos de los grupos III, IV y V,
- a y b están comprendidos de entre 0 y 12,0, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$),
- c está comprendido de entre 0 y 2,0,
- 25 - d está comprendido de entre 0 y 4,0 y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W, Nb y el elemento B.

30

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



en la que:

- A es un metal del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos
- a y b están comprendidos de entre 0 y 12,0, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$),

- c está comprendido de entre 0,0001 y 1,0 y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W, Nb y A.

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



en la que:

- B es un elemento químico del grupo de los metales de transición, tierras raras o elementos de los grupos III, IV y V
- 10 - a y b están comprendidos de entre 0 y 12,0, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$),
- d está comprendido de entre 0,0001 y 4,0 y
- e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W, Nb y el elemento B.

15 5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que c y d son cero y el catalizador tiene la fórmula empírica:



en la que:

- a y b están comprendidos de entre 0 y 12, con a+b distinto de cero ($a+b \neq 0$) y
- 20 - e tiene un valor que depende del estado de oxidación de los elementos W y Nb.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que A es al menos un metal alcalino o metal alcalinotérreo seleccionado de entre Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y combinaciones de los mismos.

25

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el metal está seleccionado de entre Na, K, Cs, Mg, Ca y combinaciones de los mismos.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado por que el elemento B está seleccionado de entre el grupo de los metales de transición, tierras raras, o elementos del grupo III, IV y V.

30

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el elemento B es un metal de transición seleccionado de entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo,

Ta, Tl, Re y combinaciones de los mismos.

10. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el elemento B es una Tierra Rara seleccionada de entre La, Ce y combinaciones de los mismos.

5

11. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el elemento B es un elemento del grupo III, IV y V seleccionado de entre B, Al, Ga, Si, Sn, Sb, y combinaciones de los mismos.

10

12. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el elemento B está seleccionado de entre Ti, V, Mn, Cu, Zn, Zr, La, Ce, Al, Si, y combinaciones de los mismos.

15

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se obtienen mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos de entre 5 y 16 átomos de carbono.

20

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que los productos obtenidos están seleccionados de entre hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados, cíclicos de entre 5 y 16 átomos de carbono, conteniendo de entre 0 y 4 átomos de oxígeno.

25

15. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que los productos obtenidos son compuestos aromáticos de entre 5 y 16 átomos de carbono, conteniendo de entre 0 y 4 átomos de oxígeno.

30

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

17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración total de los compuestos oxigenados presentes en la mezcla acuosa derivada de la biomasa se encuentran en un rango comprendido

de entre 0,5 y 99,5% en peso.

5 18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que la concentración total de los compuestos oxigenados presentes en la mezcla acuosa derivada de la biomasa se encuentran en un rango comprendido de entre 1,0 y 70,0% en peso.

10 19. 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 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que el reactor es un reactor discontinuo y la reacción se lleva a cabo en fase líquida.

21. Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado por que el proceso se lleva a cabo a una presión de entre 1 a 120 bares.

20 22. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 o 21, caracterizado por que el proceso se realiza a una temperatura comprendida de entre 50 °C y 350 °C.

25 23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado por que el contacto entre la mezcla acuosa conteniendo los compuestos oxigenados derivados de la biomasa y el catalizador se realiza en un tiempo que oscila de entre 2 minutos y 200 horas.

30 24. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado por que la relación en peso entre la mezcla acuosa conteniendo los compuestos oxigenados derivados de la biomasa y el catalizador se encuentra de entre 1 y 200.

25. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que el reactor es un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por que la temperatura

de reacción está comprendida de entre 50 °C y 450 °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.

- 5 27. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contacto entre la fracción acuosa conteniendo los compuestos oxigenados y el catalizador se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, argón, hidrógeno, atmósfera de aire, aire enriquecido con nitrógeno, aire enriquecido con argón, o combinaciones de los mismos.
- 10 28. Un procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado por que se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno.

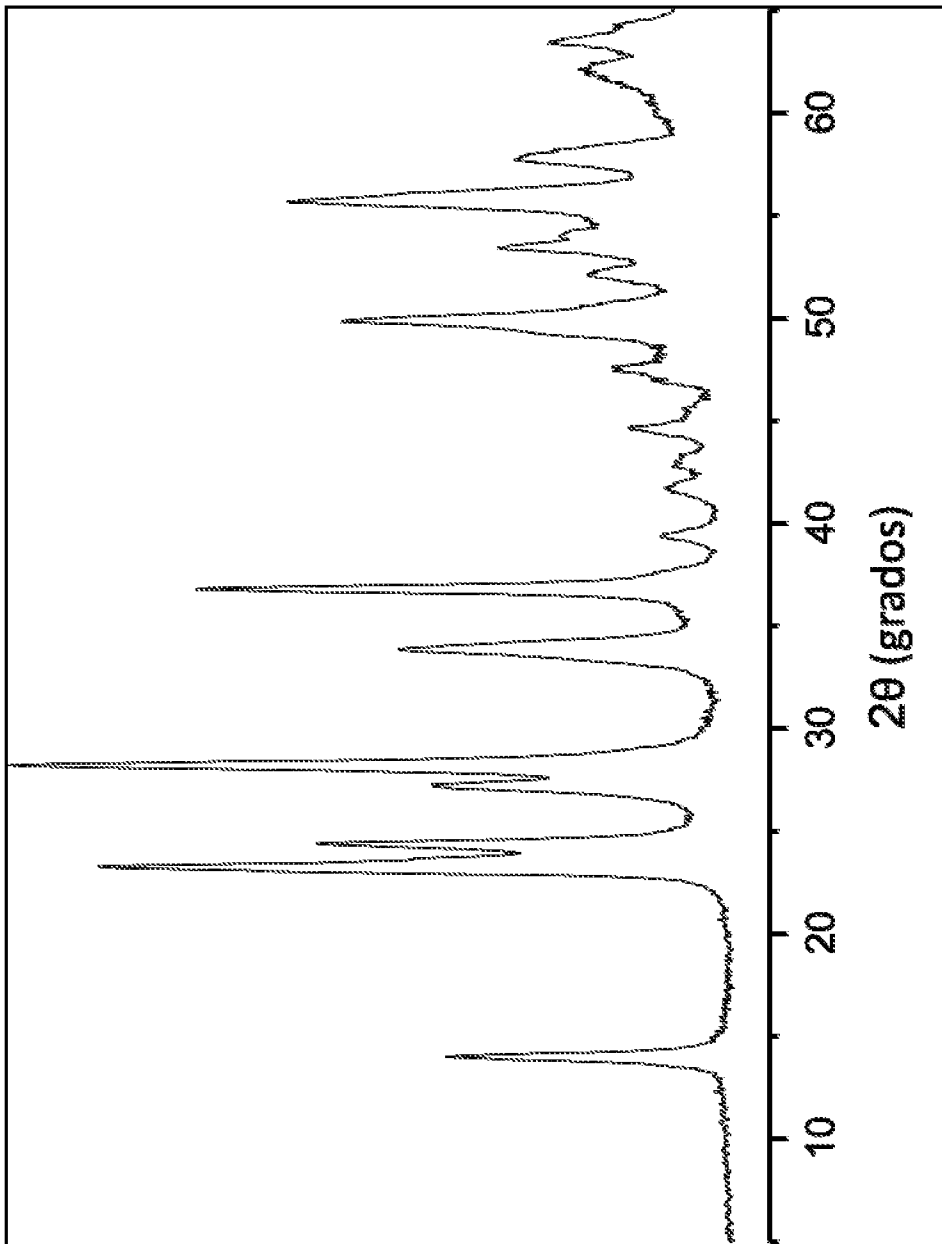


FIG. 1

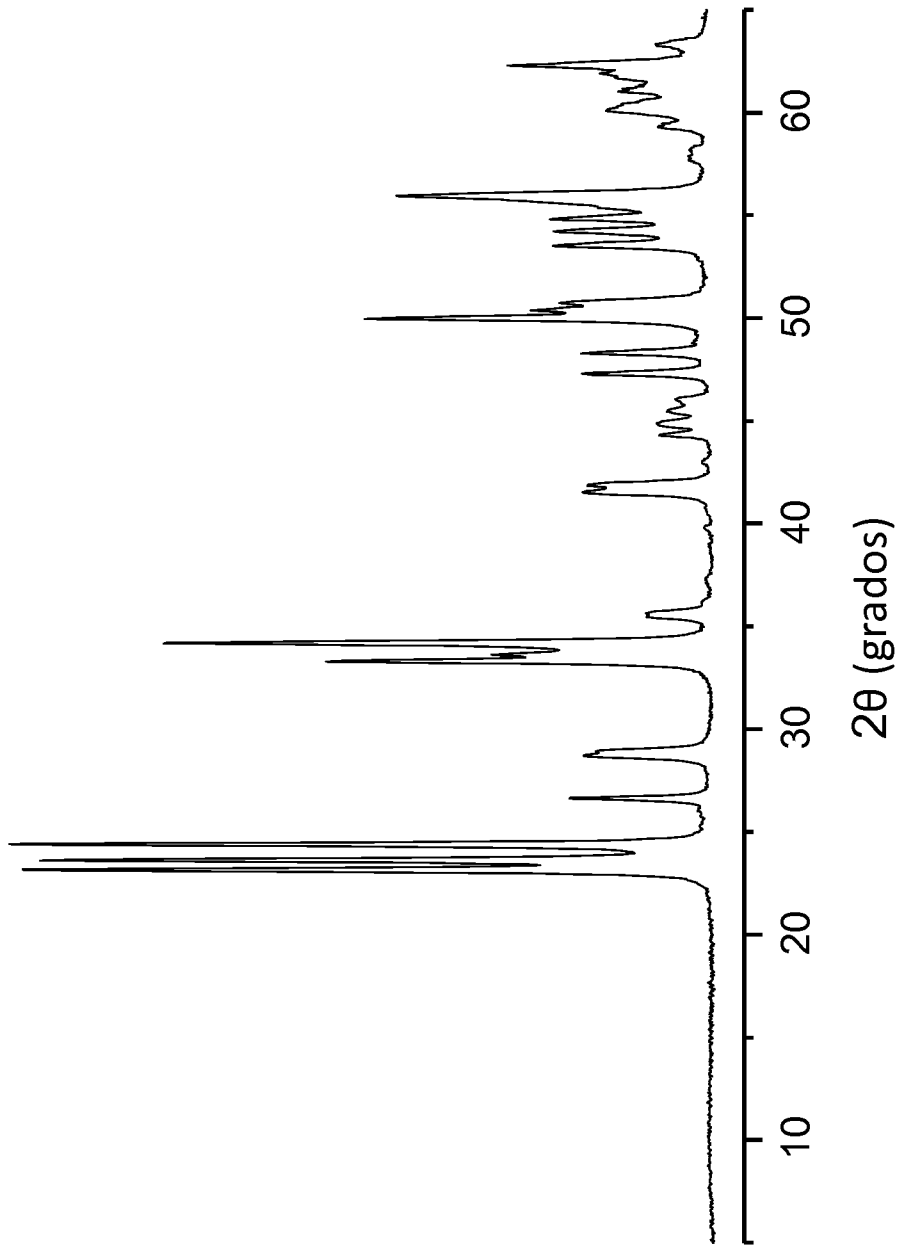


FIG.2

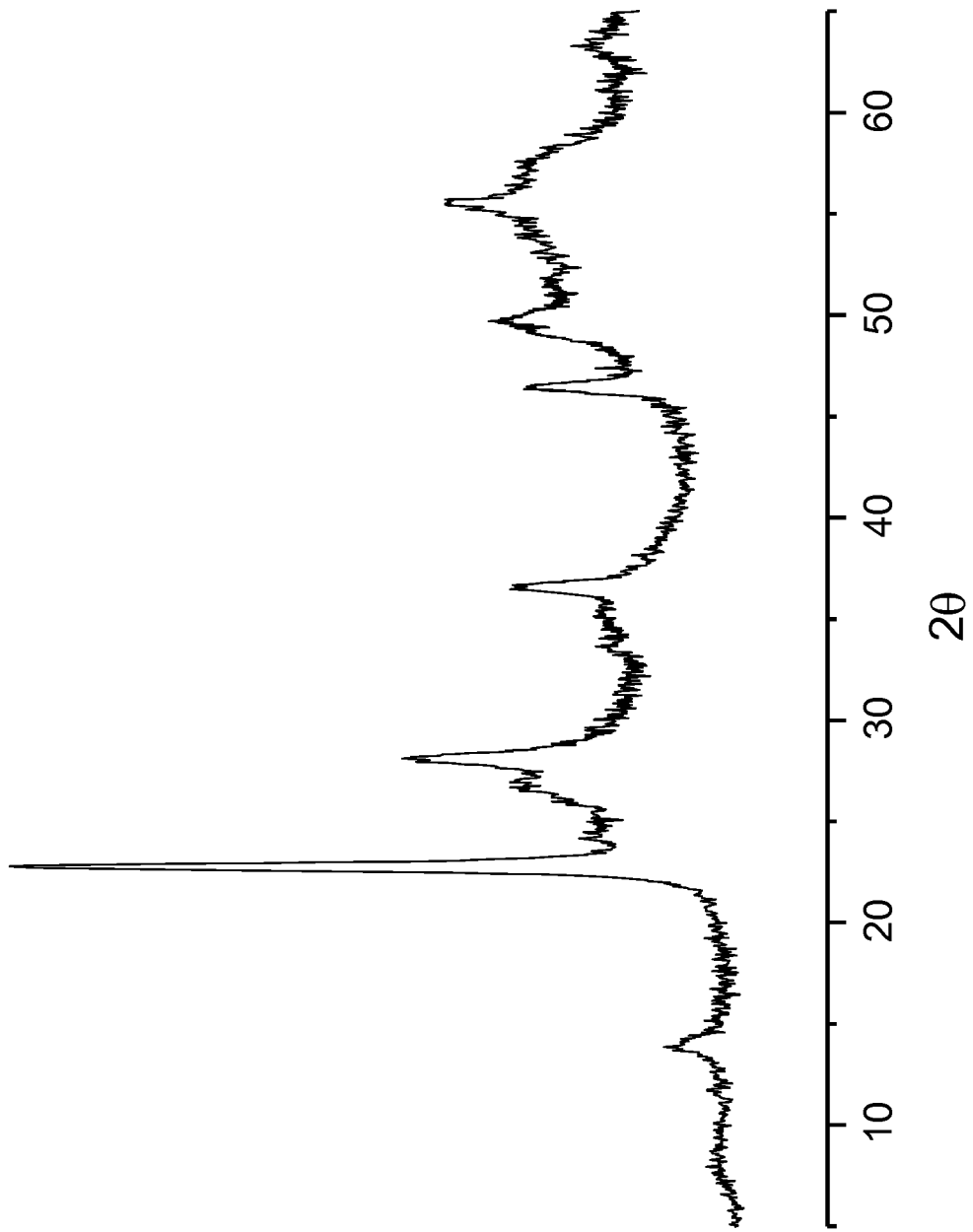


FIG.3

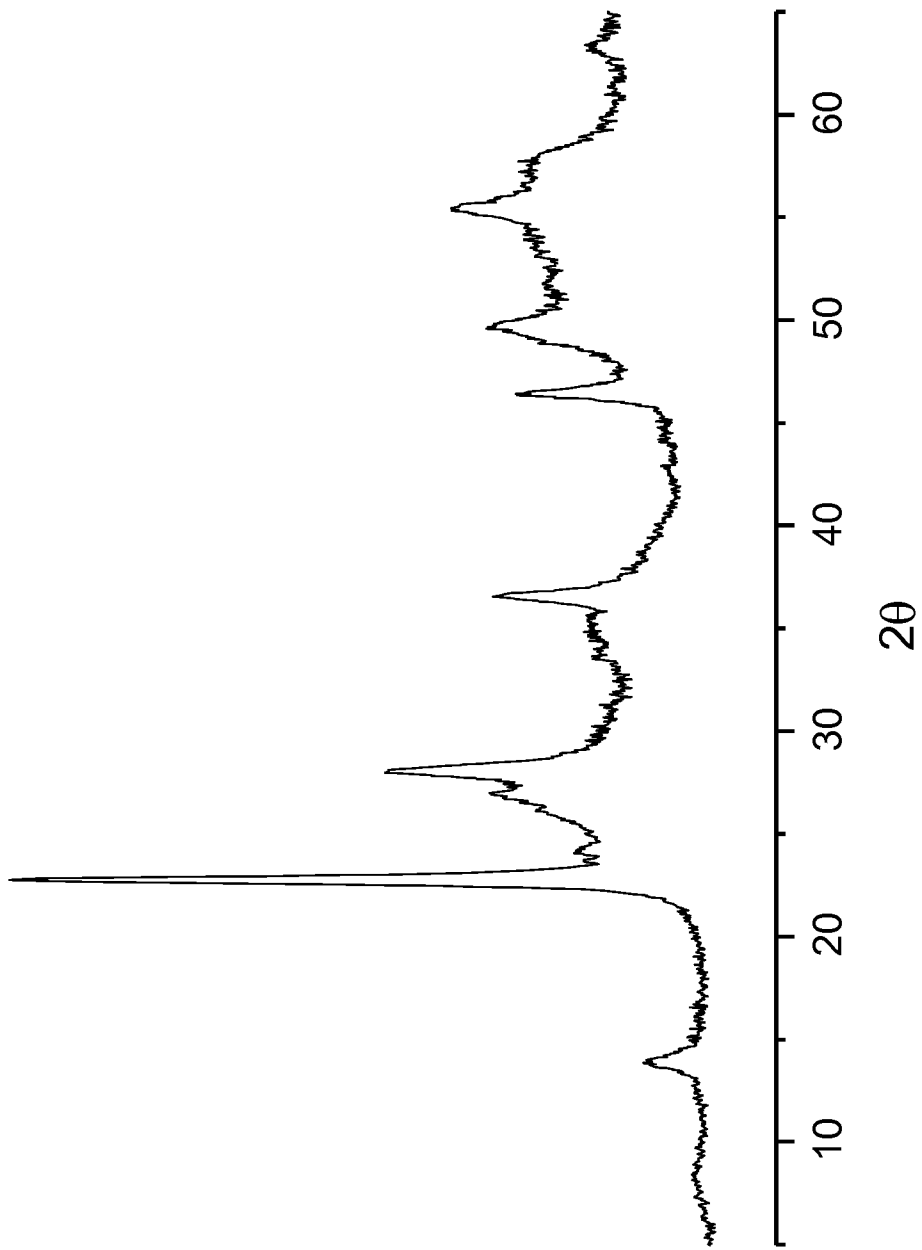


FIG. 4

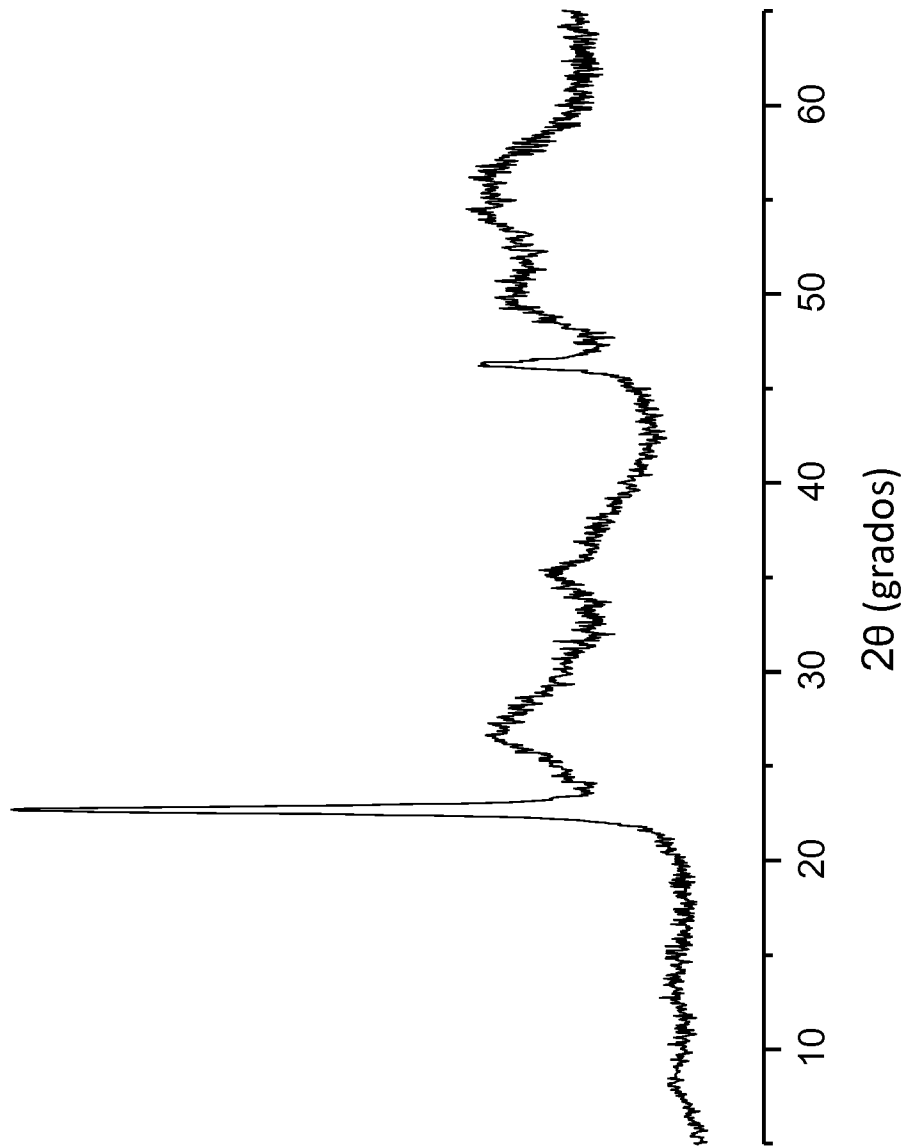


FIG.5

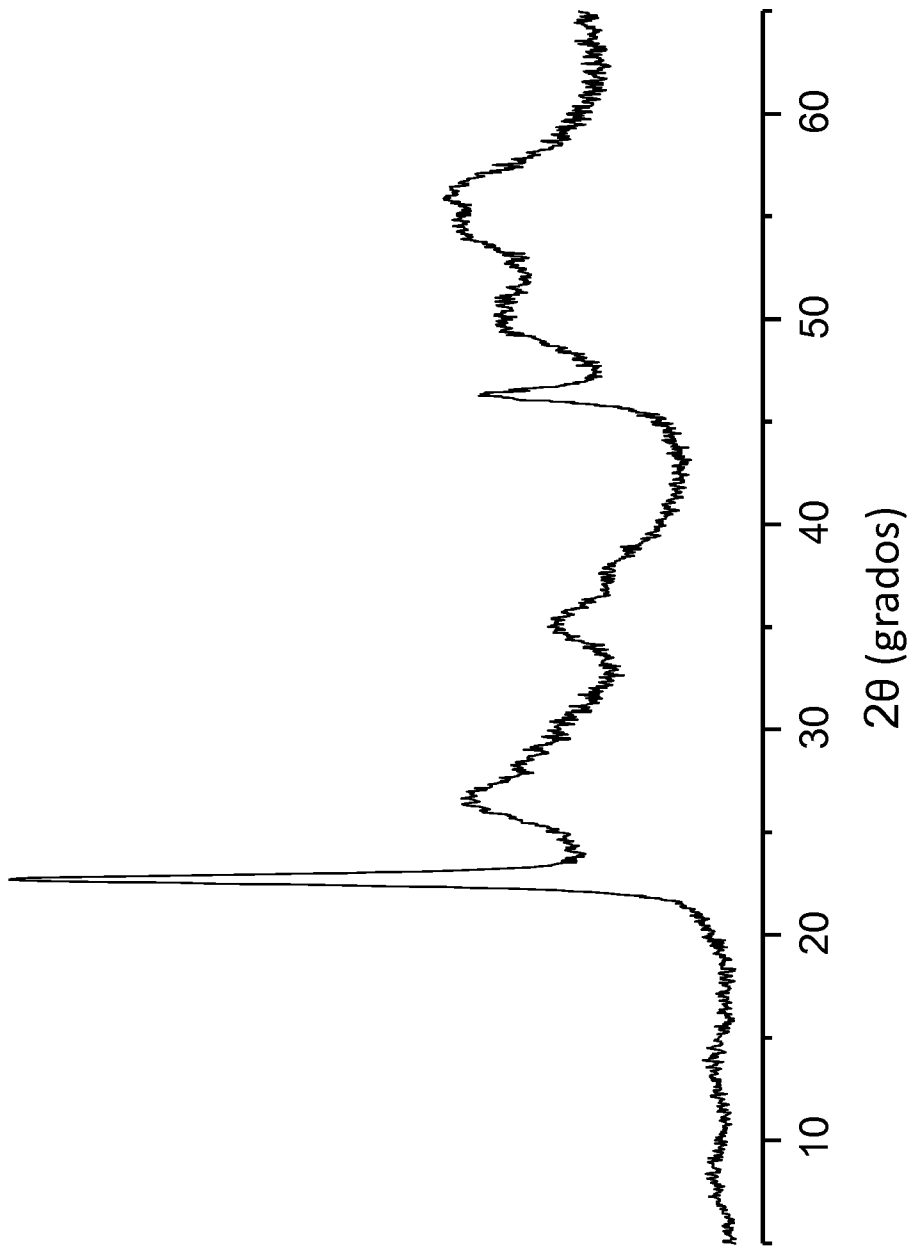


FIG. 6

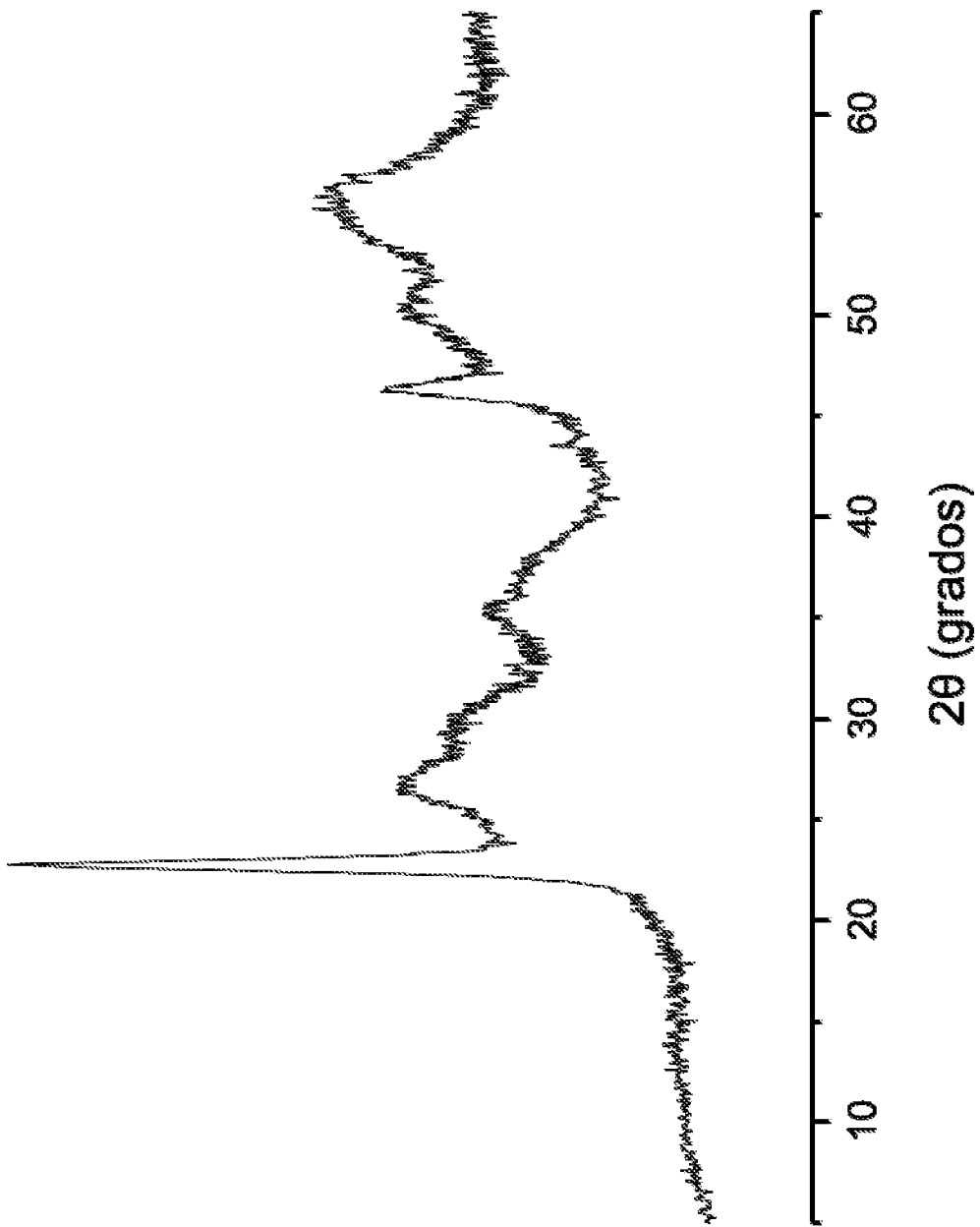


FIG. 7

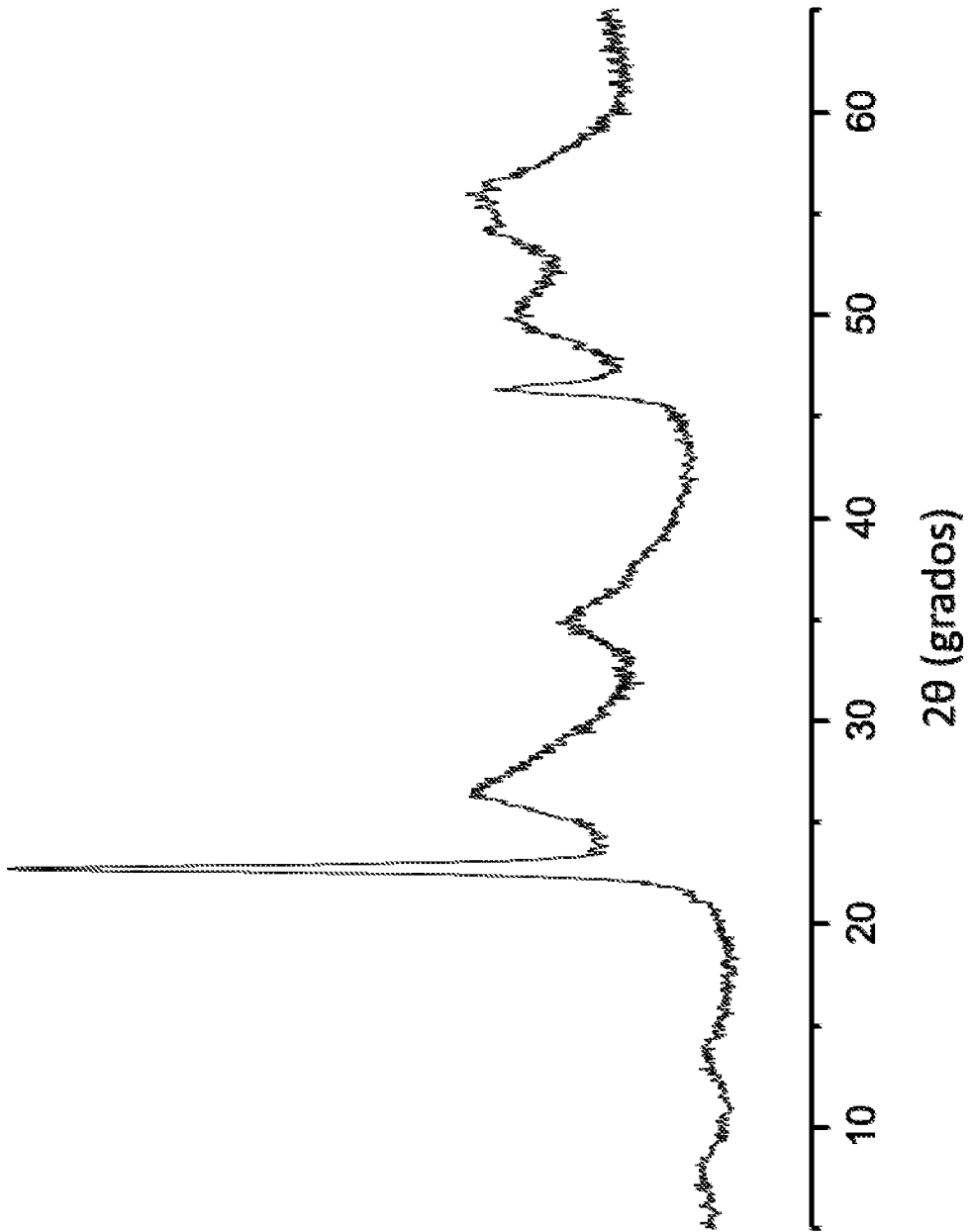


FIG. 8

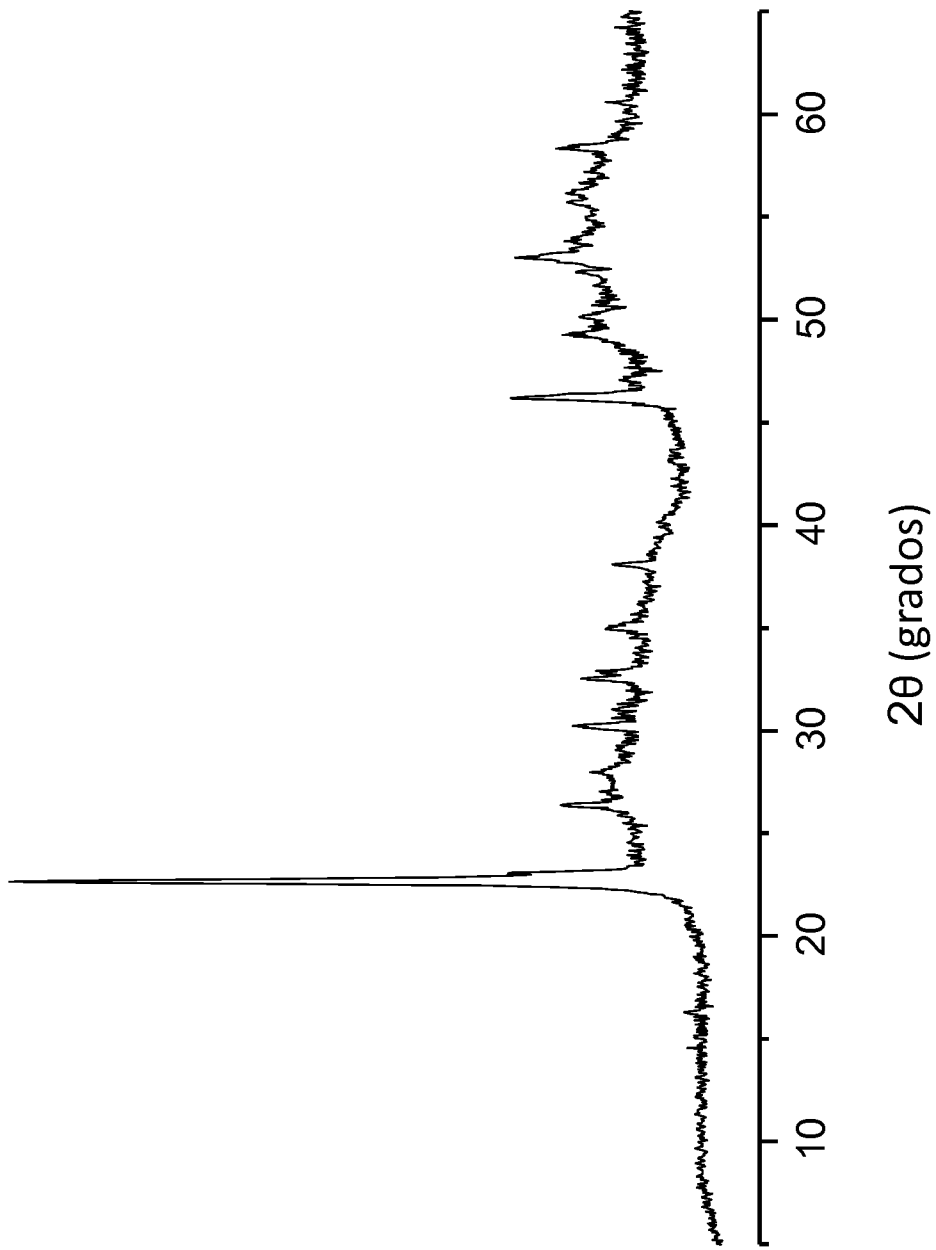


FIG.9

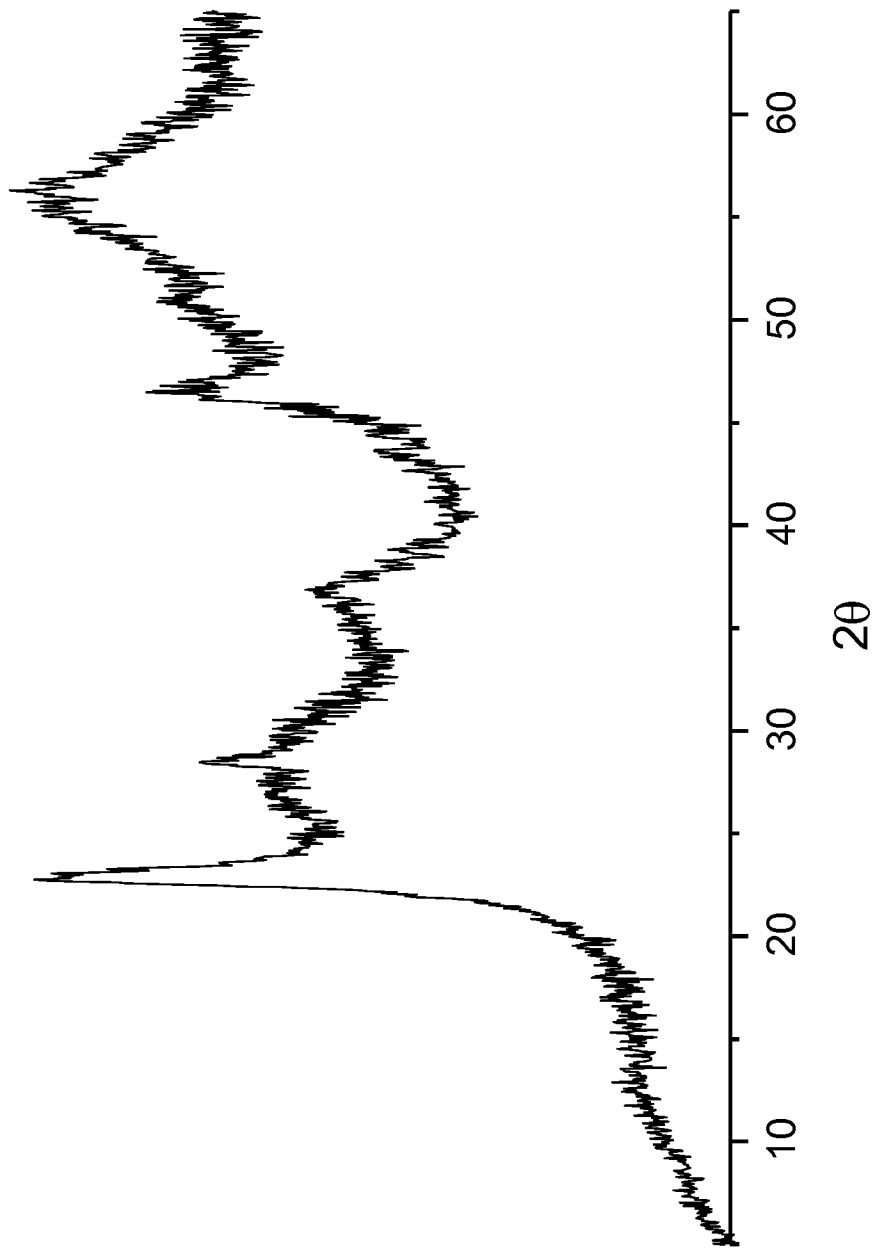


FIG. 10

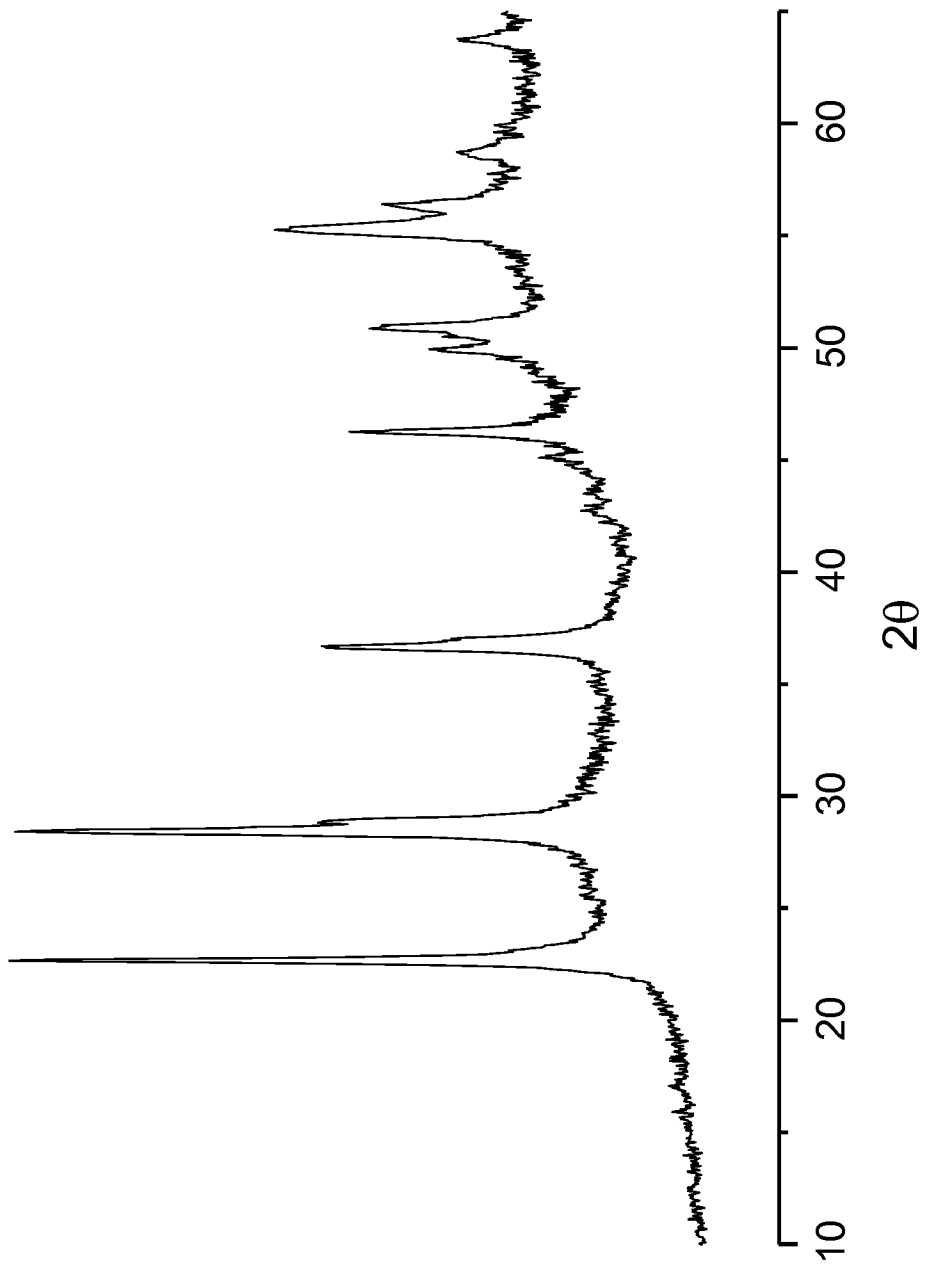


FIG. 11

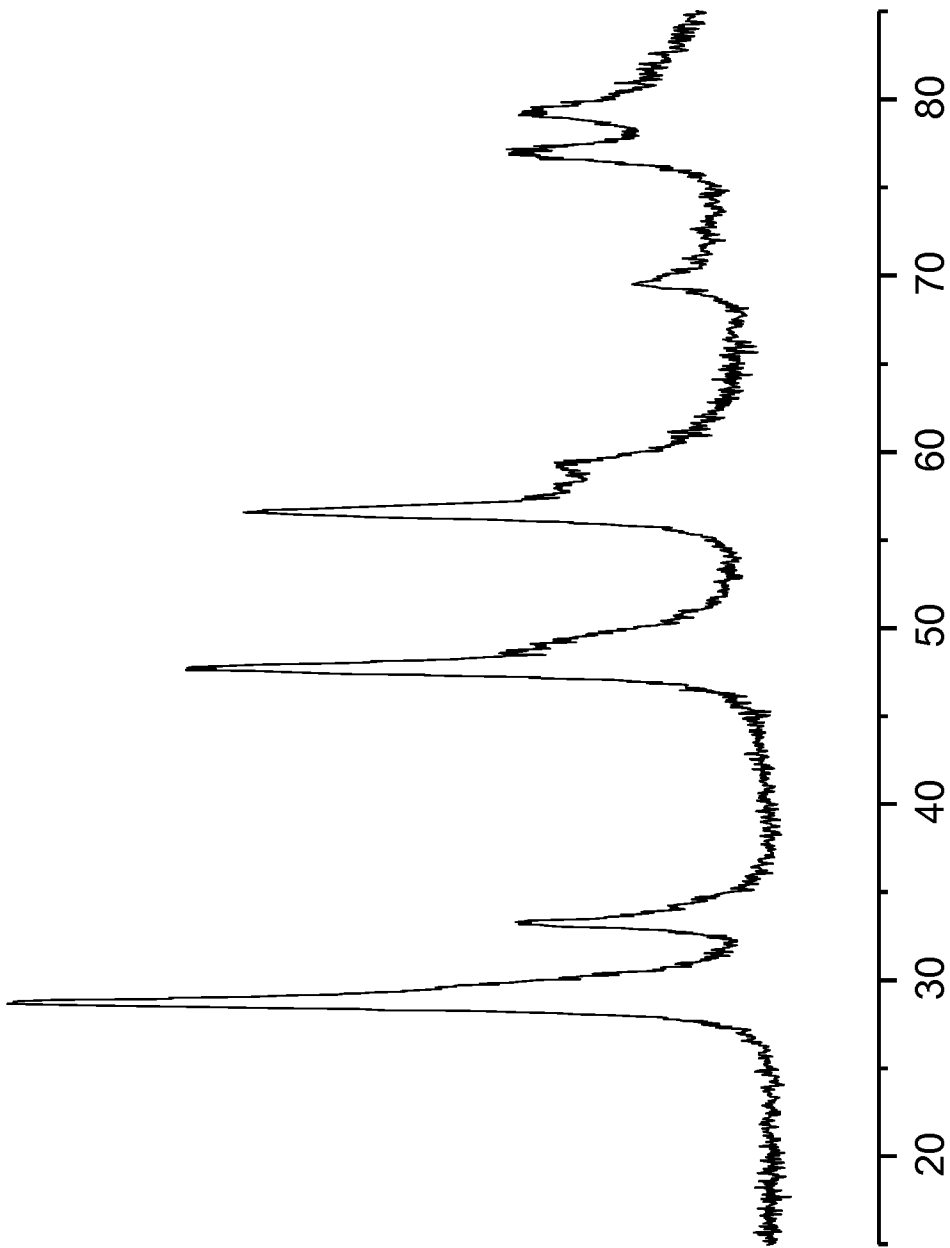


FIG.12

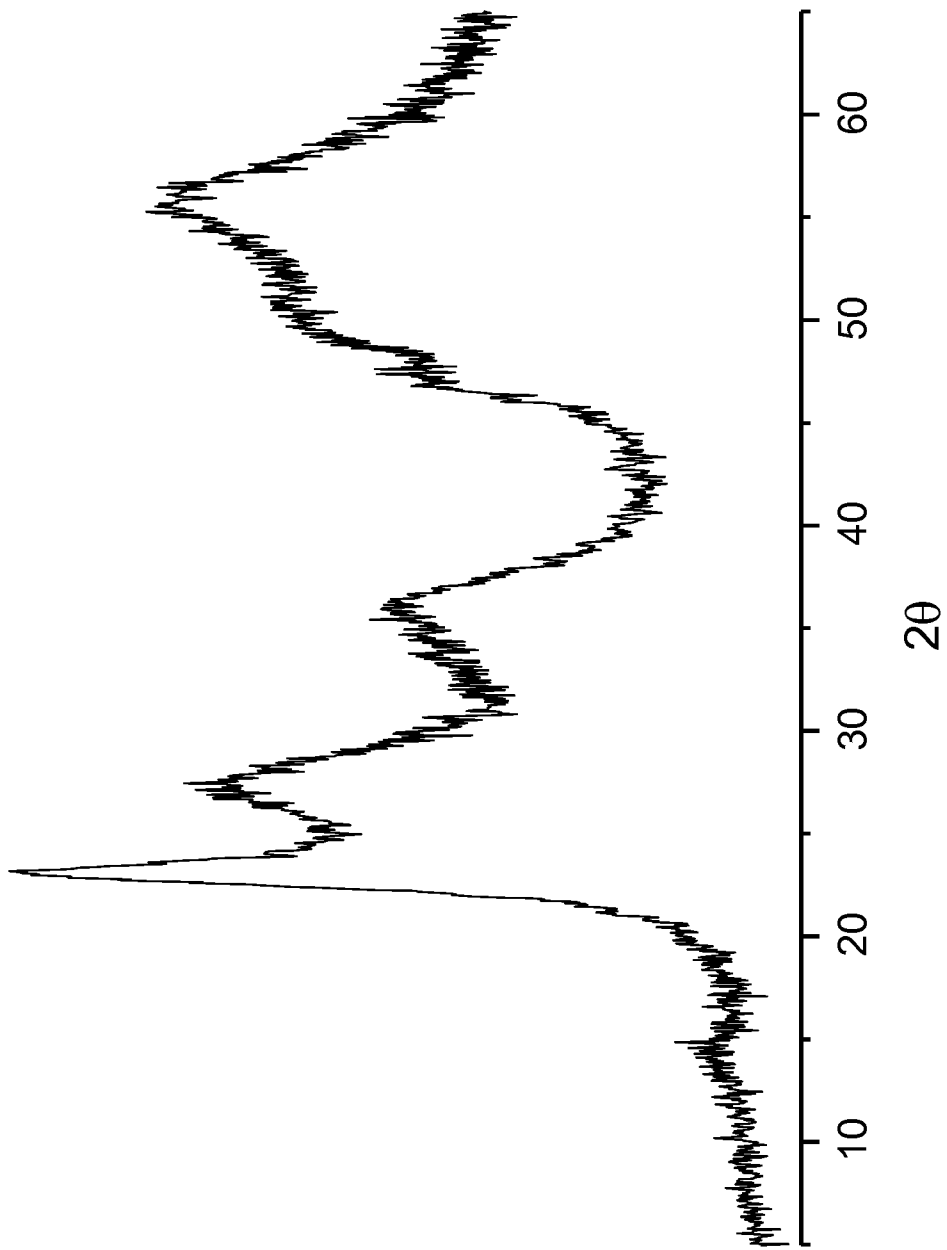


FIG.13

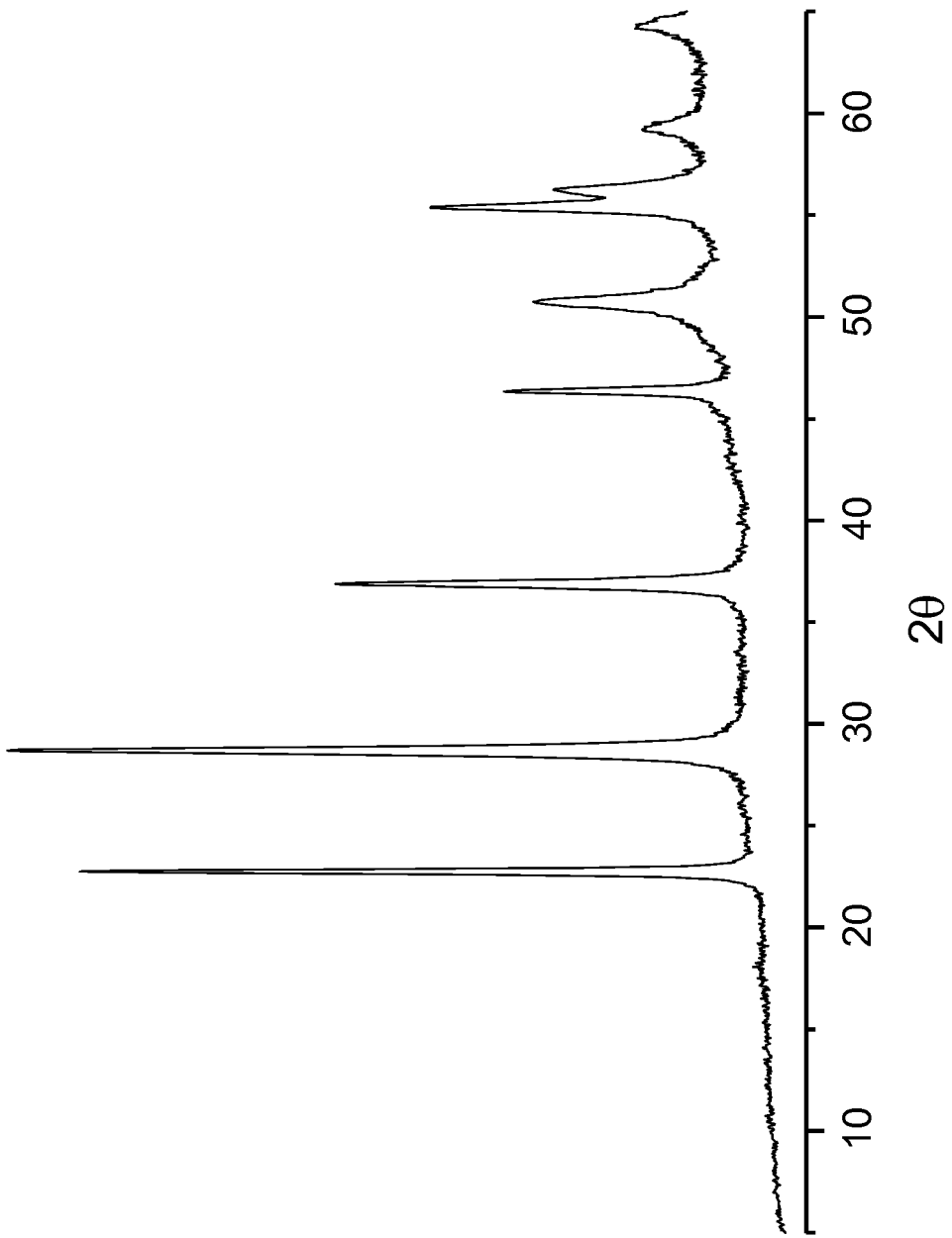


FIG.14

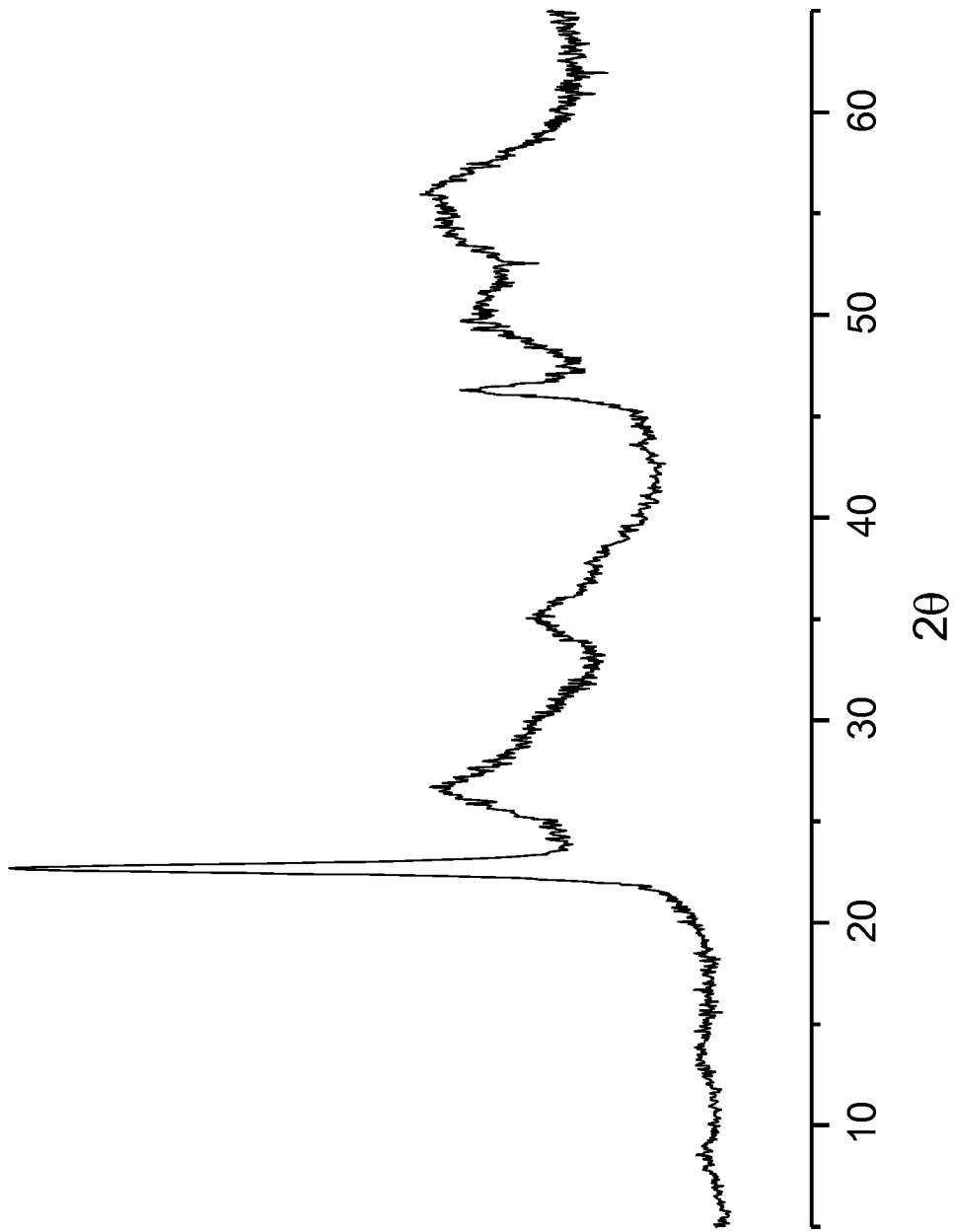


FIG. 15

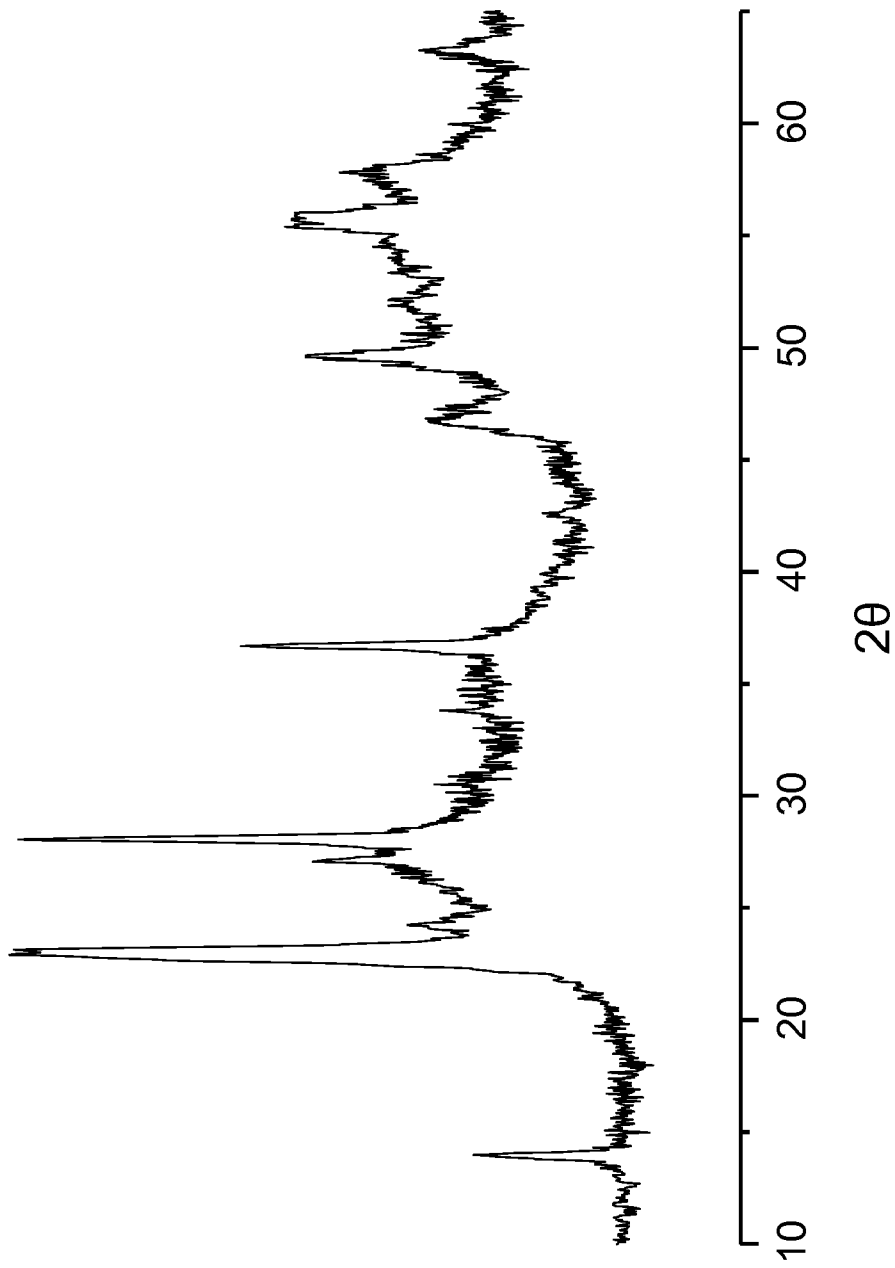


FIG. 16

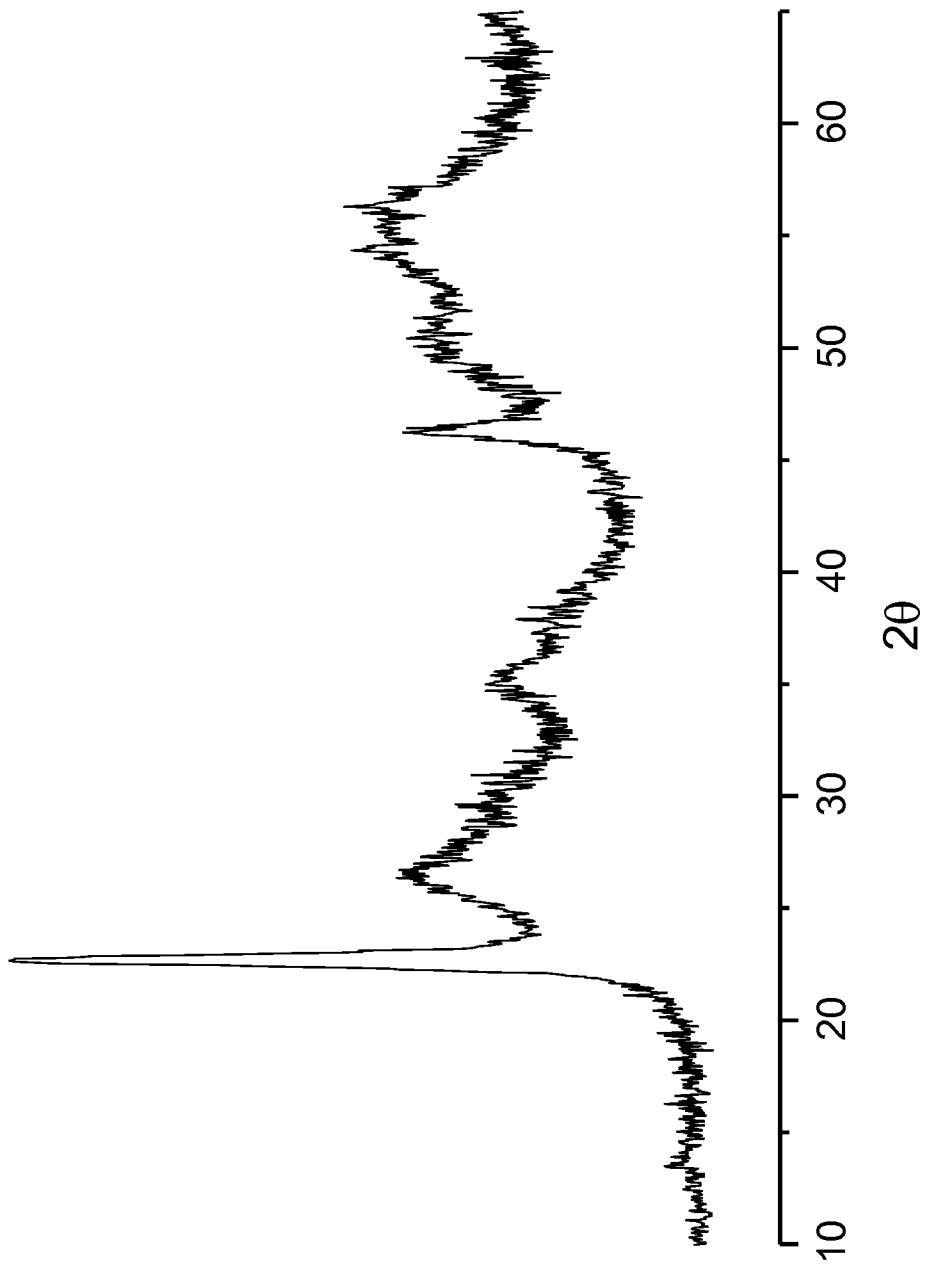


FIG. 17

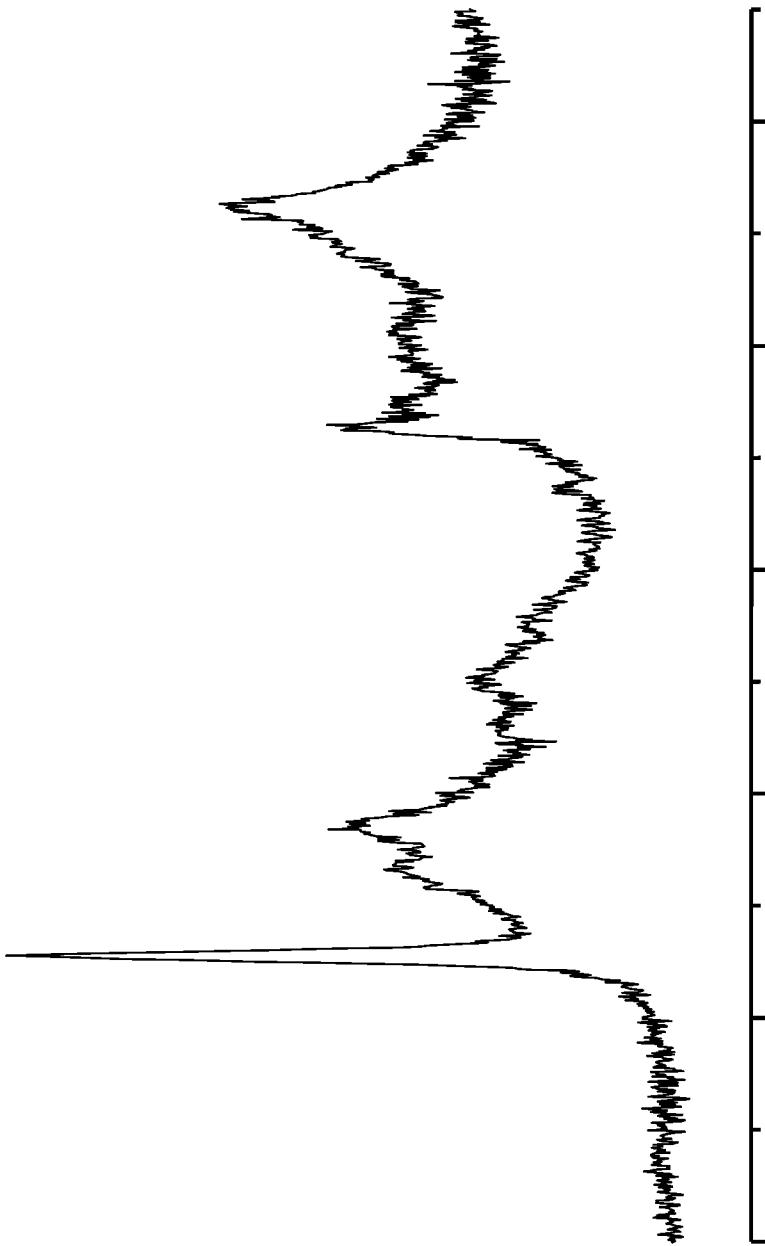


FIG. 18

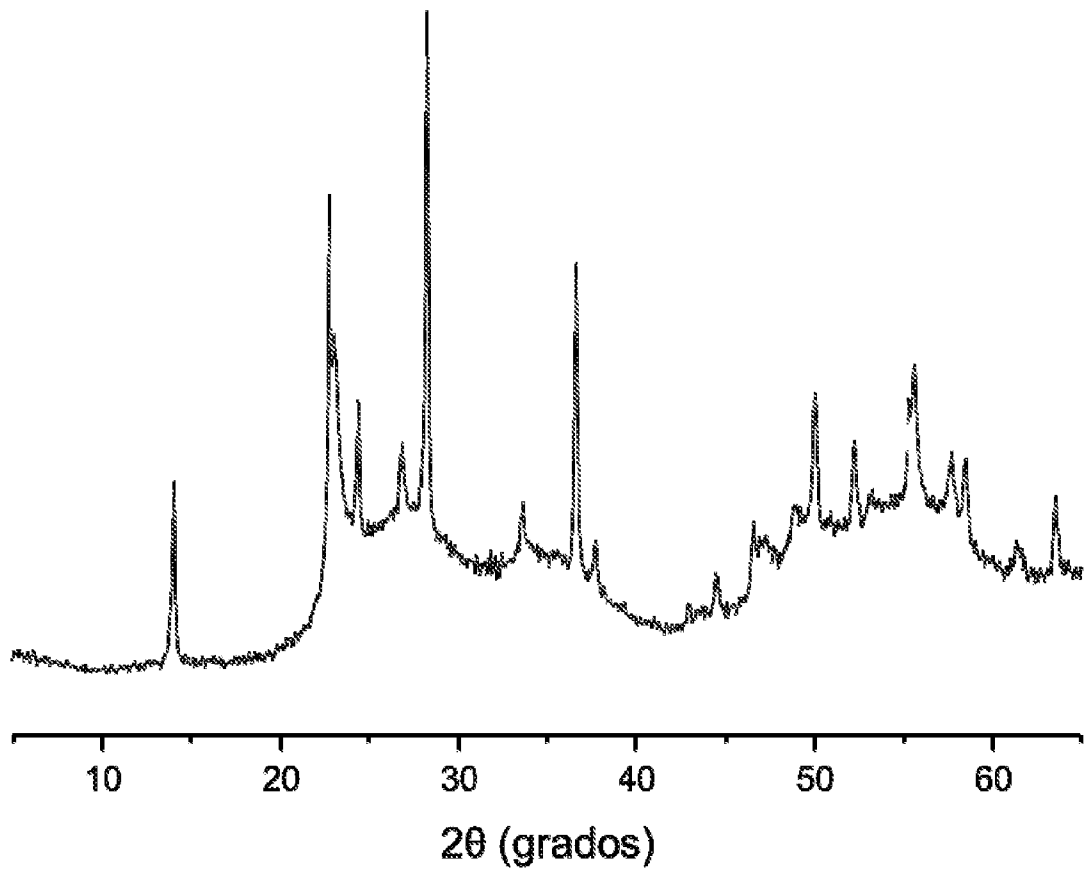


FIG. 19

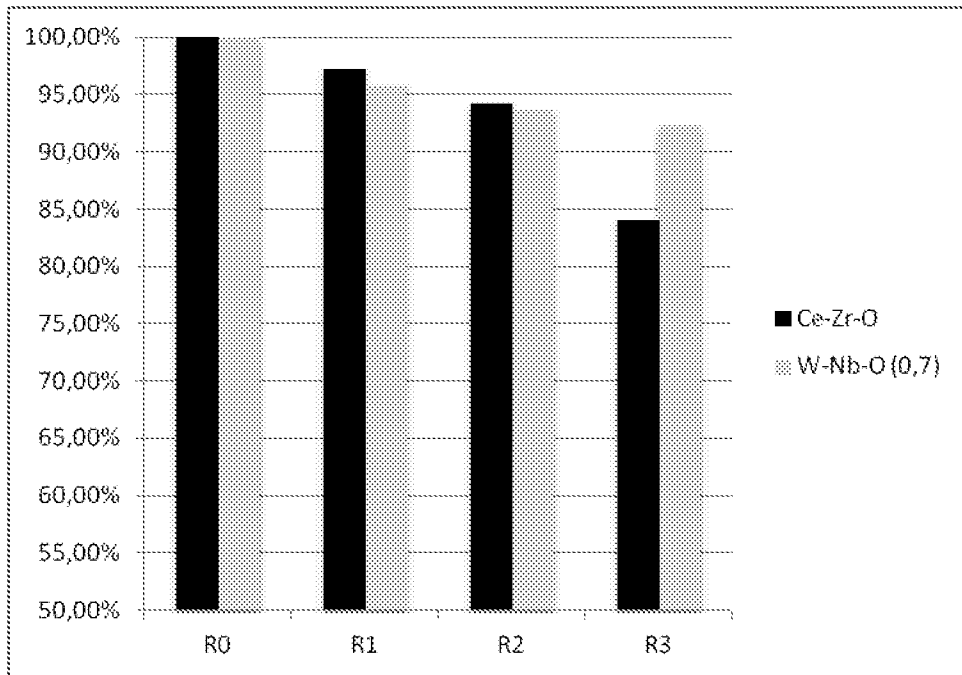


FIG. 20