



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 31/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070328

(22) Fecha de presentación internacional:

28 de abril de 2016 (28.04.2016)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201530570 28 de abril de 2015 (28.04.2015)

ES

P201530571 28 de abril de 2015 (28.04.2015)

ES

P201530572 28 de abril de 2015 (28.04.2015)

ES

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE GRANADA** [ES/ES];
HOSPITAL REAL., AVDA. DEL HOSPICIO S/N, 18071
Granada (ES).

(72) Inventores: **MALDONADO HÓDAR, Francisco José**;
Universidad De Granada - Otri, Centro De Transferencia
Tecnológica, Gran Vía De Colón, 48, 18071 Granada (ES).
CARRASCO MARÍN, Francisco; Universidad De
Granada - Otri, Centro De Transferencia Tecnológica, Gran
Vía De Colón, 48, 18071 Granada (ES). **PÉREZ
CADENAS, Agustín Francisco**; Universidad De Granada
- Otri, Centro De Transferencia Tecnológica, Gran Vía De
Colón, 48, 18071 Granada (ES). **BAILÓN GARCÍA,**

Ester María José; Universidad De Granada - Otri, Centro
De Transferencia Tecnológica, Gran Vía De Colón, 48,
18071 Granada (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,
KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

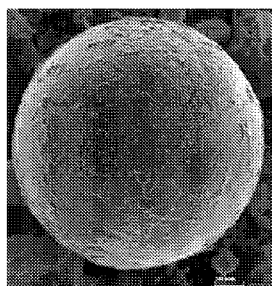
(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CARBON-GEL-BASED CATALYSTS

(54) Título : CATALIZADORES BASADOS EN GELES DE CARBÓN

A)



B)

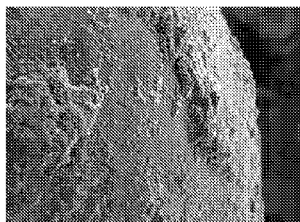


Figura 1

(57) Abstract: The invention relates to catalysts comprising a carbon phase, and to methods for producing same. The main sector in which the materials described are intended for use is pollutant elimination, in particular the degradation of organic molecules in water- and/or air-decontamination processes using ultraviolet light (UV) and visible light. Another sector in which the described materials are suitable for use is the production of unsaturated alcohols using reactions involving the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes, in liquid phase.

(57) Resumen: La presente solicitud está relacionada con catalizadores que comprenden una fase carbonosa y con procedimientos para su obtención. El sector principal de aplicación de los materiales que se describen es la eliminación de contaminantes, en particular la degradación de moléculas orgánicas en procesos de descontaminación de aguas y/o del aire empleando luz ultravioleta (UV) y luz visible. Otro sector de aplicación de los materiales que se describen es la obtención de alcoholes insaturados mediante reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, en fase líquida.



WO 2016/174295 A2



Publicada:

- *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))*

CATALIZADORES BASADOS EN GELES DE CARBÓN

SECTOR DE LA TÉCNICA

- 5 La presente solicitud está relacionada con catalizadores que comprenden una fase carbonosa y con procedimientos para su obtención. El sector principal de aplicación de los materiales que se describen es la eliminación de contaminantes, en particular la degradación de moléculas orgánicas en procesos de descontaminación de aguas y/o del
10 aire empleando luz ultravioleta (UV) y luz visible. Otro sector de aplicación de los materiales que se describen es la obtención de alcoholes insaturados mediante reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, en fase líquida.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Fotocatálisis

- La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que se ha empleado con éxito en la descontaminación de aire y agua. Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha
20 despertado entre la comunidad científica internacional. El dióxido de titanio es considerado el foto-catalizador por excelencia pero el band gap (separación energética entre la banda de valencia y de conducción) de éste es de 3.2 eV, por tanto, se requiere radiación o luz UV ($\lambda \leq 387$ nm) para producir la migración de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción necesario para el proceso de fotocatalisis. Esto hace que estos
25 procesos de degradación sean costosos y tediosos pues requieren irradiar con una radiación energética y relativamente peligrosa como es la luz ultravioleta.

Uso del Óxido de Titanio como foto-catalizador

- El óxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente usado como material fotocatalítico. Constantemente se están desarrollando nuevas estrategias para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, estando la gran mayoría de ellas enfocadas a la preparación de materiales híbridos mediante la introducción de un segundo componente. En ese sentido, se han
30 empleado varios óxidos metálicos ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 así como materiales de carbón, fundamentalmente nanotubos de carbón. Los estudios realizados con estos materiales han
35 mostrado un efecto sinérgico entre las fases al tiempo que se consiguen mayores áreas superficiales o mejor estabilidad mecánica y térmica.

En los procesos fotocatalíticos, cualquier radiación de mayor energía que la banda prohibida o *band gap* del semiconductor excita electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco responsables de la actividad fotocatalítica del material [M. Pelaez y otros, “*A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349].

El TiO₂ presenta dos fases cristalinas, la anatasa y el rutilo. En general los estudios muestran que la fase anatasa exhibe mayor actividad fotocatalítica comparada con la fase rutilo, lo cual es atribuido al mayor potencial redox y a la mayor densidad de grupos hidroxilos en su superficie [K. Woan, y otros, “*Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites*”, 21 (2009) 2233-2239.]. Pero a su vez, determinadas combinaciones de fases rutilo y anatasa exhiben mayor actividad fotocatalítica que las fases puras. A título de ejemplo, este hecho explica la elevada actividad catalítica del foto-catalizador comercial P25 (Degussa) en comparación con el óxido de titanio en fase anatasa puro. El P25 es una mezcla anatasa-rutilo (75-25%) en la que la mayor actividad se atribuye a una relajación de la banda en la interfase anatasa-rutilo que favorece la transferencia de carga interfacial, y al incremento de defectos superficiales e intersticiales.

Dopado del TiO₂

En su fase anatasa (la más activa) el TiO₂ presenta un *band gap* de 3.2 eV y requiere por tanto el empleo de luz ultravioleta, (UV, $\lambda \leq 387$ nm) para ser excitado. En consecuencia, el TiO₂ presenta bajo rendimiento con luz solar. Para mejorar su eficiencia es necesario modificar el material para facilitar la adsorción de la radiación en la región del visible. Para conseguirlo el método más usado es el dopado con distintos elementos como Ag o Sn. El dopado con estos metales reduce el *band gap*, pero tiene también inconvenientes: por un lado aumenta la inestabilidad térmica y favorece la captura de los electrones por los centros metálicos disminuyendo la actividad fotocatalítica, y, por otro, el propio proceso de dopado presenta unos costes muy elevados. [Y. Wang y otros, “*Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes*”, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 120-125].

Alternativamente se usa el dopado con no metales, como N y S [Y. Izumiy otros, “*Site Structure and Photocatalytic Role of Sulfur or Nitrogen-Doped Titanium Oxide with Uniform Mesopores under Visible Light*”, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6706-6718.], los cuales

podrían también reducir el band gap permitiendo el uso de luz visible. Sin embargo, el dopado con no metales no evita la recombinación electrón-hueco, perdiéndose actividad. También se está estudiando el dopado con carbono, aunque en menor medida, encontrándose también una mejora en la actividad fotocatalítica en la región del visible [Y.T. Lin y otros, "Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst, Separation and Purification Technology", 116 (2013) 114-123]. Algunos investigadores ponen de manifiesto una mejora de la reactividad del hueco del TiO₂ pues el electrón es absorbido por el carbono, evitando la combinación electrón-hueco. Esto da como resultado una mejorada actividad fotocatalítica en todo el rango del espectro.

Alternativas usando Óxido de Zirconio

A diferencia del óxido de titanio, el óxido de zirconio ha sido mucho menos estudiado y utilizado como foto-catalizador. El band-gap del óxido de zirconio es 5 eV, pero dependiendo del método de síntesis pueden alcanzarse valores desde 2.3 eV [B. Králik, E.K. Chang, and S.G. Louie. Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia, Phys. Rev. B 57(12), 7027, 1998], alcanzando valores similares al óxido de titanio, que presenta un *band gap* de 3.2 eV en su fase anatasa (la más activa), en algunas síntesis [S. Polisetti, P.A. Deshpande, and G. Madras. Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ Mixed Oxides, Ind. Eng. Chem. Res. 50(23), 12915, 2011] mostrándose óptimo para su empleo como foto-catalizador. No obstante no se han encontrado referencias que demuestren la foto-actividad del óxido de zirconio puro o dopado en la degradación de contaminantes.

Adición de sensibilizadores

Otra alternativa al dopado del TiO₂ es la utilización de materiales que puedan actuar como "sensibilizadores", los cuales al ser excitados por la luz visible son capaces de transferir electrones o huecos al TiO₂. Los materiales de carbón absorben gran parte de la luz visible, por lo que puede actuar como un sensibilizador eficiente [S. Lee y otros, "Carbon-Deposited TiO₂ 3D Inverse Opal Photocatalysts: Visible-Light Photocatalytic Activity and Enhanced Activity in a Viscous Solution", ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013) 12526-12532]. La utilización de materiales carbonosos mejora la actividad fotocatalítica del óxido de titanio a través de los siguientes posibles mecanismos: i) minimización de la recombinación electrón-hueco, ii) modificación del band-gap o extensión de la longitud de onda de excitación por fotosensibilización o/y iii) proporcionando mayor área superficial para la adsorción de los compuestos o contaminantes. De este modo la adecuada

combinación de materiales de carbón y óxidos metálicos fotosensibles, como el TiO_2 , pueden dar lugar a materiales fotocatalíticos de altas prestaciones usando luz solar que hagan más viable el proceso.

5 Foto-catalizadores con soportes de carbón

En los últimos años, se han planteado foto-catalizadores activos en el visible usando diferentes formas de materiales de carbón como nanotubos, y más recientemente grafeno y óxido de grafeno reducido. Todos ellos comprenden materiales de carbón con alta conductividad con el objetivo de que el material de carbón capte los electrones evitando la
10 recombinación electrón-hueco para mejorar el papel fotocatalítico del óxido de titanio. A pesar del fuerte interés por el grafeno y de su indiscutible mayor conductividad, la influencia de la morfología del soporte carbonoso parece ser muy importante, encontrándose que los nanotubos de carbón son fotosensibilizadores más efectivos que el propio grafeno.

15

Sin embargo, la preparación de foto-catalizadores basados en nanotubos de carbón (CNT) que soportan TiO_2 , CNT- TiO_2 , presenta diversos problemas. Junto al elevado coste de los nanotubos de carbón, la deposición de TiO_2 sobre la superficie CNT requiere procesos técnicamente muy complejos que aseguren un verdadero contacto químico entre las dos
20 fases. La introducción de grupos funcionales como $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ en la superficie de los CNT mejora la interacción de éstos con el TiO_2 [F.F. Cao y otros, "*Symbiotic Coaxial Nanocables: Facile Synthesis and an Efficient and Elegant Morphological Solution to the Lithium Storage Problem*", Chem. Mater., 22 (2010) 1908-1914], sin embargo, la densidad de nanopartículas de TiO_2 depositadas no es muy alta debido a la baja densidad de grupos
25 funcionales que se generan y/o a las débiles interacciones entre ambas fases. Alternativamente los CNT se modifican con moléculas de surfactante como dodecilsulfato sódico o polietilenimina. El uso de estos surfactantes permite fuertes interacciones entre CNT y TiO_2 . Sin embargo, puesto que estas moléculas reducen o incluso eliminan la actividad fotocatalítica, son necesarios tratamientos adicionales para retirarlos del material,
30 lo cual, además del coste añadido, produce adicionalmente daños en la superficie de los CNT.

Influencia del tamaño de partícula

Otro factor que influye en el rendimiento del TiO_2 es el tamaño de partícula. El rendimiento
35 fotónico aumenta al disminuir el tamaño de partícula, de forma que el uso de nanopartículas de TiO_2 puede favorecer su aplicación como foto-catalizador. No obstante,

y a pesar del desarrollo tecnológico que trae asociado la evolución de la nanotecnología, el uso de nanopartículas (en este caso, de TiO_2) está siendo también considerado como una nueva fuente de contaminación. Por ello, se requieren de tratamientos de precipitación/coagulación adicionales antes de proceder al vertido del agua tras los procesos de oxidación de los compuestos orgánicos. Es conveniente, por tanto, anclar dichas nanopartículas sobre los soportes adecuados, de forma que se mantenga la actividad de las mismas, o incluso se mejore por el efecto sinérgico anteriormente descrito, evitando la contaminación por nanopartículas del foto-catalizador al favorecer su separación del medio.

Soluciones alternativas

A la vista de los problemas que presentan las soluciones conocidas, se requiere estudiar otras posibles combinaciones material de carbón – TiO_2 con morfología y propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser fotocatalíticamente activos en el visible. Los geles de carbón son también una nueva forma de materiales de carbón que presentan unas excelentes propiedades en catálisis. Los procesos sol-gel mediante los que son sintetizados permiten obtener materiales en distinto formato, y por tanto, la optimización de la morfología del soporte de carbón. Por otro lado, facilitan también los procesos de dopado del carbón obteniendo fases activas en diversas reacciones, como ya hemos puesto de manifiesto con distintos compuestos metálicos. Adicionalmente, permiten un control de la porosidad y consecuentemente, de la superficie específica del material. La eliminación del contaminante se produce por adsorción de éste en la porosidad del foto-catalizador previamente a ser degradado, por lo tanto, en procesos en fase líquida, la presencia de un volumen adecuado de mesoporos donde el contaminante pueda ser adsorbido (concentrado) es pues determinante.

Importancia de las propiedades texturales de los foto-catalizadores.

Finalmente cabe destacar la importancia de las propiedades texturales de los materiales desarrollados como foto-catalizadores, pues la eliminación del contaminante también se produce por adsorción de éste en la porosidad de los mismos, por lo tanto, en procesos en fase líquida, la presencia de un volumen adecuado de mesoporosidad donde el contaminante pueda ser adsorbido es determinante.

Planteamiento del problema técnico asociado a la foto-catálisis

A la vista del estado de la técnica son necesarios nuevos materiales foto-catalíticos que sean activos en el espectro visible de la radiación electromagnética y con capacidad para suprimir la rápida combinación de electrones y huecos foto-generados, para su empleo en

una variedad de aplicaciones medioambientales basadas en la luz solar, que abarcan desde celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSC) hasta eliminación de contaminantes en fase acuosa o en fase gas. Por tanto, existe pues la necesidad de proporcionar un método de síntesis de materiales foto-activos sencillo y económico que permita la obtención de materiales con propiedades texturales adecuadas y que sean activos en el espectro visible, preferiblemente, o con propiedades foto-catalíticas mejoradas usando radiación ultravioleta.

Hidrogenación selectiva de compuestos orgánicos

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

Los aldehídos α,β -insaturados son moléculas que contienen al menos dos dobles enlaces potencialmente hidrogenables, un doble enlace C=C y un doble enlace C=O conjugados. La hidrogenación selectiva de estos aldehídos α,β -insaturados produce sus correspondientes alcoholes insaturados que tienen aplicaciones potenciales muy importantes como insecticidas y repelentes, antimicrobianos, antioxidantes, anticancerígenos, fragancias y saborizantes, o intermediarios para la síntesis de otras moléculas orgánicas de alto valor añadido [G.S. Clark. *Geraniol*, Perfumer & Flavorist 23, 19, 1998], [P.Z. Bedoukian, "*Geraniol and Nerol*", Perfumery and Flavoring Synthetics, third, revised edition ed. (Allured Publishing Corporation, Wheaton (USA), 1986), pp.173-181].

Se plantea pues el problema de desarrollar catalizadores selectivos hacia la formación de alcoholes insaturados, ya que la obtención del aldehído saturado o el alcohol saturado es termodinámica y cinéticamente más favorable que la obtención del alcohol insaturado.

Solucionar este problema daría lugar a un gran beneficio económico, pues estos últimos alcoholes son de mayor valor añadido.

Actualmente, la hidrogenación en presencia de la mayoría de los catalizadores mono-metálicos convencionales (Pt, Rh, Pd, Ru o Co) soportados tanto sobre soportes inorgánicos clásicos como sílice o alúmina o sobre carbón activado, dan lugar mayoritariamente al aldehído o alcohol saturado [A. Giroir-Fendler, D. Richard, and P.

Gallezot, "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals", in Studies in surface science and catalysis, edited by M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, and G. Perot (Elsevier, Amsterdam, 1988), p.171].

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

La hidrogenación selectiva de citral hacia nerol y geraniol es complicada. Este aldehído
15 contiene dos dobles enlaces C=C y un doble enlace C=O y, además, dos estereoisómeros (geranial (E) y neral (Z)) de modo que su esquema de reacción es bastante complejo (Figura 12) por la gran cantidad de productos que pueden obtenerse, así como otras reacciones no deseadas como ciclación, reacciones con el disolvente, cracking, etc, que pueden tener lugar. De este modo, el objetivo es aumentar selectivamente la
20 hidrogenación del enlace C=O para producir nerol y geraniol, disminuyendo paralelamente la hidrogenación del enlace C=C para reducir la formación de citronelal, y lo que es aún más difícil, para evitar hidrogenaciones consecutivas hacia el alcohol o aldehído saturado (citronelol, 3,7-dimetiloctanol y 3,7-dimetiloctanal), así como evitar rutas de ciclación que darían lugar al isopulegol, y su alcohol saturado, el mentol.

25

Al igual ocurre con el cinamaldehído (Figura 13). Este posee un doble enlace C=C conjugado con el C=O y su hidrogenación produce el alcohol insaturado (alcohol cinamílico) mediante la hidrogenación del doble enlace C=O, el aldehído saturado (hidrocinamaldehído) mediante la hidrogenación del doble enlace C=C o bien el alcohol
30 saturado (Hidrocinamilalcohol) por hidrogenación de ambos dobles enlaces. Por otra parte también pueden darse reacciones de deshidratación del alcohol insaturado o del alcohol saturado, obteniéndose el β -Metilestireno o el 1-Propilbenceno, respectivamente.

De este modo, la obtención selectiva de los correspondientes alcoholes insaturados se ve
35 dificultada tanto por cuestiones termodinámicas como por la multitud de rutas de reacción existentes que conllevan a una gran variedad de productos. La obtención de alcoholes

insaturados puede lograrse únicamente mediante un diseño óptimo del catalizador heterogéneo y la optimización de las condiciones de operación, de modo que se activen los modos de adsorción a través del grupo C=O y/o se dificulten los modos de adsorción del enlace C=C [F. Delbecq and P. Sautet. A Density Functional Study of Adsorption Structures of Unsaturated Aldehydes on Pt(111): A Key Factor for Hydrogenation Selectivity, *Journal of Catalysis* **211**(2), 398, 2002.].

Con el empleo de catalizadores mono-metálicos en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído y citral se obtiene generalmente el alcohol insaturado con una selectividad inferior al 60% [M.S. Ide, B. Hao, M. Neurock, and R.J. Davis. Mechanistic Insights on the Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones and Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Metal Catalysts, *ACS Catal.* **2**(4), 671, 2012.]. Se han realizado grandes esfuerzos para mejorar esta selectividad mediante el empleo de catalizadores bimetálicos [M. Chatterjee, F.Y. Zhao, and Y. Ikushima. Hydrogenation of citral using monometallic Pt and bimetallic Pt-Ru catalysts on a mesoporous support in supercritical carbon dioxide medium, *Advanced Synthesis & Catalysis* **346**(4), 459, 2004], [S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, and R. Pietropaolo. Hydrogenation of Citral Over Ru-Sn/C, *Catalysis Letters* **17**(1-2), 55, 1993], empleo de soportes no convencionales como nanotubos, grafenos, mezclas de óxidos inorgánicos o con la adicción de sustancias básicas que modifiquen la interacción de la molécula con el catalizador [E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, and F. Carrasco-Marín. Catalysts Supported on Carbon Materials for the Selective Hydrogenation of Citral, *Catalysts* **3**(4), 853, 2013.]. No obstante, en el mejor de los casos solo se obtienen selectividades (S_{UA}) entorno al 85% para el cinamaldehído, siendo superiores (95%) para el citral, pero a conversiones no muy elevadas, por lo que el rendimiento es bajo. Para obtener rendimientos mayores se debe recurrir al empleo de condiciones más extremas como sería con el uso de disolventes no convencionales como CO₂ supercrítico o líquidos iónicos [M. Chatterjee, Y. Ikushima, T. Yokoyama, and M. Sato. Density-dependent formation of the pure trans-isomer of the unsaturated alcohol by selective hydrogenation of citral in supercritical carbon dioxide, *Advanced Synthesis & Catalysis* **350**(4), 624, 2008], [R. Liu, H. Cheng, Q. Wang, C. Wu, J. Ming, C. Xi, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, and M. Arai. Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes in a poly(ethylene glycol)/compressed carbon dioxide biphasic system, *Green Chemistry* **10**(10), 1082, 2008], aumentando con ello el coste del proceso y de los equipos necesarios pues deben trabajar a altas presiones. Otro modo de obtener selectividades mayores con altas conversiones sería con la combinación de varios factores como son la preparación de catalizadores bi-metálicos, el uso de soportes más específicos como los nanotubos y el

empleo de altas presiones de H₂ (>25 Bar) [Y. Li, P.F. Zhu, and R.X. Zhou. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with carbon nanotubes supported Pt-Co catalysts, *Applied Surface Science* **254**(9), 2609, 2008], [H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, and P. Serp. Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Journal of Catalysis* **240**(1), 18, 2006], [J. Qiu, H. Zhang, X. Wang, H. Han, C. Liang, and C. Li. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanotube supported Pd-Ru catalyst, *React Kinet Catal Lett* **88**(2), 269, 2006], lo cual también aumenta el coste de obtención del alcohol insaturado.

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

catalizador, etc.

En la preparación de catalizadores de hidrogenación el inconveniente de los soportes inorgánicos es su baja área superficial ya que en este tipo de catalizadores es deseable una mayor área superficial que facilite la dispersión de la fase activa y maximice las interacciones metal – soporte (efecto SMSI). Las interacciones metal – soporte se favorecen también mediante el uso de óxidos parcialmente reducibles, fundamentalmente TiO_2 . De este modo, materiales como sílice o carbón se emplean como soportes para depositar estos óxidos parcialmente reducibles con el objetivo de aumentar el área del mismo en contacto con la fase activa. Analizada la bibliografía [J. Zhu, M.H. Lu, M.S. Li, J.J. Zhu, and Y.H. Shan. Selective Hydrogenation of Citral over a Carbon-titania Composite Supported Palladium Catalyst, Chinese Journal of Chemistry 29(4), 655, 2011], [J. Zhu, M. Lu, M. Li, J. Zhu, and Y. Shan. Synthesis of carbon-titania composite and its application as catalyst support, Materials Chemistry and Physics 132(2-3), 316, 2012], [J. Zhu, M. Li, and M. Lu, "Synthesis of Carbon Nanofiber-Titania-Cordierite Monolith Composite and Its Application As Catalyst Support on Citral Hydrogenation," in 535-537 ed.2012), pp.178-185], [S. Santiago-Pedro, V. Tamayo-Galván, and T. Viveros-García. Effect of the acid-base properties of the support on the performance of Pt catalysts in the partial hydrogenation of citral, Catalysis Today 213(0), 101, 2013], [J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, and D. Duprez. Pt-Sn catalysts supported on highly-dispersed ceria on carbon - Application to citral hydrogenation, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 268(1-2), 227, 2007], [T. Ekou, A. Flura, L. Ekou, C. Especel, and S. Royer. Selective hydrogenation of citral to unsaturated alcohols over mesoporous Pt/Ti- Al_2O_3 catalysts. Effect of the reduction temperature and of the Ge addition, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 353, 148, 2012.] [T. Ekou, C. Especel, and S. Royer. Catalytic performances of large pore Ti-SBA15 supported Pt nanocomposites for the citral hydrogenation reaction, Catalysis Today 173(1), 44, 2011], [G. Borda, H. Rojas, J. Murcia, J.L.G. Fierro, P. Reyes, and M. Oportus. Hydrogenation of citral on Ir/ SiO_2 catalysts. Effect of the addition of Nb_2O_5 on surface and catalytic properties, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 92(2), 369, 2007], y [M. Bidaoui, C. Especel, N. Bouchenafa-Saib, D. Duprez, O. Mohammadi, and S. Royer. Citral hydrogenation on high surface area mesoporous TiO_2 - SiO_2 supported Pt nanocomposites: Effect of titanium loading and reduction temperature on the catalytic performances, Applied Catalysis A: General 445-446, 14, 2012] Se observa que a pesar de intentar mejorar el rendimiento de los catalizadores mono-metálicos usando la estrategia anteriormente descrita, no se logran altos rendimientos (η_{UA}) hacia los alcoholes insaturados con el empleo de mezclas óxido

inorgánico-óxido parcialmente reducido e incluso, en el caso de mezclas óxido parcialmente reducible-carbón la selectividad (S_{UA}) es inferior al 20 %.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS INVENCIONES

Invención 1

Los nuevos materiales sintetizados se han desarrollado con el fin de poder descomponer moléculas orgánicas contaminantes de las aguas o del aire, a través de un proceso más simple, más eficaz y menos costoso que los actualmente disponibles o implantados, lo cual radica en el empleo de radiación visible en lugar de otras radiaciones más energéticas como es la luz ultravioleta lo cual hace más costosos y tediosos los procesos avanzados de descontaminación de las aguas.

Así, el primer aspecto de la primera invención consiste en un procedimiento de obtención de foto-catalizadores basados en geles de carbón estructurados en microesferas, que son altamente dopados en superficie con óxido de titanio empleando nuevas rutas de síntesis.

Esta primera invención también comprende los materiales foto-catalizadores, obtenidos o no por el procedimiento de la invención, que comprenden una fase de óxido de titanio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón estructurado en microesferas y que presentan mejor rendimiento que los conocidos, independientemente de la radiación usada.

Invención 2

El primer aspecto de la segunda invención es un foto-catalizador de óxido de zirconio activo bajo la luz visible. Sorprendentemente, sin que el óxido de zirconio ni el xerogel de carbón empleado como soporte sean foto-catalizadores, no habiéndose encontrado referencias que demuestren la foto-actividad de dichas fases puras y por separado, sorprendentemente, la combinación de ambos elementos da lugar a un foto-catalizador con actividad bajo luz visible.

Otro objeto de la segunda invención consiste en un procedimiento de obtención de xerogeles de carbón altamente dopados con óxido de zirconio exaltando su actividad foto-catalítica.

Un aspecto común de las dos primeras invenciones es un procedimiento de obtención de materiales mejorados, que comprende un tratamiento adicional de los materiales de la invención a alta temperatura en atmósfera inerte, así como los materiales obtenidos por dicho procedimiento.

Finalmente, otro aspecto común a las dos primeras invenciones es un procedimiento de fotodegradación, normalmente de contaminantes, que comprende el uso de los catalizadores descritos. Estos procedimientos de eliminación de contaminantes presentan ventajas sobre los existentes ya que, junto con la actividad mejorada, permite la recuperación de estos materiales, ya que precipitan de forma espontánea al cesar la agitación de la suspensión.

15 Invención 3

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

Otro objeto de la tercera invención consiste en un procedimiento de obtención de alcoholes insaturados a partir de aldehídos α,β insaturados mediante su hidrogenación selectiva en fase líquida. Para ello se propone la preparación de catalizadores específicos, catalizadores metálicos soportados sobre los nuevos materiales compuestos óxido de titanio-carbón y óxido de silicio-carbón que se presentan.

Los catalizadores que se presentan, son por tanto, muy superiores a los encontrados en bibliografía, haciendo que el proceso de hidrogenación sea más simple y en una sola etapa, la selectividad de los productos evita posteriores etapas de separación, reduciendo consecuentemente los costes y favoreciendo la economía del proceso.

DESCRIPCIÓN DE LA FIGURAS:

Figura 1.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de las microesferas de carbón recubiertas de óxido de titanio. A) muestra la microesfera. B) muestra el detalle de la superficie.

Figura 2.- Representación gráfica de la cinética de adsorción del orange G en diferentes materiales fotocatalíticos, P25 (◆) y CTi40S2h (▲).

Figura 3.- Isotherma de adsorción del orange G en diferentes materiales fotocatalíticos, P25 (◆) y CTi40S2h (▲).

Figura 4.- Representación gráfica de la Cinética de degradación del orange G en diferentes materiales fotocatalíticos bajo radiación visible, P25 (◆) y CTi40S2h (▲), y fotólisis (■).

Figura 5.- Representación gráfica de la evolución del carbono orgánico total (TOC) durante las experiencias de degradación del orange G bajo radiación visible en presencia de P25 (◆) y CTi402h (▲).

Figura 6.- Difractograma de Rayos-x de los foto-catalizadores usados, CTi40S2h (A) y P25 (B).

Figura 7.- Estado de las suspensiones de foto-catalizador tras los experimentos de oxidación de los compuestos orgánicos.

5 **Figura 8.-** Representación gráfica de la cinética de adsorción del orange G en los materiales foto-catalíticos, P25 (◆) y CZr40 (●).

Figura 9.- Isotherma de adsorción del orange G en los diferentes materiales foto-catalíticos, P25 (◆) y CZr40 (●).

10 **Figura 10.-** Representación gráfica de la cinética de degradación del orange G en los diferentes materiales foto-catalíticos bajo radiación visible, ZrO_2 (▲), xerogel de carbón (○), P25 (◆) y CZr40 (●), y fotólisis (■).

Figura 11.- Representación gráfica de la evolución del carbono orgánico total (TOC) durante las experiencias de degradación del orange G bajo radiación visible usando P25 (◆) y CZr40 (●).

Figura 12.- Esquema de reacción de hidrogenación del citral.

15 **Figura 13.-** Esquema de reacción de hidrogenación del cinamaldehído.

Figura 14.- Selectividad hacia alcoholes insaturados para los diferentes catalizadores de Pt soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de citral.

20 **Figura 15.-** Representación gráfica del rendimiento máximo hacia alcoholes insaturados y conversión alcanzada en dicho punto para diferentes catalizadores de Platino soportados

sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio en la hidrogenación selectiva de citral.

Figura 16.- Representación gráfica de la selectividad hacia alcoholes insaturados para diferentes para los diferentes catalizadores de Iridio soportados sobre materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de citral.

Figura 17.- Representación gráfica de la selectividad hacia alcoholes insaturados para los diferentes catalizadores de Pt soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído.

Figura 18.- Representación gráfica de la selectividad hacia alcoholes insaturados para catalizadores de Pt soportados sobre los materiales compuestos gel de carbón - óxido de silicio a tres conversiones diferentes en la hidrogenación selectiva de citral.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Invención 1

Procedimiento de síntesis de la primera invención

El sistema propuesto pretende obtener foto-catalizadores activos bajo luz visible en la degradación de contaminantes orgánicos del agua o del aire. Para ello el óxido de titanio se dispone formando un recubrimiento estable sobre microesferas de xerogel de carbón (Figura 1). A lo largo de la presente invención, se entenderá por "microesfera" a una partícula sensiblemente esférica con un diámetro del orden de los 100nm.

La invención se centra en desarrollar un método de síntesis sencillo, de los denominados "*one pot*", que permita la obtención del foto-catalizador sin tratamientos de funcionalización adicionales. Así, en un primer aspecto, la primera invención describe un procedimiento de preparación de materiales de carbón recubiertos con óxido de titanio, en adelante "procedimiento de la primera invención", buscando el sinergismo entre fases, donde la fase carbón será un xerogel de carbón estructurado en forma de microesferas obtenido a partir de la polimerización de un compuesto fenólico, preferentemente resorcinol, y un aldehído, preferentemente formaldehído; y la fase no carbonosa será el óxido de titanio, obtenido por hidrólisis de un precursor de titanio (alcóxido de titanio).

El procedimiento de síntesis de la primera invención es un procedimiento de preparación de foto-catalizadores que comprende los siguientes pasos:

- i. Obtención de un hidrogel polimérico y estructurado en microesferas preparado en suspensión de heptano en presencia de un surfactante (S) por polimerización de un compuesto fenólico (R) y un aldehído (F)
- ii. Recubrimiento de las microesferas poliméricas formadas en suspensión en la etapa (i) con TiO_2 obtenido en el mismo medio de reacción usando un alcóxido de titanio (A)
- iii. Envejecimiento y curado del hidrogel estructurado y recubierto de TiO_2 resultante de la etapa (ii) a temperatura constante.
- iv. Filtración, intercambio con acetona y secado del hidrogel resultante de la etapa (iii) mediante microondas en atmósfera inerte dando lugar a un xerogel orgánico.
- v. Carbonización del xerogel resultante de la etapa (iv) en atmósfera inerte dando lugar a microesferas de xerogel de carbón homogéneamente cubiertas de una capa delgada de TiO_2 ;

caracterizado por que la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:

- a) Preparar una solución de surfactante en un disolvente orgánico.
- b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
- c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
- d) Pre-gelificar por calentamiento la disolución preparada en c) durante la mitad del tiempo necesario para alcanzar el punto de gel.
- e) Añadir gota a gota la solución acuosa pregelificada sobre la solución de surfactante calentada en b) a temperatura constante.
- f) Mantener la suspensión formada bajo agitación y a la temperatura de reacción, para la formación y homogenización de las microesferas de hidrogel polimérico R-F.

En una realización particular, la etapa ii) se realiza adicionando, a la suspensión obtenida al final de la etapa i), la cantidad adecuada de un alcóxido de titanio (A).

Las etapas i) a iii) se llevan a cabo de forma consecutiva en el mismo reactor para evitar etapas adicionales y/o contaminación de la muestra, manteniendo asimismo los parámetros de reacción como naturaleza del disolvente y concentración de reactivos, velocidad de agitación y temperatura del medio.

A continuación se realizan las etapas iv y v previamente descritas.

En otra realización particular, el alcóxido metálico de titanio es isopropóxido de Ti (IV).

- 5 En otra realización particular, la etapa de secado por microondas, iii), se realiza bajo atmósfera inerte de argón, helio o nitrógeno, preferentemente argón, una vez intercambiado con acetona.

- 10 De forma preferente, el polímero orgánico recubierto con TiO_2 y seco en microondas, se carboniza (iv) también en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C.

- 15 En otra realización preferente, la temperatura de reacción que se alcanza en la sub-etapa b) del paso i) está comprendida entre 5 e y 98°C, preferentemente, 70°C
- En este procedimiento, el óxido de titanio se obtiene por hidrólisis del alcóxido mediante el agua presente en la superficie de la esfera tras la homogenización de éstas en presencia de un surfactante.

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

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

Foto-catalizadores de la primera invención

- 30 En otro aspecto, la primera invención se refiere a los materiales obtenibles por el procedimiento de la invención, en adelante "foto-catalizadores de la primera invención". Estos materiales se caracterizan por ser microesferas de xerogel de carbón recubiertas en capas delgadas de óxido de titanio.

En una realización preferente, la fase de óxido de titanio presenta un tamaño medio de cristal inferior a 7 nm.

5 En otra realización particular, el material de la invención está caracterizado por que presenta un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m²/g, un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm³/g, y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm³/g.

10 Asimismo, también se consideran objeto de la invención materiales con las mismas características descritas obtenidos por otros procedimientos y que presenten unas funcionalidades equivalentes, en particular son objeto de la invención materiales catalizadores, obtenidos o no por el procedimiento de la invención, que comprenden una fase de óxido de titanio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón estructurado en microesferas.

15

Invención 2

Procedimiento de obtención de foto-catalizadores de zirconio

20 El primer aspecto de la segunda invención es un procedimiento, en adelante "procedimiento de la segunda invención", que permite obtener los foto-catalizadores de la invención. Este procedimiento permite obtener xerogeles de carbón altamente dopados con óxido de zirconio exaltando su actividad foto-catalítica, al lograr un efecto sinérgico entre el carbón y el óxido de zirconio.

25

El procedimiento de la segunda invención comprende las siguientes etapas:

1.- Preparación materiales compuestos xerogel de carbón-óxido de zirconio

- 30
- (i) Obtención de un hidrogel compuesto, gel orgánico dopado con óxido de zirconio a partir de un compuesto fenólico (R), un aldehído, (F) y un alcóxido de zirconio (A)
 - (ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)
 - (iii) Secado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (ii) mediante microondas en atmósfera inerte, dando lugar a un gel seco.
 - (iv) Carbonización del gel seco resultante de la etapa (iii).

35

A diferencia de otros procedimientos conocidos, el procedimiento de la segunda invención no emplea surfactante para la obtención del hidrogel.

En una realización particular, la obtención del hidrogel compuesto de la etapa (i) se lleva acabo a su vez a través de las siguientes etapas:

- 5 (i) - Obtención del hidrogel compuesto gel orgánico - óxido de zirconio
- a) Preparar una solución del alcóxido de zirconio en un disolvente orgánico.
 - b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
 - 10 c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
 - d) Adicionar gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de alcóxido obtenido en el apartado (b).
 - e) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (d) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

15

En otra realización particular, el alcóxido de zirconio es propóxido de zirconio (IV).

El otra realización particular, la etapa de secado por microondas, iii), se realiza bajo atmósfera inerte de argón, helio o nitrógeno, preferentemente argón.

20

De forma preferente, el polímero orgánico recubierto con óxido de zirconio y seco en microondas, se carboniza (iv) también en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C, preferentemente 900°C.

- 25 En otra realización preferente, la temperatura de reacción que se alcanza en la sub-etapa b) del paso i) está comprendida entre 5 y 98°C, preferentemente, 70°C

En otra realización preferente, la rampa de velocidad de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, llegando hasta una temperatura de entre 500°C y 1200°C, más preferentemente a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.

30

De forma preferente, tras alcanzar la temperatura máxima de carbonización, esta se mantiene durante 2 horas.

35

La carbonización se realiza en atmósfera inerte, en particular de atmósfera de nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón o xenón, preferentemente de nitrógeno.

En una realización particular, se utiliza heptano como medio de reacción

5

Foto-catalizadores de zirconio

Otro aspecto de la segunda invención se refiere a foto-catalizadores que comprenden una fase carbonosa y otra de óxido de zirconio distribuidas ambas homogéneamente en el sólido, en adelante "foto-catalizadores de la segunda invención".

10

Se han generado foto-catalizadores que son activos bajo luz visible y presentan mejores propiedades foto-catalíticas bajo radiaciones de mayor longitudes de onda si se comparan con foto-catalizadores de referencia como el P25. En particular, los foto-catalizadores de la segunda invención son activos para la foto-degradación de contaminantes.

15

En una realización particular, estos foto-catalizadores presentan cristales de óxido de zirconio cuyo tamaño es inferior a 5 nm frente a los tamaños de cristal de 30 nm que contiene el P25 o 40 nm del óxido de zirconio.

20

Foto-catalizadores mejorados

En un aspecto común, las dos primeras invenciones comprenden un procedimiento para obtener materiales mejorados, en adelante "foto-catalizadores mejorados", en el que el material catalizador de la invención se somete a un post-tratamiento a temperaturas entre 100 y 600°C en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂, o con cualquier mezcla formada entre estos gases, obteniendo un material mejorado.

25

Otro aspecto común de las dos primeras invenciones se refiere dichos foto-catalizadores mejorados.

30

Procedimiento de fotodegradación

Otro aspecto común de las dos primeras invenciones es un procedimiento de fotodegradación, en particular para la eliminación por fotodegradación de contaminantes en

35

disolución, en fase gas o líquida, preferentemente contaminantes orgánicos, que comprende la puesta en contacto de los foto-catalizadores de la invención o de los foto-catalizadores mejorados de la invención con la disolución que contenga dichos contaminantes bajo radiación en el espectro ultravioleta y visible.

5

En particular, es objeto de la invención un procedimiento de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas caracterizado por utilizar radiación visible en presencia de los foto-catalizadores de la invención.

10 En una realización particular, el material empleado se encuentra en una proporción a partir de 0,1 mg/mL de suspensión, preferentemente 1mg/mL.

15 Junto con la mayor actividad de degradación conseguida con el uso de los foto-catalizadores de la invención, al cesar la agitación de la suspensión, los foto-catalizadores de la invención precipitan de forma espontánea, mientras que los foto-catalizadores conocidos permanecen en suspensión, y, consecuentemente, necesitan un proceso adicional de centrifugación para poder ser retirados.

Invención 3

20

Procedimiento de preparación de soportes

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

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

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

(i) Obtención de un hidrogel compuesto (gel orgánico dopado con un óxido metálico) a partir de un compuesto fenólico (R), un surfactante (S), un aldehído, (F) y un alcóxido metálico (A)

(ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)

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

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

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

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

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

a) Preparar una solución de surfactante en un disolvente orgánico

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

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

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

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

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

30

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

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

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

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

15

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

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

20

En otra realización preferente, la velocidad de calentamiento de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, pasando de 20 a 1200°C, más preferentemente hasta 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25,0°C por minuto, preferentemente con un incremento de

25

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

30 Materiales de la invención

Otro aspecto de la tercera invención se refiere a los materiales obtenidos mediante el procedimiento descrito, en adelante "materiales de la tercera invención". Estos materiales son geles de carbón dopado con un óxido metálico, altamente disperso sobre la matriz

35

carbonosa.

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

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

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

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

Catalizadores para la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados

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

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

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

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

Preferentemente el contenido en catalizador metálico está comprendido entre un 0,05% y un 50% p/p respecto al peso total del soporte compuesto gel de carbón – óxido metálico.

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

Procedimiento de obtención de alcoholes insaturados

10

Otro aspecto de la tercera invención es un procedimiento, en adelante “procedimiento para la obtención de alcoholes insaturados” para la obtención de alcoholes insaturados a partir de la hidrogenación directa de sus correspondientes aldehídos α,β -insaturados que emplea el catalizador de la invención, o el catalizador mejorado de la invención, para la

15 hidrogenación descrito anteriormente.

En una realización preferente, este procedimiento se emplea para la obtención de nerol (CAS n° 106-25-2) y/o geraniol (CAS n° 106-24-1) a partir de la hidrogenación directa de citral (CAS n° 5392-40-5), obteniendo en torno a un 90 % de selectividad con conversión

20 superior al 50 %. En los ensayos realizados se ha obtenido índices de selectividad que llegan hasta el 95%.

En otra realización preferente, este procedimiento se emplea para la obtención de alcohol cinamílico (CAS n° 104-54-1) a partir de la hidrogenación directa de cinamaldehído (CAS

25 n° 104-55-2), obteniendo selectividades de hasta el 79% con una conversión superior al 50%.

En realizaciones preferentes de los procedimientos de síntesis de las tres invenciones, el

30 compuesto fenólico (R) empleado es resorcinol y/o el aldehído (F) empleado es formaldehído y/o el surfactante (S) empleado es Span 80.

MODOS DE REALIZACIÓN

35 A continuación se muestran varios ejemplos ilustrativos pero no limitantes de realizaciones prácticas de los distintos aspectos mencionados anteriormente.

Los símbolos empleados más adelante tienen el siguiente significado:

- S_{BET} : Área superficial específica obtenida mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller a la isoterma de adsorción de N_2 .
- $W_0(\text{N}_2)$: Volumen de microporos obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin–Radushkevich a la isoterma de adsorción de N_2 .
- $W_0(\text{CO}_2)$: Volumen de microporos obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin–Radushkevich a la isoterma de adsorción de CO_2 .
- $L_0(\text{N}_2)$: Anchura media del microporo obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin–Radushkevich a la isoterma de adsorción de N_2 .
- $L_0(\text{CO}_2)$: Anchura media del microporo obtenido por la aplicación de la ecuación de Dubinin–Radushkevich a la isoterma de adsorción de CO_2 .
- V_{DFT} : Volumen de mesoporos obtenido mediante la aplicación del método DFT a la isoterma de adsorción de N_2 .
- $S_{\text{mic}}(\text{CO}_2)$: Superficie de los microporos calculada asumiendo poros en forma rendija a partir del volumen de microporos $W_0(\text{CO}_2)$.
- $V_{0,95}$: Volumen total de poros considerado como el volumen de nitrógeno adsorbido a $P/P_0=0,95$.

Ejemplo 1: Obtención de Microesferas de xerogel de carbón recubiertas de óxido de titanio

La preparación de los geles se llevó a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W), Span 80 (S) e isopropóxido de titanio (IV) como alcóxido metálico. La cantidad de alcóxido metálico a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de óxido metálico, en peso, que se desea alcanzar en el foto-catalizador final asumiendo que todo el R y F reaccionan para formar el hidrogel y que éste sufre una pérdida de peso del 50% durante la carbonización.

En un ejemplo de síntesis, se disuelven 22 ml de Span 80 en 900 ml de n-heptano, bajo agitación (470 rpm) y se calienta la disolución a la temperatura de 70°C. Sobre la disolución orgánica anterior, y manteniendo la agitación y temperatura, se añade lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído, la cual previamente ha sido calentada en recipiente hermético a 60°C durante 1h y 30 min (la mitad del tiempo necesario para alcanzar el punto de gel) durante esta etapa la solución aumenta de

densidad y adquiere un color blanquecino. Tras esta adición, se permite la homogenización y formación de las microesferas manteniendo las condiciones experimentales de la suspensión formada durante 1h. Entonces se adiciona la cantidad adecuada de alcóxido metálico, también gota a gota a la solución blanquecina anterior produciéndose la hidrólisis del isopropóxido a TiO_2 sobre la superficie de las esferas del gel debido al agua que éste contiene. La suspensión se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas adicionales para completar la polimerización y curado de la muestra. Seguidamente, la suspensión obtenida se deja enfriar y se filtra en placa porosa a vacío y el sólido recogido se intercambia con abundante acetona durante 5 días (2 intercambios al día) para eliminar los restos de compuestos orgánicos que no hayan reaccionado, el surfactante y el agua. La sustitución del agua del hidrogel por acetona también tiene como objeto reducir el colapso de la porosidad en la fase final de secado. Posteriormente, el sólido se seca usando microondas bajo atmósfera de argón a 300 W hasta pesada constante en periodos de 3 min. Finalmente, las microesferas así obtenidas se carboniza a 900°C en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas.

Siguiendo el procedimiento de síntesis que se acaba de describir, y concretamente, cuando las cantidades de reactivos empleadas fueron 24,8 gramos de R, 36,4 gramos de F, 33,4 gramos de agua, y 46,8 gramos de isopropóxido de Ti (IV), se obtuvo un fotocatalizador xerogel de carbón - óxido de titanio con un porcentaje teórico de óxido de titanio en el carbonizado de 40 % en peso, en adelante CTi40S2h.

Algunas de las características obtenidas en la etapa 2 que son representativas del material CTi40S2h, se encuentran recogidas en la Tabla 1.

Carbon	S_{BET} $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$W_0(\text{N}_2)$ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$W_0(\text{CO}_2)$ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$L_0(\text{N}_2)$ nm	$L_0(\text{CO}_2)$ nm	V_{DFT} $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}(\text{CO}_2)$ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{0,95}$ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
CTi40S2h	401	0,154	0,164	0,91	0,59	0,090	559	0,255
$\text{TiO}_2(\text{P25})$	57	0,006	-	-	-	0,080	-	0,118

Tabla 1. Características texturales de los foto-catalizadores carbón-óxido inorgánico y óxidos inorgánicos.

Ejemplo 2: Post-tratamientos de las microesferas de gel de carbón - óxido de titanio.

Las microesferas se someten a un post-tratamiento en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂ durante 12 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min antes de ser empleados en el sistema fotocatalítico. El óxido de titanio (P25) de Degussa® que emplearemos como material de referencia se somete en cada caso al mismo tratamiento que las microesferas.

5

Ejemplo 3: Foto-catalizadores gel de carbón – óxido de zirconio.

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

El propóxido de zirconio se disuelve en 500 ml de n-heptano, bajo agitación y a una temperatura de 70°C. Sobre esta disolución, y manteniendo la agitación y temperatura, se adiciona lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído en forma de disolución acuosa al 37%. La mezcla polimérica se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas para la polimerización y el curado de la muestra. Seguidamente, la suspensión obtenida se filtra y el sólido recogido se intercambia con abundante acetona durante 5 días (2 intercambios al día) para intercambiar el agua del gel por acetona y reducir el colapso de la porosidad en la fase de secado. Posteriormente, el sólido se seca usando microondas bajo atmósfera de argón a 300 W hasta pesada constante en periodos de 3 min. Finalmente, el gel seco se carboniza a 900°C en atmósfera de argón durante 2 horas.

25

Siguiendo el procedimiento de síntesis que se acaba de describir, y concretamente, cuando las cantidades de reactivos empleadas fueron 24.8 gramos de R, 36.4 gramos de F, 33.4 gramos de agua y 18.2, 31.1 o 48.5 gramos de propóxido de zirconio, se obtiene un material compuesto de xerogel de carbón-óxido de zirconio con una carga real de óxido de zirconio en el carbonizado de 24,1, 34,3 y 45,1 % en peso, respectivamente, en adelante **CZr20**, **CZr30**, **CZr40** que presentan las características recogidas en la Tabla 2.

30

Carbon	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$W_0(\text{N}_2)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$W_0(\text{CO}_2)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$L_0(\text{N}_2)$ nm	$L_0(\text{CO}_2)$ nm	V_{DFT} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}(\text{CO}_2)$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{0,95}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
ZrO ₂	4	0,002	0,040	2,46	2,10	0,072	38	0,050
CZr20	353	0,138	0,213	0,85	0,56	0,090	759	0,204
CZr30	331	0,127	0,183	0,97	0,55	0,321	658	0,430

CZr40	409	0,162	0,156	1,17	0,58	0,802	582	0,978
TiO₂ (P25)	57	0,006	-	-	-	0,080	-	0,118

Tabla 2. Características texturales de los foto-catalizadores de carbón-óxido de zirconio y óxidos inorgánicos.

Ejemplo 4: Obtención de foto-catalizadores gel de carbón – óxido de zirconio mejorados.

5

Los foto-catalizadores obtenidos en el ejemplo 3 se someten a un post-tratamiento en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂ durante 12 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min antes de ser empleados en el sistema foto-catalítico. Además, óxido de titanio (P25) de Degussa® se emplea como material de referencia, el cual se somete al mismo

10

Ejemplos de Degradación fotocatalítica

15

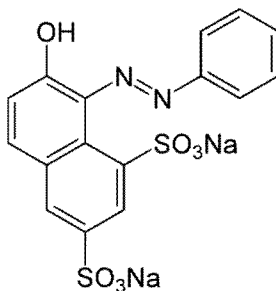
Para mostrar el comportamiento fotocatalítico de los materiales obtenidos en los ejemplos anteriores en procesos de oxidación de contaminantes orgánicos en agua, se selecciona un contaminante modelo (un colorante) y se compara el grado de remoción del mismo obtenido con los materiales desarrollados y un foto-catalizador comercial (P25-Degussa) tanto bajo radiación visible como UV.

20

Ensayos de degradación fotocatalítica del colorante Orange G usando fotocatalizadores bajo radiación visible.

25

Los materiales preparados según los ejemplos 1 a 4 se usaron como foto-catalizadores para la degradación de contaminantes orgánico de las aguas, seleccionándose Orange G como molécula de prueba, siendo Orange G el compuesto sal disódica del ácido 1-fenilazo-2-naftol-6,8-disulfónico, empleado habitualmente como colorante en medicina e indicador de pH.



Orange G

30

Para discriminar claramente los efectos cooperativos entre los fenómenos de adsorción y fotocátalisis, los foto-catalizadores previamente pretratados se saturaron con orange G y a continuación se realiza el ensayo fotocatalítico.

5

La fotodegradación se realizó empleando una lámpara de luz visible de 10-14 W de potencia, 250 mL de disolución acuosa de orange G de concentración inicial 10 mg/l, y 1 mg/mL de foto-catalizador. La evolución de la fotodegradación se realizó tomando

10 alícuotas de muestra cada cierto tiempo que son analizadas mediante espectrofotometría UV a una $\lambda = 487$ nm. La metodología seguida se detalla a continuación:

1.- Se realiza la cinética de adsorción del colorante sobre el material fotocatalítico de donde se obtiene el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de saturación. Para ello, 250 mg de material se introducen en 250 ml de una disolución de 20 mg/l de colorante en oscuridad (para evitar la fotodescomposición) y con agitación (para minimizar los

15 problemas difusionales). Se toman alícuotas de solución cada cierto tiempo hasta que la concentración de colorante (medida por espectroscopía UV) permanezca constante.

2.- Se realiza la isoterma de adsorción, para calcular la capacidad de adsorción del material, para lo cual 25 mg de muestra se introduce en 25 ml de soluciones de concentración comprendida entre 5 y 50 mg/ml de colorante, bajo oscuridad y agitación.

20 Tras el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (calculado mediante el paso 1) las soluciones se filtran y se mide la concentración final mediante espectroscopía UV. La cantidad adsorbida corresponde a la diferencia con la concentración inicial y estos datos se analizan mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir para obtener la capacidad de adsorción de la muestra.

25 3. Se realiza la saturación del material bajo oscuridad y en agitación. Para ello se adicionan 250 mg de muestra tratada a un 250 ml de una solución de concentración adecuada para que tras la saturación la concentración residual sea 10 mg/ml.

4. Se realiza la fotodegradación bajo luz visible, siguiendo la evolución de la degradación mediante la toma de alícuotas cada cierto tiempo midiendo su concentración mediante

30 espectroscopía UV.

5. Se estudia la evolución del carbón orgánico total (TOC) presente en la disolución durante la experiencia de fotodegradación, para analizar el grado de mineralización (degradación total y eliminación como CO_2) del contaminante orgánico. Dicho grado de mineralización fue medido mediante un analizador Shimadzu V-CSH, calculando el TOC

35 presente en las muestras de agua mediante la eliminación del valor del carbón inorgánico al valor del carbón total.

Ensayos de degradación fotocatalítica del colorante Orange G bajo radiación ultravioleta.

Los materiales preparados según ejemplos 1 a 4 se usaron como foto-catalizadores para la degradación de contaminantes orgánico de las aguas, seleccionándose el Orange G como molécula de prueba.

La fotodegradación se realizó empleado una lámpara de luz de vapor de mercurio de baja presión de 15 W de potencia que irradia a una $\lambda = 250$ nm, una concentración inicial de orange G en agua de 10 mg/l (tras la saturación del material), 250 ml de disolución y una concentración de foto-catalizador de 1 mg/ml. La evolución de la fotodegradación se realizó tomando alícuotas de muestra cada cierto tiempo siendo analizados mediante espectrofotometría UV a una $\lambda = 487$ nm. La metodología seguida se detalla a continuación:

1.- Se realiza la cinética de adsorción del colorante sobre el material fotocatalítico de donde se obtiene el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, o tiempo de saturación. Para ello, 250 mg de material se introduce en 250 ml de una disolución de 20 mg/l de colorante en oscuridad y agitación. Se toman alícuotas de solución cada cierto tiempo hasta que la concentración de colorante (medida por espectroscopía UV) sea constante.

2.- Se realiza la isoterma de adsorción para calcular la capacidad de adsorción del material, para lo cual 25 mg de muestra se introduce en 25ml de soluciones de concentración comprendida entre 5 y 50 mg/ml de colorante, bajo oscuridad y agitación. Tras el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (calculado mediante el paso 1) las soluciones se filtran y se mide la concentración mediante espectroscopía UV. Mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir se obtiene la capacidad de adsorción de la muestra.

3. Se realiza la saturación del material bajo oscuridad y en agitación. Para ello se adicionan 250 mg de muestra tratada a un 250 ml de una solución de concentración adecuada para que tras la saturación la concentración residual sea 10 mg/ml.

4. Se realiza la fotodegradación bajo luz ultravioleta, siguiendo la evolución de la degradación mediante la toma de alícuotas cada cierto tiempo midiendo su concentración mediante espectroscopía UV.

5. Se estudia la evolución del carbón orgánico total (TOC) presente en la disolución durante la experiencia de fotodegradación para analizar el grado de mineralización del contaminante. Dicho grado de mineralización fue medido mediante un analizador Shimadzu V-CSH.

Resultados de la degradación fotocatalítica de Orange G empleando microesferas de xerogel de carbón recubiertas con óxido de titanio como foto-catalizadores bajo irradiación con luz visible o ultravioleta.

- 5 Se ha utilizado el sistema experimental y la metodología descrita trabajando en modo discontinuo. Como catalizador se ha utilizado los materiales descritos según ejemplos 1 y 2. A efectos comparativos se utilizó el foto-catalizador más empleado industrialmente, óxido de titanio, P25, de Degussa®.
- 10 De acuerdo con la metodología descrita, previamente se obtienen la cinética y la isoterma de adsorción del Orange G en los materiales objeto de comparación. Los datos recogidos se muestran en la Figura 2 y 3, respectivamente. Se observa como la capacidad de adsorción del material compuesto TiC40S2h es mayor que la del P25 debido al mayor volumen de poros (Tabla 1). Una vez obtenido el tiempo de equilibrio de la cinética y la
- 15 capacidad de adsorción de la isoterma (Figuras 2 y 3), se procede a la degradación fotocatalítica (Figura 4). Además se analiza la estabilidad del colorante bajo cada una de las radiaciones y en ausencia de foto-catalizador, para asegurar que la degradación producida es debida al proceso heterogéneo y no a la fotólisis del contaminante.
- 20 Se observa que el Orange G no se degrada bajo luz visible en ausencia de catalizador. Usando el P25 pretratado en H₂ como foto-catalizador se obtiene a 170 min una degradación del Orange G de alrededor de un 35 % mientras que para los foto-catalizadores propuestos xerogel de carbón-óxido de titanio es de 66 %. Este mayor rendimiento se debe a un efecto sinérgico entre el C y el óxido metálico.
- 25 El análisis del TOC, muestra que la degradación de la muestra mediante radiación visible se realiza hasta la mineralización completa del contaminante pues el TOC sigue la misma tendencia que la eliminación del contaminante, alcanzado una reducción del 60 % a los 170 min para el foto-catalizador xerogel de carbón-óxido de titanio y únicamente un 25 %
- 30 para el P25 (Figura 5). Esto es un aspecto importante, pues quiere decir que no se generan intermedios de oxidación, que en general, son más contaminantes que el propio contaminante de partida.
- Bajo luz ultravioleta se observa que en este caso debido al uso de una radiación más
- 35 energética el tiempo necesario para la degradación total es menor a 30 min. Se ve como el P25 mejora pero levemente la degradación del contaminante. En cuanto al foto-catalizador

xerogel de carbón-óxido de titanio la mejora es significativamente mayor alcanzándose a los 9 min una degradación del 64 %. Por tanto, las prestaciones del material compuesto son significativamente mayores tanto bajo luz ultravioleta como luz visible, pudiendo ser usados en un mayor rango de longitudes de onda.

5

Como se ha comentado en la introducción para el uso de óxidos semiconductores, como el óxido de titanio, en la fotodegradación con luz visible se necesita una reducción del band-gap o el uso de un sensibilizador eficiente. Estos resultados ponen de manifiesto que el gel de carbón preparado en microesferas actúa como fotosensibilizador eficiente. Además se
10 facilita la adsorción del contaminante debido a la mayor superficie de las microesferas recubiertas frente al P25, facilitándose así la interacción del contaminante con los centros activos y por tanto, su degradación.

Por otro lado, el empleo de estas microesferas de carbón y la disposición del TiO_2 como un
15 recubrimiento delgado reduce la posibilidad de la recombinación hueco-electrón, la cual, es mayor a mayores tamaños de partícula de TiO_2 , ya que si el tamaño de partícula es pequeño la distancia que el electrón o el hueco fotogenerado debe recorrer hasta la superficie para la reacción redox es menor, y por tanto menor es la posibilidad de recombinación, aumentando consecuentemente la actividad fotocatalítica del material. En
20 nuestro caso, el tamaño de cristal determinado por DRX (Figura 6) del óxido de titanio que recubre las microesferas es menor a 7 nm frente a los tamaños de cristal de 30 nm que contiene el P25. Adicionalmente, junto con las bandas asociadas al soporte carbonoso, la DRX muestra la coexistencia de las fases anatasa-rutilo en el TiO_2 , formadas simultáneamente durante el proceso de carbonización del xerogel de carbono, es decir, no
25 se necesitan tratamientos térmicos adicionales para conseguir el efecto sinérgico anatasa-rutilo previamente descrito.

Por otro lado, el método de síntesis garantiza una buena interacción del óxido de titanio con el gel de carbón. El anclaje del material fotoactivo es efectivo y resistente (Figura 1),
30 no se han observado pérdida de actividad (desprendimiento y pérdida de fase activa) tras tratamientos del foto-catalizador mediante ultrasonidos. La naturaleza reductora del soporte de carbón (microesferas) permite cierta transferencia de electrones hacia la fase activa, y favorece la generación de vacantes de oxígeno en el TiO_2 o la formación de óxidos de titanio con estado de oxidación intermedios durante el pretratamiento, efectos
35 que contribuyen a la reducción del band-gap y permiten la degradación mediante el uso de luz visible.

Es necesario también señalar que el mayor volumen de poros (Tabla 1) que conlleva a una mayor capacidad de adsorción (Figuras 2, 3) de los foto-catalizadores soportados sobre las microesferas de carbón, favorece pues la concentración del contaminante en las cercanías de la fase TiO_2 , lo que obviamente también favorece la velocidad de degradación del mismo.

Finalmente cabe resaltar, que tras los procesos de oxidación de contaminantes orgánicos en agua, los catalizadores, fundamentalmente los sólidos inorgánicos nanoparticulados deben ser retirados del agua previo a su vertido, pues son en sí mismos un nuevo tipo de contaminantes. La mayoría de estos sólidos inorgánicos de pequeño tamaño de partícula (poco peso) son también fuertemente hidrofílicos, por lo que tienden a mantenerse en suspensión dificultando su separación. En nuestro caso, el soporte de carbón es hidrofóbico, y las esferas presentan por sí mismas un tamaño suficientemente grande para que la combinación de ambos efectos favorezca la precipitación del catalizador sin procesos adicionales de centrifugación que son necesarios para los foto-catalizadores convencionales. Como se observa en la Figura 7, tras el ensayo de oxidación del total del contaminante (desaparece completamente el color) se produce la precipitación espontánea del foto-catalizador CTi40S2h al cesar la agitación de la suspensión, mientras que el P25 permanece en suspensión, y necesita un proceso adicional de centrifugación para ser depositado y separado del agua antes del vertido.

Resultados de los ensayos de degradación foto-catalítica de Orange G empleando materiales compuestos xerogel de carbón-óxido de zirconio como foto-catalizadores bajo irradiación con luz visible o ultravioleta.

Se ha utilizado el sistema experimental foto-catalítico y la metodología descrita en los ejemplos 8 y 9 trabajando en modo discontinuo. Como catalizador se ha utilizado los materiales descritos según ejemplos 3 y 4. A efectos comparativos se probó el foto-catalizador más empleado industrialmente, óxido de titanio, P25, de Degussa®.

Previamente, se realiza la cinética y la isoterma de adsorción del Orange G en los materiales tratados datos recogidos en Figuras 8 y 9, respectivamente. Se observa como la capacidad de adsorción del material compuesto es mucho mayor que el del P25 debido al mayor volumen de poros de este (Tabla 2). Una vez obtenido el tiempo de equilibrio de la cinética y la capacidad de adsorción de la isoterma (Figuras 8 y 9), se procede a la

degradación foto-catalítica (Figura 10). Además se realiza la fotólisis del colorante en ausencia de material para asegurar que la degradación producida es debida a la presencia del catalizador.

- 5 Se observa que el orange G no se degrada bajo luz visible en ausencia de catalizador. Con el uso del óxido de titanio pretratada en H_2 como foto-catalizador se obtiene a 170 min una degradación del orange G de alrededor de un 35 % mientras que para el material compuesto xerogel de carbón-óxido de zirconio es de 77 %, mientras que el óxido de zirconio como el xerogel de carbón no presentan actividad foto-catalítica bajo radiación
10 visible (Figura 10). Obteniéndose un claro efecto sinérgico entre el C y el óxido metálico.

El análisis del TOC, muestra que la degradación de la muestra mediante radiación visible se realiza hasta la mineralización completa del contaminante pues el TOC sigue la misma tendencia que la eliminación del contaminante, alcanzado una reducción del 70 % a los
15 170 min para el material compuesto xerogel de carbón-óxido de zirconio y únicamente un 25 % para el P25 (Figura 11). Esto es un aspecto importante, pues quiere decir que no se generan intermedios de oxidación, que en general, son más contaminantes que el propio contaminante de partida.

- 20 Bajo luz ultravioleta se observa que en este caso debido al uso de una radiación más energética el tiempo necesario para la degradación total es menor a 30 min. Se ve como el P25 mejora pero levemente la degradación del contaminante. En cuanto al material compuesto carbón-óxido de zirconio la mejora es significativamente mayor alcanzándose a los 9 min una degradación del 80 %. Por tanto, las prestaciones del material compuesto
25 son significativamente mayores tanto bajo luz ultravioleta como luz visible, pudiendo ser usados en un mayor rango de longitudes de onda.

Como se ha comentado en la introducción para el uso de óxidos semiconductores, como el óxido de titanio, en la foto-degradación con luz visible se necesita una reducción del band-gap o el uso de un sensibilizador eficiente. Estos resultados ponen de manifiesto que el gel
30 de carbón actúa como fotosensibilizador eficiente.

Además se facilita la adsorción de los reactivos debido a la mayor superficie de los materiales compuestos frente al P25 facilitando la interacción de estos con los centros
35 activos y por tanto, su degradación.

Por otro lado, el empleo de estos materiales compuestos facilita la dispersión del óxido de zirconio de modo que reduce la posibilidad de la recombinación hueco-electrón, la cual, es mayor a mayores tamaños de partícula, ya que si el tamaño de partícula es pequeño la distancia que el electrón o el hueco foto-generado debe recorrer hasta la superficie para la reacción redox es menor y por tanto menor es la posibilidad de recombinación, aumentando la actividad foto-catalítica del material compuesto, en nuestro caso: los tamaños de cristal del óxido de zirconio son menores a 5 nm frente a los tamaños de cristal de 30 nm que contiene el P25 o 40 nm del óxido de zirconio.

La mejor dispersión del óxido de zirconio (observado por difracción de rayos X) debido a la alta superficie del material carbonoso permite una mayor generación de vacantes de oxígeno o óxidos parcialmente reducibles que reducen el band-gap permitiendo la degradación mediante el uso de luz visible. Además, la fase del óxido de zirconio observada mediante difracción de rayos es la cúbica, la cual puede ser responsable de la reducción del band-gap y por tanto, de sus excelentes prestaciones bajo luz visible.

Además con el uso de óxido de zirconio se ha abierto una nueva posibilidad de materiales tan eficientes, e incluso con prestaciones mejoradas, como los de óxido de titanio en aplicaciones foto-catalíticas.

En el balance global de eliminación del contaminante, los materiales compuestos xerogel de carbón-óxido inorgánico sintetizados muestran mejores prestaciones pues además debe considerarse la eliminación del contaminante por adsorción, y en este sentido debido a la presencia de la fase carbonosa se mejoran las propiedades texturales de la fase inorgánica favoreciéndose la adsorción de éste. Por tanto, el material compuesto xerogel de carbón-óxido de zirconio es el que presenta las mejores prestaciones tanto de degradación como de adsorción. Además, el volumen de mesoporos se incrementa con el aumento del porcentaje de óxido de zirconio presente en la fase carbonosa incrementándose su capacidad de adsorción

Materiales para la hidrogenación

Ejemplo 5: Materiales compuestos gel de carbón – óxido de titanio

La preparación de los geles se llevó a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W), Span 80 (S) e isopropóxido de Ti (IV) como alcóxido metálico de Ti (A). La

cantidad de alcóxido metálico a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de óxido metálico, en peso, que se desea alcanzar en el carbonizado final suponiendo que todo el R y F reaccionan y una pérdida de peso del 50% tras la carbonización.

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

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

25

Soporte	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{Micro}(N_2)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$L_0(N_2)$ nm	V_{BJH} $cm^3 \cdot g^{-1}$	$S_{mic}(CO_2)$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{0,95}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	% M TGA
CTi10	539	0,213	0,63	0,127	768	0,239	17,4
CTi20	479	0,189	0,76	0,226	737	0,269	22,3
CTi30	481	0,192	0,97	0,411	608	0,434	33,7
CTi40	586	0,227	1,28	0,640	562	0,665	45,1

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

Ejemplo 6: Materiales compuestos gel de carbón – óxido de silicio

30

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

El TEOS se disuelve en 500 ml de n-heptano, bajo agitación y a una temperatura de 70°C. Sobre esta disolución, y manteniendo la agitación y temperatura, se adiciona lentamente una disolución acuosa de resorcinol y formaldehído en forma de disolución acuosa al 37%.

Inmediatamente tras esta adición, se basifica el medio mediante la adición de una disolución de amoníaco con el objetivo de producir la hidrólisis del TEOS. La mezcla polimérica se mantiene en agitación y a 70°C durante 24 horas para la polimerización y el curado de la muestra. A continuación, se sigue el mismo procedimiento que el descrito para los materiales compuestos gel de carbón-óxido de titanio.

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

Soporte	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{Micro}(N_2)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$L_0(N_2)$ nm	V_{BJH} $cm^3 \cdot g^{-1}$	$S_{mic}(CO_2)$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{0,95}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	% M TGA
CSi30	465	0,184	0,77	0,094	1054	0,273	34,2

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

Ejemplo 7: Catalizadores de Platino soportados sobre materiales compuestos gel carbón - óxido de titanio y gel carbón - óxido de silicio

Los materiales compuestos preparados en los ejemplos 5 y 6 se utilizaron como soportes para la preparación de catalizadores de Platino (Pt), cuyo procedimiento de síntesis se detalla a continuación:

Se prepara una disolución acuosa de cloruro de tetraaminplatino (II), [Pt(NH₃)₄]Cl₂, empleando la cantidad teórica de tetraaminplatino necesaria para obtener catalizadores

con un contenido en platino total de 3% en peso en la mínima cantidad de agua posible, y siempre teniendo en cuenta el volumen de poros del soporte. Una vez preparados por impregnación incipiente, los catalizadores se secaron en estufa al aire a la temperatura de 110°C durante 24 h.

5

Todos los catalizadores antes de ser utilizados en reacción fueron sometidos a un tratamiento térmico con objeto de descomponer la sal precursora y obtener el metal en su forma reducida. Un tratamiento estándar consiste en calentar a 400°C en un flujo de H₂ durante 12 h. En adelante estos catalizadores se nombran indicando el nombre del soporte, la carga de Pt y el tamaño de partícula de Pt caracterizada por quimisorción de H₂ (datos recogidos en la **Tabla 5**). A modo de ejemplo, El catalizador CTi40Pt3-8 está constituido por el material compuesto CTi40 y un 3% de Pt con un tamaño de partícula del Pt promedio de 8 nm.

10

Catalizador	% Pt Teórico	Q_{H_2} (μmol/g)	$\bar{d}_{Pt}$ (nm)
CTi10Pt3-8	3	10,8	7,7
CTi20Pt3-6	3	14,2	5,8
CTi30Pt3-9	3	9,0	9,2
CTi40Pt3-9	3	8,9	9,3
CTi50Pt3-10	3	8,5	9,7
CTi80Pt3-10	3	8,1	10,3
CSi30Pt3-22	3	3,8	22,0
TiPt3-9	3	9,0	9,2
SiPt3-20	3	4,1	20,4
A8Pt3-8	3	10,5	7,9

15

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

Ejemplo 8: Catalizadores de Iridio soportados sobre materiales compuestos gel carbón - óxido de titanio y gel carbón - óxido de silicio

20

Los materiales compuestos preparados en el ejemplo 5 se utilizaron como soportes para la preparación de catalizadores de Iridio (Ir), cuyo procedimiento de síntesis consiste en preparar una disolución acuosa cloruro de iridio (IV) empleando la cantidad teórica de cloruro de iridio necesaria para obtener catalizadores con un contenido en platino total de 3% en peso en la mínima cantidad de agua posible, y siempre teniendo en cuenta el

25

volumen de poros del soporte. Una vez preparados los catalizadores estos se secaron en estufa al aire a la temperatura de 110°C durante 24 h.

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

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

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

Ensayos de Hidrogramación selectiva

La hidrogenación de citral y cinamaldehído, usando los catalizadores de los ejemplos 7 y 8, se llevó a cabo en un reactor de alta presión de la casa Parr, modelo 5500, de 300 mL de capacidad provisto de un sistema de agitación, una entrada de gas, y sistema de calefacción automatizados. Dicho reactor puede trabajar en unas condiciones máximas de presión y temperatura de 207 bares y 350°C, respectivamente.

El protocolo de reacción realizado en todos los casos fue el siguiente: se introduce en el reactor 100 ml de disolución de citral o cinamaldehído en n-heptano con la concentración deseada y se elimina el O₂ burbujando con N₂. Posteriormente, se añade la masa de catalizador previamente reducido y se fija la presión de trabajo con N₂. A continuación se purga con N₂ a dicha presión durante 25 min y tras este tiempo se homogeniza a la temperatura de reacción y se comienza la agitación. Una vez alcanzada la temperatura de operación comienza la inyección de H₂, hasta alcanzar la presión de trabajo, el cual

burbujea dentro de la disolución; y considerándose éste momento como tiempo inicial de reacción. Durante los primeros 25 minutos se mantiene semi-abierta la salida del reactor a fin de poder evacuar y purgar el nitrógeno inicial. Tras estos 25 min se cierra la salida de H₂ y solo se mantiene abierta la entrada. Los reactivos químicos utilizados en la disolución son n-heptano 99% de Panreac®, citral >97% de Merck® y cinamaldehído trans 99% de Across Organic®.

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

El seguimiento de la reacción de hidrogenación del citral se efectuó en un cromatógrafo de gases Bruker 430-GC, equipado con un detector FID. Se utilizó una columna Varian GC (25m x 0,32 mm x 0,45 µm), la cual se mantuvo isotérmicamente a 150°C o 180°C para el análisis de los productos del citral y cinamaldehído respectivamente. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 250°C y 275°C respectivamente. Como gas de arrastre se empleó He.

El comportamiento catalítico fue evaluado mediante el cálculo de la conversión (C) de citral o cinamaldehído, en base a la cantidad de productos detectados, y mediante el cálculo de diferentes expresiones de selectividad (S_{UA}) (Figuras 16, 17 y 18) a productos y rendimiento (η_{UA}) de la reacción (Figuras 14 y 15) hacia el producto deseado las cuales se detallan a continuación:

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

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

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

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

Los productos detectados por cromatografía son nerol, geraniol, citronelol, citronelal, 3,7-dimetiloctanol, 3,7-dimetiloctanal, mentol e isopulegol, alcohol cinámico, hidrocinamaldehído e hidrocinamilalcohol.

5

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

- 10 Utilizando el sistema experimental catalítico descrito anteriormente como reactor batch, trabajando en modo semicontinuo (manteniendo la presión de H₂ constante) se probaron catalizadores obtenidos usando como soporte óxido de titanio o óxido de silicio de Alfa Aesar® y Merck®, respectivamente, así como un xerogel de carbono no dopado.
- 15 Con el empleo de los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio como soportes de catalizadores se observa como la adición de óxido de titanio a la matriz carbonosa mejora la selectividad hacia alcoholes insaturados y la actividad progresivamente en la hidrogenación selectiva de citral lográndose un óptimo en selectividad de entorno al 95% con una conversión superior al 50% al añadir un 40 % de
- 20 óxido de titanio a la matriz carbonosa (**Figura 14**), observándose (**Figura 15**) un máximo en el rendimiento hacia alcoholes insaturados del 80 % a una conversión superior al 90 % muy superior al máximo alcanzado por el óxido de titanio (65% al 80 % de conversión) y por otros materiales compuestos existentes. Un aumento más allá del 40 % en TiO₂ reduce la selectividad y actividad alcanzando un comportamiento similar al óxido de titanio cuando
- 25 el % de este en la matriz carbonosa es del 80 %. De modo que se puede observar un efecto sinérgico entre el xerogel de carbono y el óxido de titanio en los materiales compuestos que no solo mejoran significativamente la selectividad hacia los productos deseados sino también la actividad como denota el menor tiempo requerido para alcanzar la misma conversión (**Tabla 7**). Además, puede observarse un mayor rendimiento hacia los
- 30 productos deseados cuando se usan los materiales compuestos obteniéndose dicho rendimiento máximo a mayores conversiones (**Figura 15**). Este efecto sinérgico se obtiene además empleando Ir como fase activa obteniéndose catalizadores altamente selectivos (**Figura 16**).
- 35 Los mejores catalizadores obtenidos en la hidrogenación de citral (CTi30Pt3-9 y CTi40Pt3-9) se usan además para la hidrogenación selectiva del cinamaldehído (**Figura 17**)

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

Catalizador	t (min)	S _{UA} (%)
A8Pt3-8	270	77,3
TiPt3-9	60	79,5
CTi10Pt3-8	60	73,6
CTi20Pt3-7	26	85,7
CTi30Pt3-9	18	90,5
CTi40Pt3-9	12	93,0
CTi50Pt3-10	27	88,3
CTi80Pt3-10	150	77,3
SiPt3-20	-	19,6 (al 36% C)
CSi30Pt3-22	90	92,2

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

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

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

Con el empleo de los materiales compuestos gel de carbón - óxido de silicio (CSi30) como soportes de catalizadores se observa como la adición de óxido de silicio a la matriz carbonosa mejora enormemente la selectividad hacia alcoholes insaturados y actividad comparado con el óxido de silicio como soporte (**Figura 18**) alcanzándose selectividades hasta del 95 % con una conversión superior al 50%.

Tanto en los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio como de silicio el tamaño de partícula metálica obtenido para el material compuesto y el obtenido para el óxido metálico es el mismo manifestando que la dispersión no se modifica por la presencia del carbón, posiblemente estando la fase activa localizada principalmente en el óxido metálico.

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

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

Hay un efecto claro de la presencia de carbón tanto en la actividad como en la selectividad. Este efecto del carbón puede ser debido a las diferentes propiedades texturales de estos materiales. Se observa una mayor S_{BET} (N_2) en los materiales compuestos la cual favorece la adsorción del citral y por tanto, su hidrogenación, obteniendo un aumento de la actividad catalítica. Además, el aumento de selectividad en el caso del material compuesto xerogel de carbón- óxido de silicio puede estar atribuido también a estas propiedades texturales, en el óxido de silicio los poros son más anchos que en el material compuesto por lo que la adsorción a través del $\text{C}=\text{C}$ se ve favorecida, mientras que en el material compuesto la porosidad es más estrecha favoreciéndose la adsorción a través del $\text{C}=\text{O}$ terminal. Por tanto, parece indicar que en poros más estrechos como es el caso de los materiales compuestos la adsorción se ve favorecida a través del $\text{C}=\text{O}$, mientras que en poros más anchos se favorece a través del $\text{C}=\text{C}$.

En el caso de los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio, no debe considerarse solo el efecto de la porosidad sino también el efecto de la reducción del óxido de titanio. Al tratar el óxido de titanio en H_2 se producen vacantes de oxígeno en el TiO_2 que favorecen la adsorción vía $\text{C}=\text{O}$, de modo que en los materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio esta fase se encuentra mejor dispersa y como se ha comentado anteriormente, el Pt parece estar localizado principalmente en esta fase, de modo que la

posibilidad de la localización de una vacante cerca de una partícula de Pt es mayor, de ahí la mayor selectividad. Además, la mejor dispersión del óxido de titanio incrementa el número de vacantes de oxígeno presentes en la superficie y por tanto, el número de centros activos para la adsorción del C=O es mayor incrementándose la selectividad y la actividad.

Se obtiene una selectividad hacia alcoholes insaturados entorno al 95 % en la hidrogenación selectiva de citral y 80 % en la del cinamaldehído para una conversión superior al 50% empleando materiales compuestos gel de carbón - óxido de titanio y gel de carbón - óxido de silicio, valores muy superiores a los alcanzados con el uso de otros materiales compuestos existentes.

Los elevados valores de selectividad alcanzados son superiores a los existentes en bibliografía sin necesidad de usar sistemas más complejos como es el caso de condiciones supercríticas o condiciones muy altas de presión y temperatura.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de foto-catalizadores que comprende las siguientes etapas:

- 5 i. Obtención de un hidrogel polimérico y estructurado en microesferas preparado en suspensión de heptano en presencia de un surfactante (S) por polimerización de un compuesto fenólico (R) y un aldehído (F)
- 10 ii. Recubrimiento de las microesferas poliméricas formadas en suspensión en la etapa (i) con TiO_2 obtenido en el mismo medio de reacción usando un alcóxido de titanio (A)
- 15 iii. Envejecimiento y curado del hidrogel estructurado y recubierto de TiO_2 resultante de la etapa (ii) a temperatura constante.
- 15 iv. Filtración, intercambio con acetona y secado del hidrogel resultante de la etapa (iii) mediante microondas en atmósfera de inerte dando lugar a un xerogel.
- 15 v. Carbonización del xerogel resultante de la etapa (iv) en atmósfera inerte dando lugar a microesferas de xerogel de carbón homogéneamente cubiertas de una capa delgada de TiO_2 ;

caracterizado por que la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:

- 20 a) Preparar una solución de surfactante en un disolvente orgánico.
- 20 b) Calentar la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
- 25 c) Preparar una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
- 25 d) Pre-gelificar por calentamiento la disolución preparada en c) durante la mitad del tiempo necesario para alcanzar el punto de gel.
- 25 e) Añadir gota a gota la solución acuosa pregelificada sobre la solución de surfactante calentada en b) a temperatura constante.
- 30 f) Mantener la suspensión formada bajo agitación y a la temperatura de reacción, para la formación y homogenización de las microesferas de hidrogel polimérico R-F.

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por que el disolvente empleado es heptano.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el surfactante es Span80.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto fenólico (R) empleado es resorcinol.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el aldehído (F) empleado es formaldehído.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el alcóxido metálico de titanio es isopropóxido de Ti (IV).

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por mantener durante todo el proceso una temperatura constante comprendida entre 5 y 98°C, preferentemente 70°C.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el polímero orgánico recubierto con TiO_2 y seco en microondas, se carboniza (iv) también en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C, preferentemente a 900°C.

20 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la rampa de velocidad de carbonización de la etapa (iv) es muy lenta, pasando de 20°C a 1200°C, más preferentemente de 20°C a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.

25 10.- Foto-catalizador obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

11.- Foto-catalizador que comprende una fase de óxido de titanio formando un recubrimiento estable sobre un soporte de xerogel de carbón estructurado en microesferas.

30 12.- Foto-catalizador según reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que la fase de óxido de titanio presenta un tamaño medio de cristal inferior a 7 nm.

35 13.- Foto-catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que presenta un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m^2/g , un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm^3/g , y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm^3/g .

14.- Procedimiento de obtención de materiales compuestos de gel de carbón – óxido de zirconio que comprende las siguientes etapas:

- 5 (i) Obtención de un hidrogel compuesto, gel orgánico dopado con óxido de zirconio a partir de un compuesto fenólico (R), un aldehído, (F) y un alcóxido de zirconio (A).
 (ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)
 (iii) Secado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (ii) mediante microondas en atmósfera de argón dando lugar a un gel seco.
10 (iv) Carbonización del gel seco resultante de la etapa (iii).

15.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que la etapa i) comprende, a su vez, las siguientes sub-etapas:

- a) Preparación de una solución del alcóxido de zirconio en un disolvente orgánico
15 b) Calentamiento de la solución (a) por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico, bajo agitación.
 c) Preparación de una solución acuosa que contenga un compuesto fenólico y un aldehído.
 d) Adición gota a gota la solución acuosa del apartado (c) sobre la solución de
20 alcóxido obtenido en el apartado (b).
 e) Gelificación de la solución obtenida en el apartado (d) a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado por que
25 el disolvente empleado es heptano.

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que el compuesto fenólico (R) empleado es resorcinol.

30 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que el aldehído (F) empleado es formaldehído.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado por que el alcóxido de zirconio es propóxido de zirconio (IV).

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado por mantener durante todo el proceso una temperatura constante comprendida entre 5 y 98°C, preferentemente 70°C

5 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20 caracterizado por que el polímero orgánico recubierto con óxido de zirconio y seco en microondas, se carboniza (iv) en flujo de gas inerte a temperaturas comprendidas entre 500-1200°C, preferentemente a 900°C.

10 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, caracterizado por que la rampa de velocidad de carbonización llega hasta una temperatura de entre 500°C y 1200°C, más preferentemente a 900°C, con un incremento de entre 0,1 y 25°C por minuto, preferentemente con un incremento de 1°C/min.

15 23.- Foto-catalizadores obtenibles por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22.

20 24.- Procedimiento para la obtención de foto-catalizadores mejorados que comprende someter un foto-catalizador según reivindicaciones 10 a 13 o según reivindicación 23 a un tratamiento a temperaturas entre 100 y 600°C en atmósfera de He, N₂, Ar o H₂, o con cualquier mezcla formada entre estos gases.

25.- Foto-catalizadores obtenibles por el procedimiento según reivindicación anterior.

25 26.- Procedimiento de fotodegradación de contaminantes en disolución, en fase gas o líquida, que comprende la puesta en contacto de los foto-catalizadores según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, 23 o 25 con la suspensión que contenga dichos contaminantes bajo radiación en el espectro visible y ultravioleta.

30 27.- Procedimiento de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas caracterizado por utilizar radiación visible en presencia de los foto-catalizadores según reivindicaciones según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, 23 o 25.

35 28.- Procedimiento de obtención de geles de carbón dopados con materiales compuestos de carbón-óxido metálico que comprende las siguientes etapas:

(i) Obtención de un hidrogel compuesto (gel orgánico dopado con un óxido metálico) a partir de un compuesto fenólico (R), un surfactante (S), un aldehído, (F) y un alcóxido metálico (A)

(ii) Curado del hidrogel compuesto resultante de la etapa (i)

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

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

caracterizado por que la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:

a) Preparación de una solución de surfactante en un disolvente orgánico.

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

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

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

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

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

20

29.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que el alcóxido metálico empleado es alcóxido de titanio.

30.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que el alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio (IV).

25

31.- Procedimiento según reivindicación 28 caracterizado por que el alcóxido metálico es alcóxido de silicio.

30 32.- Procedimiento según reivindicación 28 caracterizado por que el alcóxido metálico es tetraetilortosilicato.

33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en el que el compuesto fenólico utilizado es resorcinol.

35

34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 33, en el que el aldehído utilizado es formaldehído.

5 35.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 34, en el que el surfactante es SPAN 80.

10 36.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 35, caracterizado por que la solución orgánica que comprende el surfactante o el alcóxido metálico se calienta a una temperatura comprendida entre 5 y 98°C y ésta se mantiene durante las etapas de adición posteriores de (c) a (e), gelificación (f) y curado (ii).

37.- Material obtenible según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 28 a 36.

15 38.- Material obtenido según reivindicación anterior caracterizado por que posee un área superficial BET comprendida entre 50 y 1000 m²/g, un volumen de microporos entre 0,05-0,5 cm³/g, y un volumen de mesoporos entre 0,05-0,9 cm³/g.

20 39.- Material según cualquiera de las reivindicaciones 37 o 38 caracterizado por que su fase de óxido metálico está homogéneamente distribuida sobre la fase gel de carbón y presentando la primera tamaños de cristal inferiores a 5 nm.

25 40.- Material según cualquiera de las reivindicaciones 37 a 39 en el que el óxido metálico es óxido de titanio, caracterizado por que el óxido de titanio se encuentra en su fase anatasa.

30 41.- Catalizador que comprende el material según cualquiera de las reivindicaciones 37 a 40 como soporte caracterizado por que sobre dicho soporte se ancla un catalizador metálico.

42.- Catalizador según reivindicación anterior, caracterizado por que el contenido en catalizador metálico está comprendido entre un 0,05% y un 50% p/p respecto peso total del soporte compuesto gel de carbón – óxido metálico.

35 43.- Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 41 o 42, caracterizado por que el catalizador metálico anclado al soporte es Platino.

44.- Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 41 o 42, caracterizado por que el catalizador metálico anclado al soporte es Iridio.

- 5 45.- Procedimiento para obtener catalizadores mejorados caracterizado por que el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 41 a 44 se calienta a una temperatura entre 100 y 600°C en atmósfera inerte.

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

10

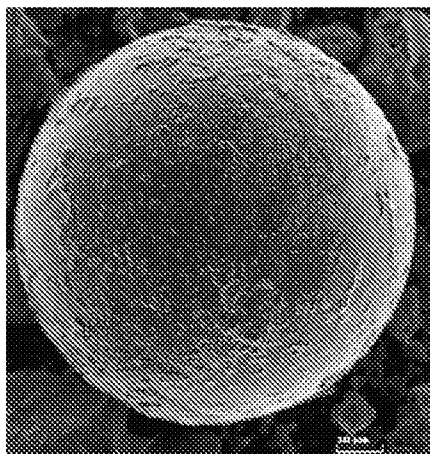
47.- Procedimiento para la obtención de alcoholes insaturados a partir de la hidrogenación directa de sus correspondientes aldehídos α,β -insaturados, que utiliza un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 41 a 44 ó 46.

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

49.- Procedimiento según reivindicación 47, para la obtención de alcohol cinamílico a partir de la hidrogenación directa de cinamaldehído.

20

A)



B)

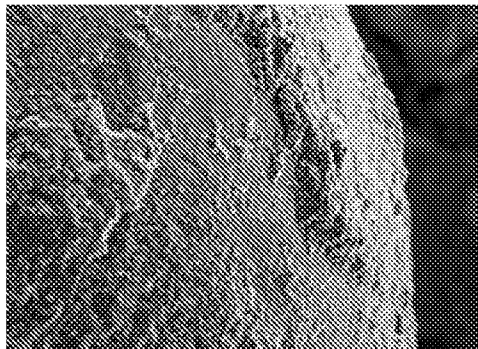


Figura 1

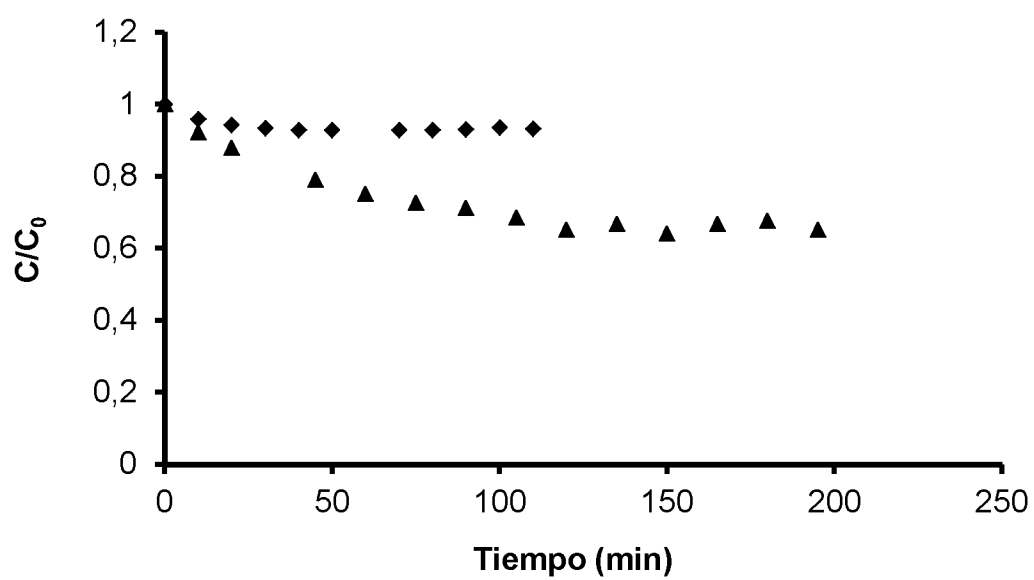


Figura 2

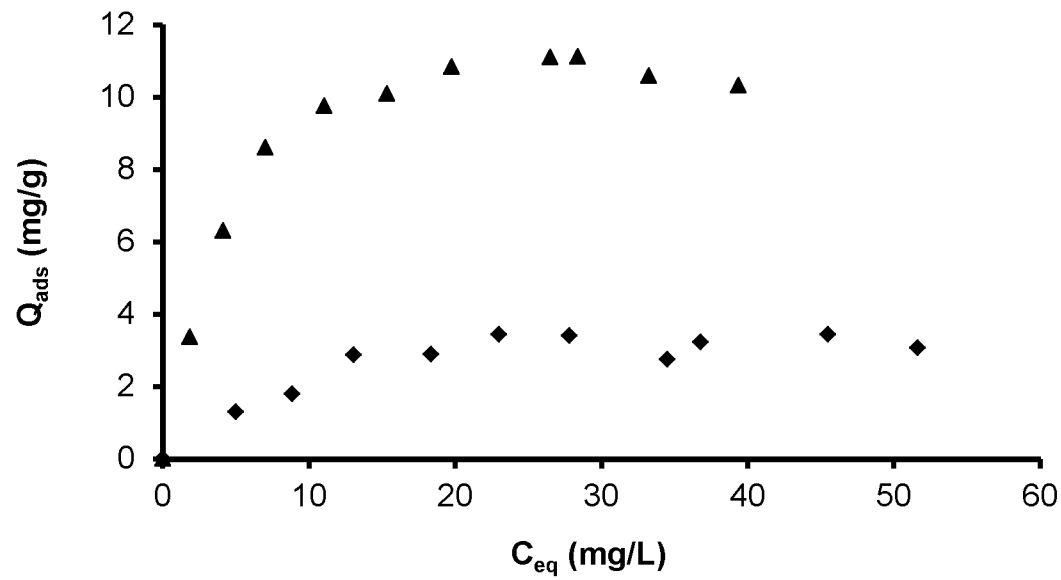


Figura 3

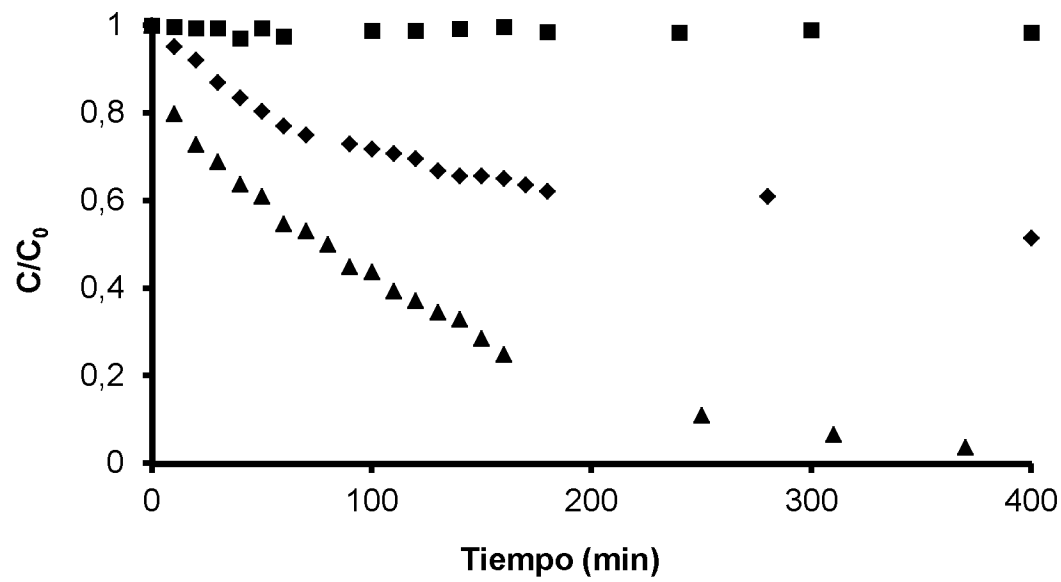


Figura 4

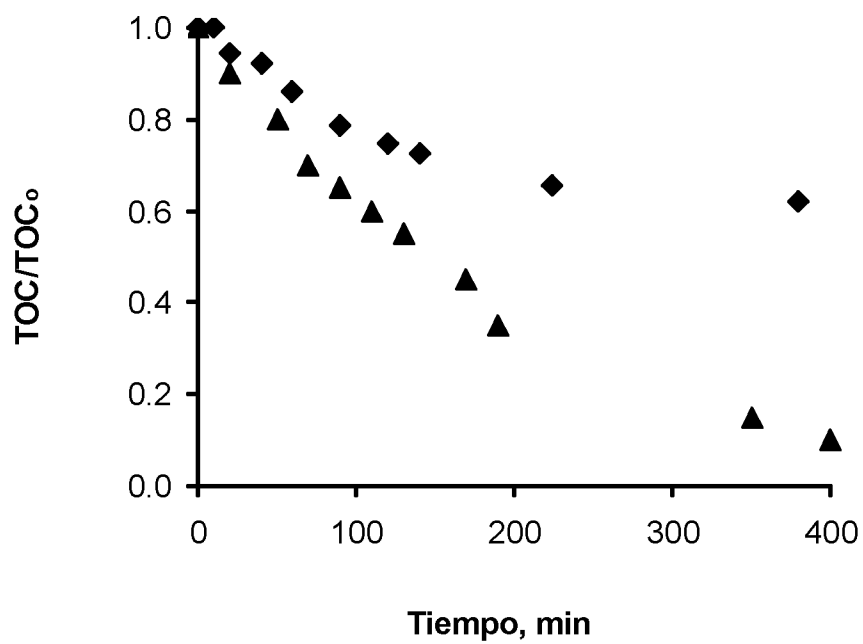


Figura 5

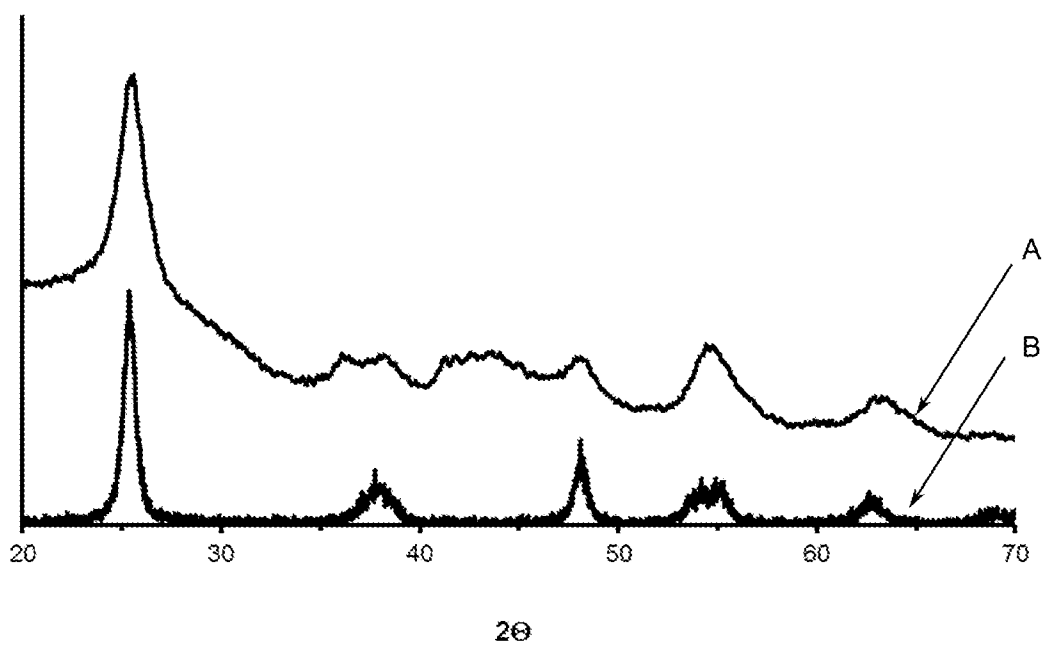


Figura 6

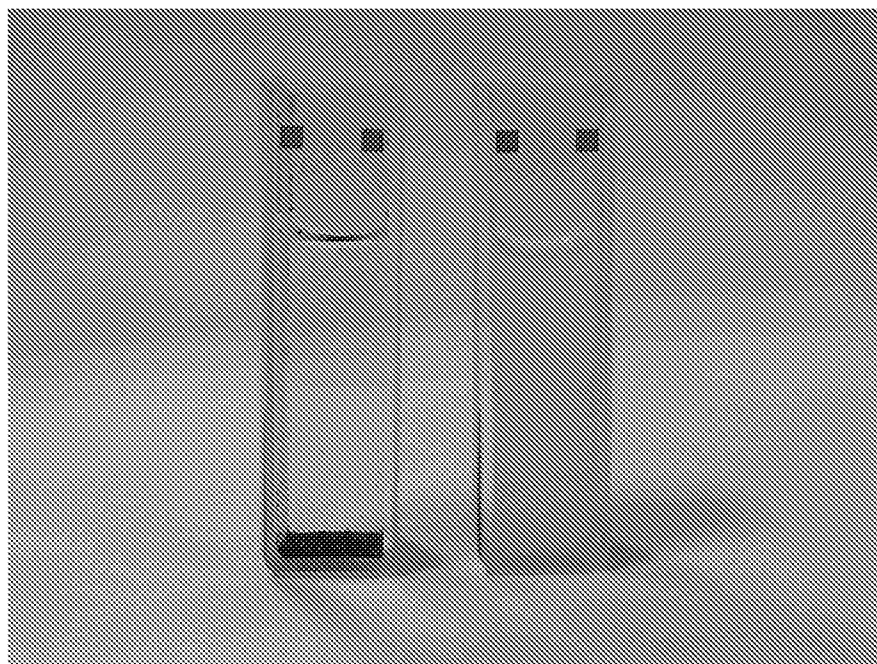


Figura 7

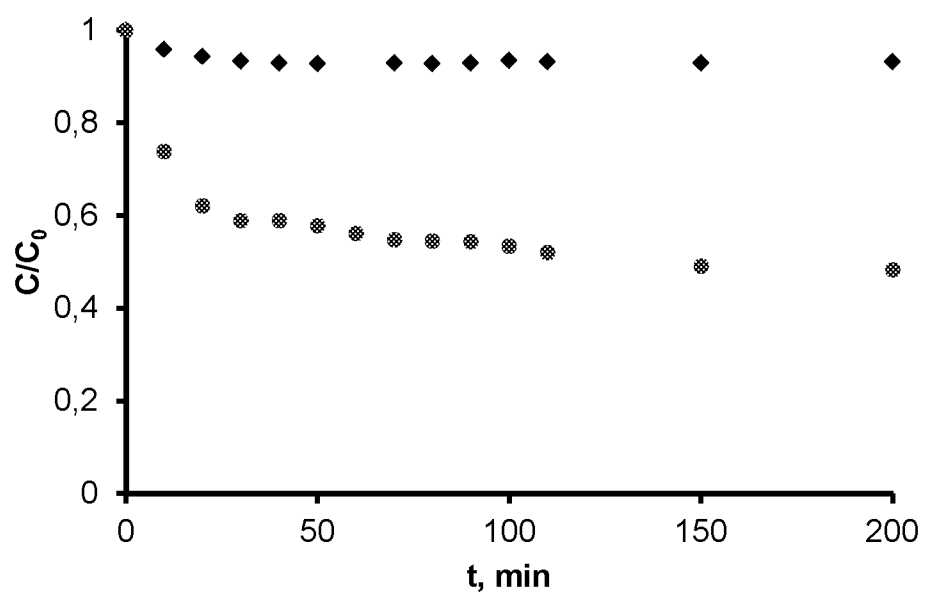


Figura 8

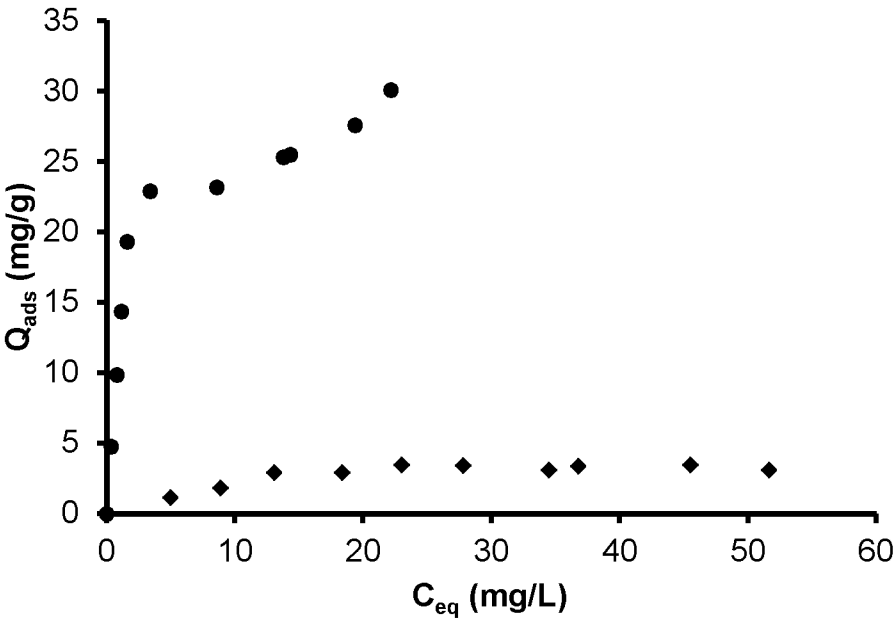


Figura 9

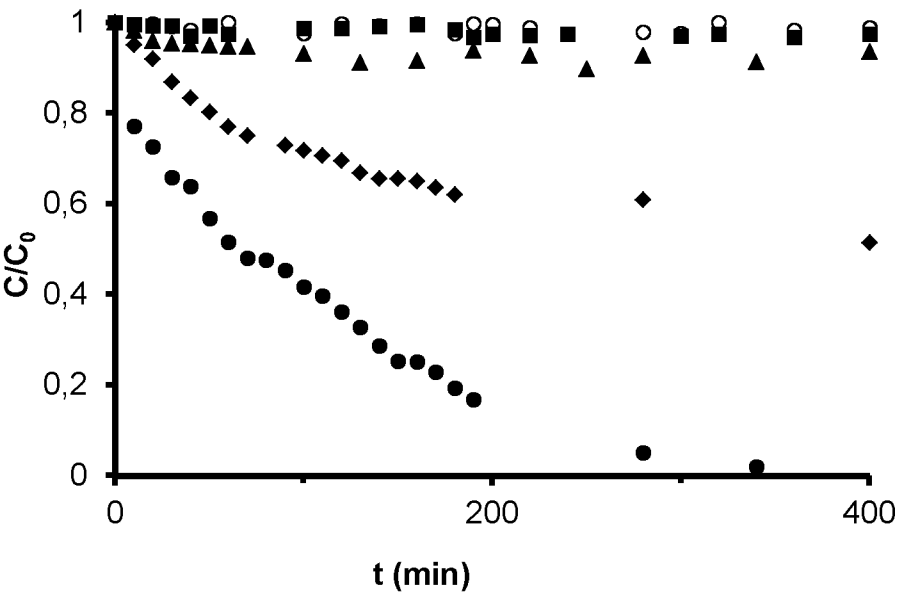


Figura 10

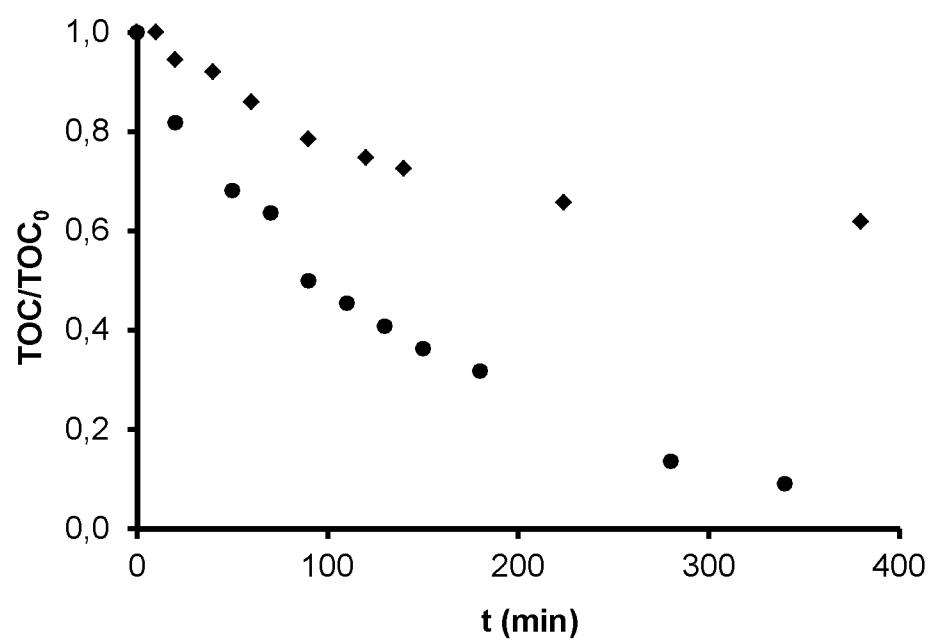


Figura 11

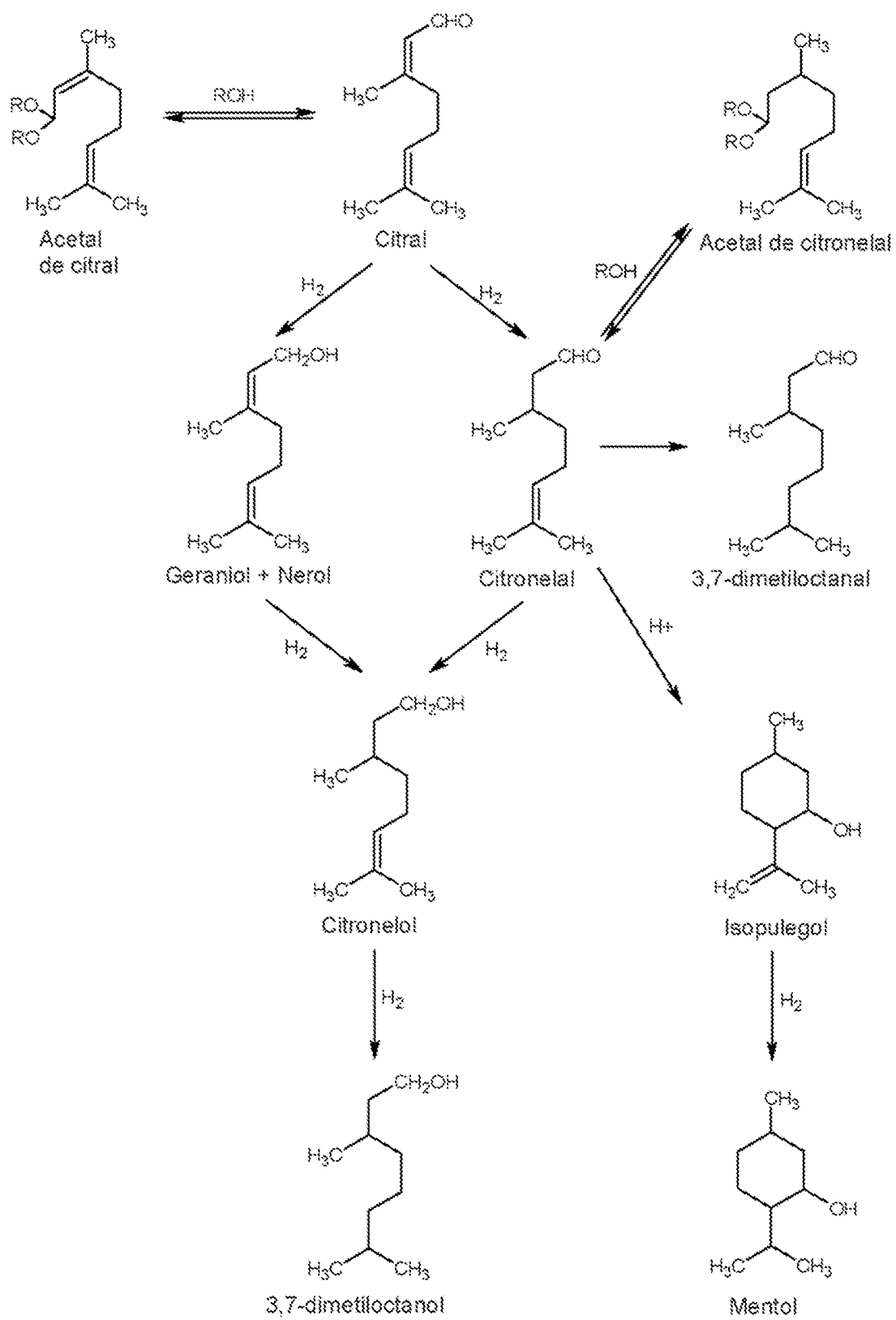


Figura 12

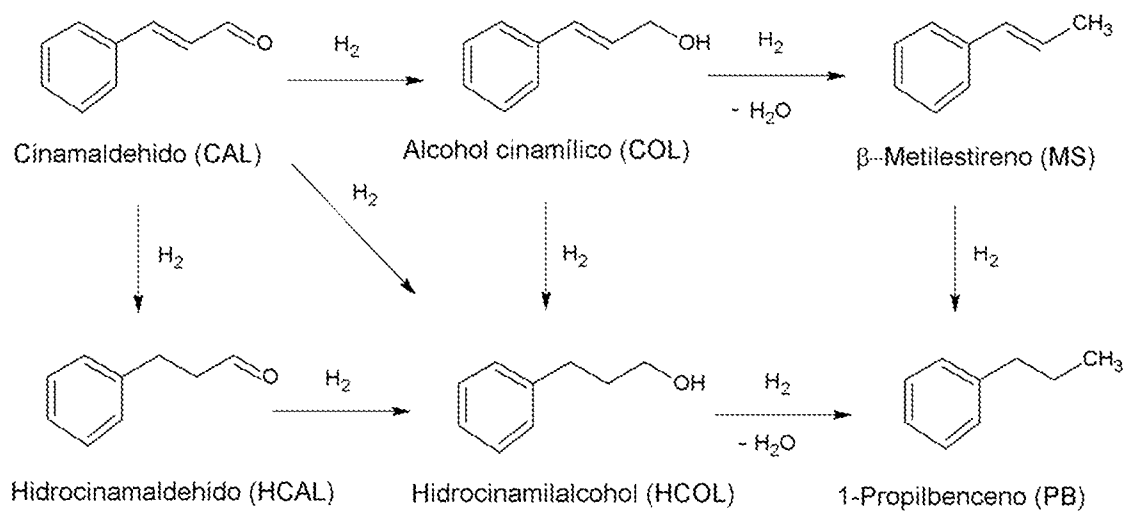


Figura 13

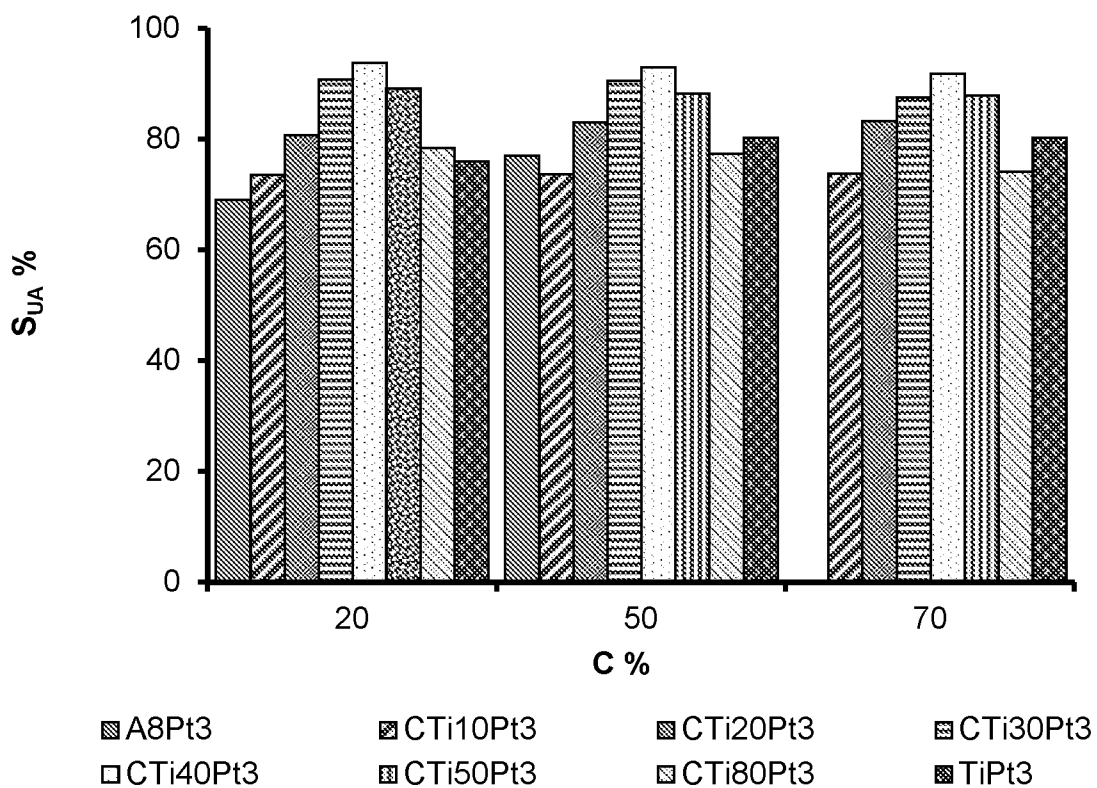


Figura 14

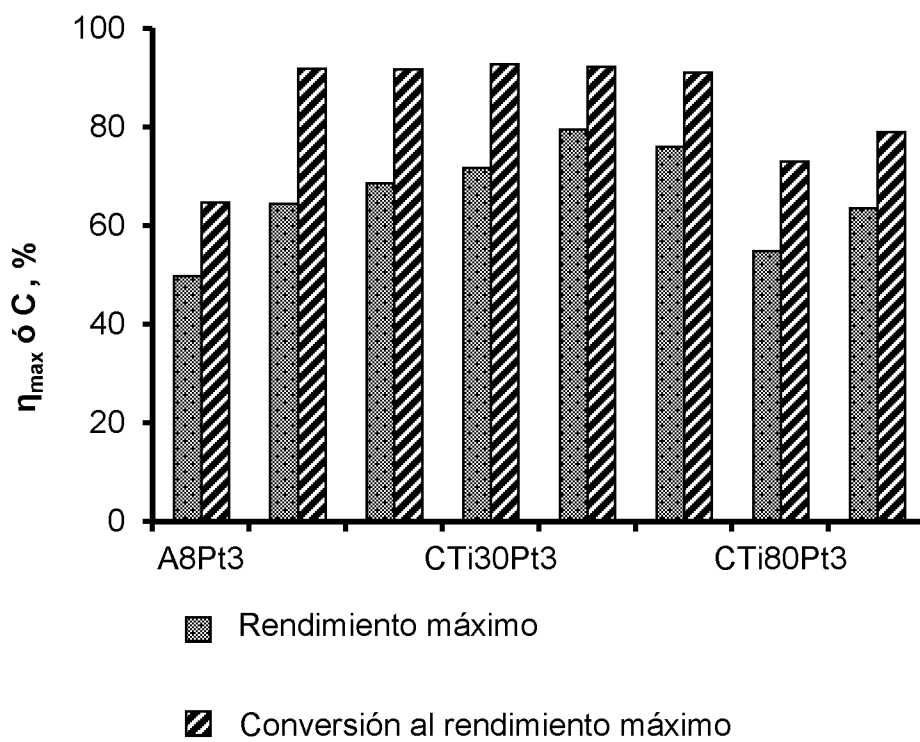


Figura 15

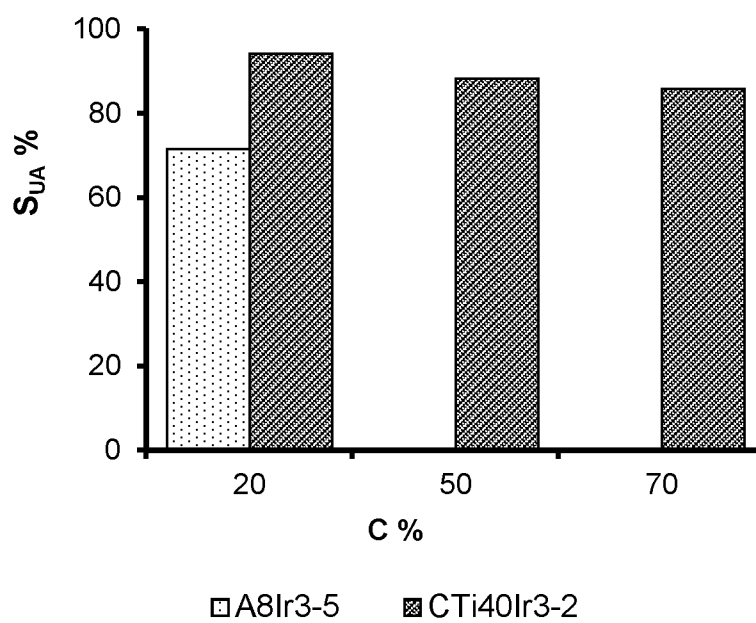


Figura 16

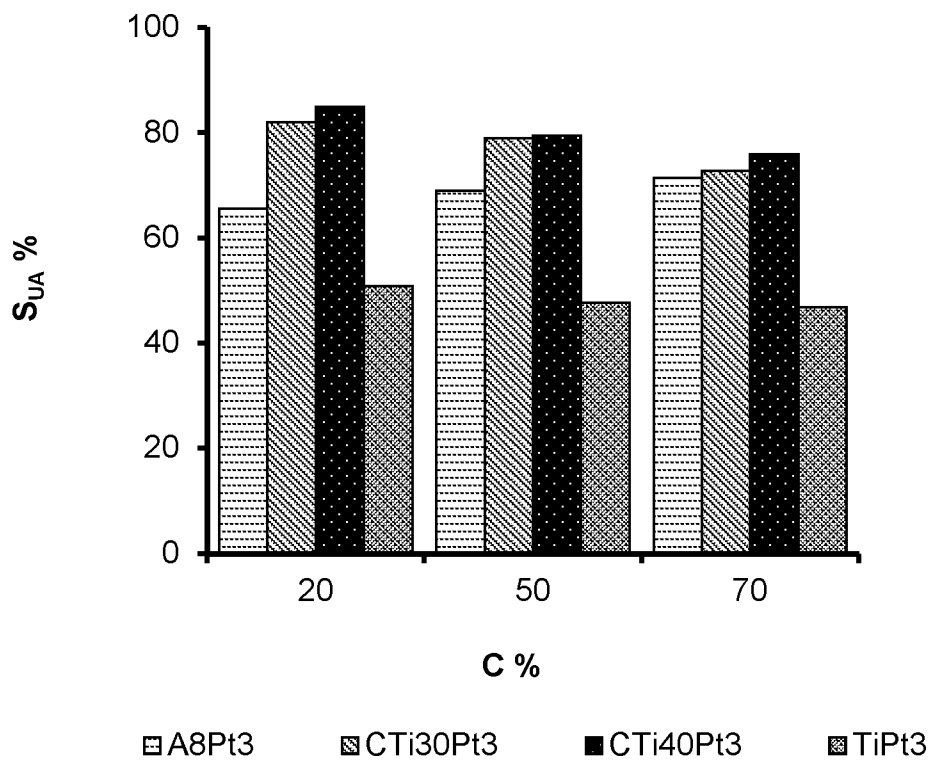


Figura 17

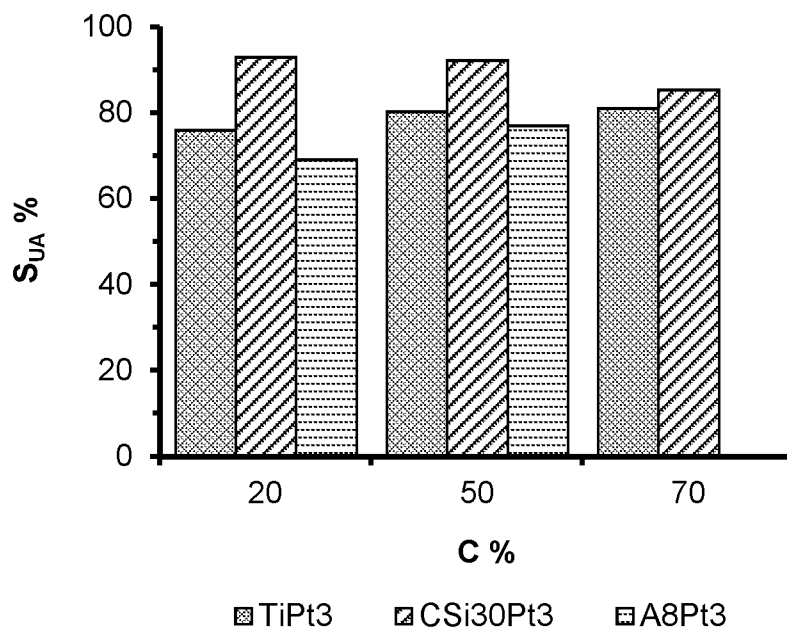


Figura 18