

MATERIALES CATALÍTICOS SÓLIDOS Y SU MÉTODO DE OBTENCIÓN

CONFIDENCIAL

5

PATENTE DE INVENCIÓN

Memoria descriptiva

10

Titular:



Documento preparado por:

UT PATENTES

15

En el marco de la convocatoria 793, financiada por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS.

20

25

Contenido

	1. Inventores	3
	2. Título de la invención	3
5	3. Campo de aplicación	3
	4. Estado de la técnica	3
	5. Descripción breve	13
	6. Descripción de los dibujos.....	13
	7. Descripción detallada	14
10	8. Reivindicaciones.....	28
	9. Figuras	29
	10. Resumen.....	35

15

20

25

30

35

40

45

CONFIDENCIAL

MATERIALES CATALÍTICOS SÓLIDOS Y SU MÉTODO DE OBTENCIÓN.

1. Inventores

Nombre inventor	Identificación (CC)	Vínculo con la institución	Suscribió documento de cesión
Víctor Gabriel Baldovino Medrano	84.085.838	Profesor	Sí
Iván Darío Mora	92.641.632	Estudiante de Doctorado	Sí
Raúl Andrés Redondo	1.098.746.311	Estudiante de maestría	Sí

5 Titularidad de la patente: 100% de la Universidad Industrial de Santander

Observaciones:

- 10
- No existen divulgaciones previas del paquete tecnológico.
 - No existen transferencias de la tecnología, ni del *Know how* asociado a la misma. (Cesiones, licenciamientos o afectaciones).

MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA SOLICITUD DE PATENTE

15 2. Título de la invención

Materiales catalíticos sólidos y su método de obtención.

20 3. Campo de aplicación

La presente invención está relacionada con los campos de la química y metalurgia, con enfoque en Industrias oleoquímica, petroquímica y energética para el procesamiento o refinado de aceites.

25 4. Estado de la técnica

Una de las alternativas para la producción de combustibles a partir de fuentes renovables es el uso de bioaceites. Sin embargo, la presencia de moléculas oxigenadas en éstos les confiere un bajo poder calorífico, altas viscosidad y acidez y pobre estabilidad química, por ello se requiere un proceso de refinamiento que permita mejorar sus propiedades.

La hidrodesoxigenación (HDO) es un proceso que usa una alta presión de hidrógeno a altas temperaturas en presencia de un catalizador para realizar la eliminación de los heteroátomos de oxígeno de los bioaceites; de una forma similar a como se hacen el hidrotratamiento de cortes de refinería para la eliminación del azufre y nitrógeno. Actualmente, la HDO se considera la opción más prometedora para el escalamiento

a nivel industrial de la producción de biocombustibles ya que se usaría la infraestructura petrolera disponible.

El enfoque inicial en la exploración de la HDO como solución a este problema consistió en usar los mismos catalizadores que se usan en las plantas de hidrotratamiento de crudo. Estos catalizadores consisten en sulfuros de combinaciones de Ni, Co y Mo dispersos en alúmina y su uso en HDO demostró que son activos y capaces de lograr un cierto grado eliminación de oxígeno de cargas reales de bioaceites y de moléculas modelo de éstos. Sin embargo, al realizar largos ciclos de estas reacciones se evidenciaba una desactivación de estos catalizadores debido a la formación de coque además de una pérdida de actividad por causa de la pérdida de azufre de su estructura. En este sentido, el documento WO2017078582 reporta el uso de catalizadores de hidrodesulfuración del tipo Ni-Mo y Co-Mo soportado en alúmina para un proceso de producción de hidrocarburos a partir de aceite de lignina. Sin embargo, al ser estas cargas de bioaceites prácticamente libres de azufre, es predecible que bajo tales condiciones ocurra la desactivación del catalizador.

Numerosos autores han observado que existe una tendencia hacia la formación de coque debido a la alta acidez Lewis que presenta la alúmina, sugiriendo que deberían considerarse soportes más neutros para disminuir esta tendencia. En este sentido, los investigadores del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT-UIS) han realizado modificaciones a la alúmina de catalizadores de hidrotratamiento Ni-Mo y Co-Mo impregnando metales alcalinos (sodio y potasio) para modificar sus propiedades ácido-base y encontraron que estas modificaciones bloquean los sitios ácidos Lewis y disminuyen la producción de compuestos ligados con la formación de coque; catecol y otros compuestos con sustituyentes metilo. Sin embargo, estas modificaciones pueden verse afectadas por problemas de lixiviación de los metales alcalinos promovida por el alto porcentaje de agua presente en los bioaceites.

Otro tipo de modificación de la alúmina que ha sido presentada en la literatura fue hecho por Ardagh, M. A. *et al*, en su artículo titulado "Depositing SiO₂ on Al₂O₃: a route to tunable Brønsted acid catalysts" quienes reportaron la modificación de sus propiedades ácidas mediante la hidrólisis y gelación de una sal precursora de óxido de silicio para depositar partículas de sílice sobre la alúmina. Esta estrategia produjo materiales de propiedades similares a las zeolitas y otros aluminosilicatos amorfos favoreciendo la actividad catalítica en reacciones de deshidratación de ciclohexanol hacia ciclohexeno.

En cuanto al uso de fases metálicas alternativas frente a los sulfuros, Tarit Nimmanwudipong et al en su artículo titulado "Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen" mostraron que el uso de catalizadores Pt/Al₂O₃ es efectivo para eliminar el oxígeno del guayacol mediante una ruta de reacción menos susceptible a la producción de intermediarios que promueven la desactivación por coque.

El documento CN104923233 reporta el uso de un catalizador de estructura núcleo@cáscara del tipo Ni@SiO₂ para la obtención de ciclohexanol a partir del guayacol obteniendo un buen grado de selectividad, resistencia al sinterizado y acumulación de coque. Sin embargo, este material no efectúa la eliminación del oxígeno requerida para producir un biocombustible.

El documento CN106492808 (A) reporta la síntesis de un catalizador para hidrodesoxigenación de bioaceites compuesto por Ni disperso en un material basado en una mezcla mecánica de partículas de SiO₂ y Al₂O₃.

Por otra parte, para la incorporación de partículas metálicas a un óxido dado se usa el método denominado: impregnación electrostática fuerte; que consiste en la impregnación de metales sobre un óxido usando soluciones ácidas o básicas para protonar o desprotonar la superficie del óxido y a su vez generar una mayor interacción entre los iones del metal disuelto y el óxido, ha reportado aumentos en la dispersión de la fase metálica sobre el óxido y por ende la actividad catalítica y estabilidad para sistemas basados en metales nobles, tal como lo reportaron Cho, H. R. & Regalbuto, J. R. en su artículo titulado "The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption".

En adición a lo arriba presentado, a continuación, se resumen otras invenciones encontradas (y sus limitaciones o deficiencias) que buscan atender esta situación:

Numero de Publicación	US4499203A (En adelante P1)
Estado	Expirada
Título	Catalizador soportado de mayor resistencia al envenenamiento, útil para hidrotratar fracciones de aceites que contienen metales.
Descripción	Se inventó un catalizador para el hidrotratamiento de corrientes de refinería con mayor resistencia al envenenamiento por la presencia de complejos metálicos en el alimento de reacción. El catalizador consiste en al menos un metal catalítico seleccionado de vanadio, molibdeno, wolframio, níquel, cobalto y / o hierro disperso en aglomerados de alúmina activada. La formulación realizada posee una alta capacidad de adsorción gracias a la presencia simultánea de poros de tamaños entre 10 y 50 nm (mesoporos) y mayores de 50 nm (macroporos) que aumentan la resistencia al envenenamiento.

Similitudes -Hidrotratamiento de hidrocarburos -Contiene níquel	Diferencias -El material de esta invención tiene como propósito aumentar la resistencia al envenenamiento por metales. -El material se aplica en corrientes de refinería con bajo o nulo contenido de moléculas oxigenadas cuya naturaleza es diferente a las que están en los bioaceites. -El material no tiene acidez controlada.
Proceso de obtención del catalizador: Un proceso para fabricar un catalizador, que comprende las siguientes etapas: (a) tratar aglomerados de alúmina activada en un medio acuoso que consiste esencialmente en una mezcla de al menos un ácido acuoso capaz de disolver una porción de la alúmina de los aglomerados, y al menos un compuesto que proporciona un anión capaz de combinarse con los iones de aluminio en solución; (b) someter simultánea o posteriormente los aglomerados tratados con ácido a un tratamiento a una temperatura entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 250°C durante un período de aproximadamente 5 min a aproximadamente 36 h; (c) opcionalmente, secar los aglomerados y someterlos a una activación térmica a una temperatura de aproximadamente 500 ° C a aproximadamente 1100°C; y (d) depositando sobre el portador activado al menos un compuesto de vanadio, molibdeno, wolframio, níquel, cobalto o hierro.	

Numero de Publicación	FR2564006A (En adelante P2)
Estado	Expiró
Título	Catalizador soportado, proceso para su preparación y su aplicación al hidrocrackeo de fracciones pesadas de petróleo.
Descripción Un catalizador que comprende un soporte basado en óxido de aluminio, silicio, titanio, circonio, galio o boro sobre el cual se ha injertado un óxido de otro metal o metaloide del grupo anterior. Este catalizador contiene de 1 a 20% en peso de un metal del grupo VIII o de 8 a 30% en peso de un metal del grupo VI y de 2 a 14% en peso de un metal del grupo VIII. El catalizador tiene una superficie específica mayor que 150 m ² g ⁻¹ , un volumen total de poros mayor que 0,45 cm ³ g ⁻¹ , un volumen de microporos de al menos 0,40 cm ³ g ⁻¹ y un volumen de poros de los poros de diámetros más pequeños que 7,5 nm, que es más pequeño que el 50% del volumen de microporos. Este catalizador se prepara impregnando un óxido con la ayuda de un compuesto orgánico de un metal o metaloide (Al, Si, Ti, Zr, Ga, B), envejecimiento y secado opcional, calcinación y luego impregnación, opcionalmente con un compuesto del grupo VI, luego con un compuesto del grupo VIII, luego calcinación. Este catalizador se emplea para la hidrorefinación de aceites o el hidrocrackeo de fracciones pesadas de petróleo.	
Similitudes -Contiene óxido de níquel	Diferencias -Los materiales tienen poros de tamaños menores a 2 nm (microporos). -El material se aplica en reacciones de rompimiento catalítico de hidrocarburos no oxigenados. -El material de base consiste en una zeolita con alta acidez y susceptibilidad frente a la acumulación de coque en sus poros.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Un proceso de preparación de un catalizador, caracterizado porque el compuesto orgánico usado para la impregnación se selecciona del grupo que consiste en alcoholatos , acetilacetatos y alquilos de aluminio,	

galio y titanio, alcóxidos o acetyl acetonatos de circonio, Boranos, organoboranos y organoboranos quelatados.

Un método para preparar un catalizador, caracterizado porque el disolvente orgánico usado en una de las etapas es un **alcohol** o un hidrocarburo, el compuesto orgánico de al menos un elemento del grupo Al, Si, Ti, Zr, Ga y B es un alquil metal, titanio o galio, un compuesto de alquil silicio, un alcóxido de circonio o un borano

CONFIDENCIAL

Numero de Publicación	US4946821A (En adelante P3)	
Estado	Expiró	
Título	Proceso para la preparación de un catalizador de hidrogenación	
Descripción La invención proporciona catalizadores que consisten en mezclas de cobalto, níquel o cobre con aluminio para la hidrogenación de aceites comestibles. La preparación de los materiales consiste en mezclar soluciones de los metales mencionados y obtener un precipitado que se procesa térmicamente para obtener sólidos (catalizador másico) que serán sometidos a un tratamiento térmico bajo atmósfera de hidrógeno a alta temperatura (activación por reducción). El catalizador se usa en hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados en aceites comestibles.		
Similitudes -Utiliza níquel -El catalizador sirve para hidrogenación de compuestos orgánicos saturados.	Diferencias -Se trata de un catalizador másico preparado por precipitación. -El material se aplica en la hidrogenación de aceites y no elimina oxígeno. -El material no tiene acidez controlada.	
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: La concentración de aluminio en la solución de aluminato de sodio se varió en los ejemplos 1-2 para dar una relación atómica de Ni / Al de 5,3 y 3,2, respectivamente, en la mezcla de reacción y en el precipitado final. Después de completar la adición de la solución de aluminato de sodio, la mezcla de las dos soluciones se calentó a ebullición (100°C) en un período de 40 minutos mientras se agitaba. Para aumentar la resistencia del catalizador al envenenamiento (particularmente con azufre y / o carbono), a menudo es ventajoso incorporar en el catalizador una pequeña cantidad de otro metal (compuesto) como promotor que a menudo también facilita la activación (temperatura de activación más baja). Los promotores adecuados contienen particularmente los elementos molibdeno, lantano, bario, calcio, cobre (para el níquel), potasio y sus compuestos.		

Numero de Publicación	US5609750A (En adelante P4)
Estado	Expirada
Título	Catalizador que contiene boro
Descripción Se inventaron catalizadores para procesos de refinación de corrientes de refinería por hidrotratamiento y craqueo. Los materiales consisten en mezclas de alúmina y aluminosilicatos amorfos o mezclas de alúmina con sílice. Sobre estas mezclas se impregnan ciertas cantidades de óxido de boro y luego se incorporan mezclas de metales de los grupos VIB y VIII como molibdeno, níquel y/o cobalto para formar sulfuros metálicos activos en el proceso. Los materiales se emplean en el hidrotratamiento de gasóleos de vacío y destilados medios.	
Similitudes -Alúmina combinada con sílice.	Diferencias -Las fases metálicas contienen sulfuros. -Se realizan mezclas mecánicas de alúmina con sílice. -Los materiales no tienen acidez controlada. -Se usa boro como agente para aumentar la acidez de los materiales. -Los materiales no se aplican en el procesamiento de bioaceites por hidrodesoxigenación.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Un portador que comprende alúmina y una sílice-alúmina que es sílice-alúmina amorfa o alúmina recubierta con sílice, un componente de metal del Grupo VIB, un componente de metal del Grupo VIII y una cantidad catalíticamente activa de boro, cuya composición catalítica se prepara mediante un proceso incluyendo los pasos de mezclar, conformar, calcinar, incorporar el componente de metal del grupo VIB incorporando el componente de metal del grupo VIII, e incorporar el boro.	

Numero de Publicación	US2001023840A (En adelante P5)
Estado	Otorgada
Título	Proceso para la conversión de hidrocarburos sobre un catalizador con acidez controlada
Descripción La invención se refiere a un proceso para la conversión de hidrocarburos en presencia de al menos un catalizador con acidez controlada por la adición de diversos agentes: sulfuros metálicos de combinaciones de Ni, Co y Mo con óxidos de aluminio dopados con fósforo y silicio. Los catalizadores se caracterizan porque mejoran la calidad de los combustibles al incrementar las tasas de hidrogenación de tolueno frente a las de isomerización de ciclohexano.	
Similitudes -Acidez controlada del catalizador -Emplean silicio como agente para controlar la acidez.	Diferencias -La invención está referida a un proceso de refinación de cortes de refinería. -Los catalizadores empleados consisten en sulfuros metálicos. -La incorporación de silicio se da por mezcla mecánica.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Posee al menos un sustrato de óxido poroso tal como alúminas o sílice-alúminas. Se prefiere usar sustratos que contienen alúmina: 40 a 94.6% en peso de un sustrato de óxido en relación con la masa total del catalizador, opcionalmente al menos un dopante que se selecciona del grupo que consiste en fósforo, boro, silicio y halógenos. ; 0 a 10% en peso de P2O5, SiO2, B2O3 y / o halógenos.	

Numero de Publicación	US2004082467A (En adelante P6)
Estado	Otorgada
Título	Soporte de alúmina que contiene silicio, un proceso para preparar el soporte y un catalizador contenido en el soporte
Descripción Se inventaron materiales en los cuales se mezclaron partículas de hidróxido de aluminio con partículas de sílice y otros agentes como pentóxido de fósforo, titanio, boro y relacionados. El sólido preparado se trató térmicamente para producir óxidos que pueden ser empleados como soportes de catalizadores de hidrotratamiento que contengan combinaciones de metales de los grupos VIB y VIII (Ni, Co, Mo, etc).	
Similitudes -Adición de agentes para modificar la acidez. -Uso de níquel. -Aditivo basado en silicio.	Diferencias -Se hacen mezclas mecánicas de partículas de hidróxido de aluminio y sílice. -Las fases metálicas son óxidos o sulfuros de Ni o Co en combinación con Mo. -No hay control de la acidez. -Los materiales no se emplean en la HDO de bioaceites.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Para abordar el problema de la técnica anterior, la presente invención proporciona un soporte de alúmina que contiene silicio en el que el silicio aditivo se enriquece en la superficie del soporte de alúmina, un proceso para preparar dicho soporte de alúmina y un catalizador para hidrotratar hidrocarburos preparados a partir de tal soporte de alúmina. Algunos de los pasos del proceso son:	

- (a)mezclar polvo de hidróxido de aluminio de poro pequeño y / o polvo de hidróxido de aluminio de poro grande para proporcionar una mezcla;
- (b) añadir a la mezcla anterior un agente peptizante que comprende una sílice nanométrica; o alternativamente, agregar una solución acuosa de un ácido inorgánico y una sílice nanométrica, y mezclar todos los materiales para proporcionar una masa plástica;
- (c)extruir la masa para proporcionar un pellet; y
- (d)secar el sedimento a una temperatura entre 90 y 150°C durante 8 a 16 horas, y luego calcinar el sedimento seco a una temperatura entre 450 y 650°C durante 1 a 6 horas para proporcionar un soporte de alúmina que contiene silicio de la invención.
- (e)mezclar y / o amasar hidróxido de aluminio o alúmina, mientras se agrega un compuesto de silicio nanométrico; agregando un ácido peptizante y mezclando todos los materiales para formar una masa plástica; moldeando la masa, secándola y calcinándola, para proporcionar un soporte de alúmina que contenga silicio, añadiéndose el nanómetro de compuesto de silicio en una cantidad tal que el soporte de alúmina contenga de 0,5 a 40,0 por ciento en peso de sílice.

Numero de Publicación	US2009318739A (En adelante P7)
Estado	Otorgada
Título	Catalizador de níquel para hidrogenación selectiva
Descripción La invención consiste en la preparación de catalizadores basados en combinaciones de níquel metálico u óxido de níquel, molibdeno y tungsteno, elementos de los grupos IA o IIA, y silicio, fósforo, boro o flúor dispersas en alúmina. Los catalizadores se usan en la hidrogenación de gasolina pirolítica; la cual consiste en una mezcla de hidrocarburos con cadenas entre C ₆ y C ₈ provenientes de unidades de craqueo con vapor de cortes de refinería.	
Similitudes -La fase activa incluye níquel -Se adiciona silicio a la alúmina	Diferencias -Los materiales no se aplican en la HDO de bioaceites. -La alúmina se mezcla mecánicamente con sílice.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: iii) impregnar el soporte de alúmina con la solución de impregnación para proporcionar un soporte impregnado; iv) secado del soporte impregnado; v) opcionalmente, repitiendo los pasos iii) y iv); vi) calcinar el soporte seco de la etapa iv) de v) en aire, para dar un catalizador oxidado; vii) reducir el catalizador oxidado para dar un catalizador reducido; y viii) sulfuración del catalizador reducido con un agente de sulfuración.	

Numero de Publicación	US2013334097A (En adelante P8)
Estado	Publicada/Reeditada
Título	Nanocatalizadores para hidro craqueo y métodos de uso.
Descripción Se inventaron catalizadores basados en nanopartículas de óxido de níquel dispersas en nanopartículas de alúmina. Los catalizadores se aplican en procesos de conversión de crudos pesados y en el recobro mejorado de petróleo.	

Similitudes -Se emplean níquel y alúmina -Mejoramiento de la relación H/C del crudo	Diferencias -Los materiales son nanopartículas que se dispersan en los crudos y por tanto no pueden recuperarse del proceso. -No se impregna o dopa el catalizador con sílice -Los materiales no se aplican en la HDO de bioaceites. -Los materiales no posee acidez controlada.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Proceso en el que el precipitado impregnado con níquel seco se calcina en presencia de oxígeno o aire durante un tiempo y en condiciones suficientes para proporcionar el catalizador calcinado.	

Numero de Publicación	CN106076359A (En adelante P9)
Estado	Publicada/Reeditada
Título	Catalizador a base de níquel para la hidrodeoxigenación de aceites y grasas.
Descripción La invención describe un catalizador a base de níquel para la hidrodeoxigenación de aceites y grasas, relacionado con el campo técnico de la preparación del catalizador, en donde el níquel es el componente activo, óxido de cobre y dióxido de manganeso son componentes activos auxiliares, y se utiliza nano alúmina como vehículo, en donde el níquel La carga es de 10 a 20%, la carga de cobre es de 5 a 8% y la carga de manganeso es de 2 a 3%. El catalizador de la invención tiene las características de alta actividad catalítica, larga vida útil y fuerte estabilidad, y el portador agranda los poros de la alúmina nanométrica por pretratamiento, de modo que el diámetro promedio de los poros alcanza 20 nm o más, lo que no solo aumenta la carga del componente activo, sino también Puede evitar el problema de la desactivación permanente del catalizador debido a la deposición de carbono causada por el tamaño de poro pequeño del catalizador.	
Similitudes -El catalizador contiene níquel -Hidrodeoxigenación de metal reducida sin azufre	Diferencias -Solo maneja alúmina; no silicio. -Se requiere un pretratamiento de la alúmina. -Posee menos concentración de metal por superficie específica. -No utilizan níquel.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Preparación de la solución del componente activo principal: se agrega níquel a 5 veces la concentración en peso de una solución acuosa diluida de ácido nítrico al 20%, se calienta a reflujo bajo agitación para disolver completamente, y luego se enfría de forma natural a 55-65 ° C de aislamiento. Lh, finalmente continúe enfriándose naturalmente a temperatura ambiente, es decir, la solución de ingrediente activo;	

Numero de Publicación	WO17187187A1 (En adelante P10)
Estado	Examinada

Título	Nanocatalizadores para hidrocrackeo y métodos de uso.
Descripción La invención consiste en la síntesis de sólidos compuestos por mezclas de paladio, fosforo de molibdeno y sílice que se aplican en procesos de HDO de bioaceites.	
Similitudes -Los materiales se aplican en HDO.	Diferencias -Los materiales contienen metales nobles. -No hay control de la acidez. -Los materiales contienen fosfuros.
Aspectos a resaltar del proceso de obtención del catalizador, con cierta similitud al desarrollo en cuestión: Los inventores han encontrado que el proceso descrito anteriormente da como resultado la formación de compuestos catalíticos que muestran una actividad y selectividad notables al catalizar la hidrodeoxigenación de compuestos orgánicos que contienen oxígeno. La hidrodeoxigenación, representada generalmente en el esquema 1 a continuación, se considera una reacción en cascada, que involucra varios pasos primarios. En el ejemplo de fenol, el proceso comienza con la semi-hidrogenación del anillo de benceno, seguida de la desoxigenación del grupo hidroxilo y, finalmente, la hidrogenación del ciclohexeno resultante. Los compuestos catalíticos que pueden obtenerse mediante el proceso descrito anteriormente demuestran una excelente actividad para catalizar la hidrodeoxigenación de los compuestos aromáticos de bio-aceite que contienen oxígeno, con una notable tendencia a producir productos de hidrodeoxigenación que no contengan oxígeno, en particular ciclohexano.	

5. Descripción breve

Con el propósito de solucionar los problemas ligados a la eliminación de oxígeno de bioaceites de pirólisis por hidrodesoxigenación catalítica, se ha desarrollado la presente invención que se refiere a catalizadores para la hidrodesoxigenación de moléculas modelo de los bioaceites, que contienen metales de transición y a un método para prepararlos. Más específicamente, la invención se refiere a catalizadores cuyo componente principal es níquel sólo o en combinación con metales como cobre, impregnados por el método de interacción electrostática fuerte sobre alúmina modificada químicamente con silicio. Además, la invención abarca el método para la preparación de dichos catalizadores.

Los catalizadores sintetizados permiten la eliminación del oxígeno de moléculas representativas de los bioaceites a la vez que hidrogenan estructuras aromáticas libres de oxígeno, sugiriendo su posible uso en un proceso de coprocesamiento con hidrocarburos derivados del petróleo para la producción de biocombustibles de segunda generación cuya materia prima son residuos de biomasa lignocelulósica.

6. Descripción de los dibujos

A continuación, se realiza una descripción de las figuras adjuntas, en donde:

FIG. 1 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 1.

FIG. 2 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 2.

5 FIG. 3 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 3.

FIG. 4 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 4.

10 FIG. 5 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 5.

FIG. 6 muestra la evolución del porcentaje peso de guayacol durante la prueba catalítica en ausencia de catalizador del ejemplo 6.

FIG. 7 muestra las isotermas del material Alúmina antes (Al) y después del test hidrotérmico (Al-HT).

15 FIG. muestra las isotermas del material Alúmina modificada químicamente con silicio antes (AlSi) y después del test hidrotérmico (AlSi-HT).

FIG. 9 muestra las isotermas del material catalítico de la presente invención antes (NiAlSi) y después del test hidrotérmico (NiAlSi-HT).

20 FIG. 10 muestra el espectro IR de alúmina (AL) y alúmina modificada químicamente con Silicio (AlSi) en la región de grupos hidroxilos.

FIG. 11 muestra el espectro FT-IR de alúmina (AL) y alúmina modificada químicamente con Silicio (AlSi) luego de la desorción de piridina a 150°C.

FIG. 12 muestra secuencia de las etapas del método de preparación del material catalítico de la presente invención.

25 FIG. 13 muestra el patrón de difracción de rayos X del material catalítico de la presente invención.

7. Descripción detallada

30 El agotamiento de las fuentes de energía no renovables y la emergencia de cambio climático global generado por su uso hacen necesaria la producción de nuevos

combustibles utilizando fuentes de materia prima renovables. Los bioaceites obtenidos mediante la pirolisis rápida de la biomasa lignocelulósica presentan una gran concentración de moléculas oxigenadas que les confieren propiedades como una alta acidez, un bajo poder calorífico, una alta viscosidad y una pobre estabilidad
5 térmica, limitando su uso para la producción de biocombustibles.

La eliminación del oxígeno presente en los bioaceites se realiza mediante un proceso de hidrodesoxigenación (HDO) en el cual se usa hidrogeno a alta presión y catalizadores. Se han usado catalizadores convencionales del hidrotratamiento del petróleo (sulfuros $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$) para la HDO de bioaceites. Sin
10 embargo, el uso de estos catalizadores implica la adición de un agente sulfurante para mantener activo el catalizador, lo cual puede introducir concentraciones considerables de azufre al producto y comprometer la calidad del biocombustible final. Además, la acidez propia de la alúmina (así como de materiales relacionados como zeolitas y aluminosilicatos amorfos) promueve la formación de compuestos
15 que llevan a la desactivación del catalizador por deposición de coque sobre su superficie. Finalmente, la alúmina se deteriora bajo la atmósfera del ambiente de reacción debido a su susceptibilidad química frente al vapor de agua producido por las reacciones de HDO.

Para dar solución a los problemas encontrados en la hidrodesoxigenación de los
20 bioaceites, esta invención presenta un catalizador que permite la eliminación del oxígeno de moléculas representativas de los bioaceites sin producir compuestos promotores de la formación de coque y que simultáneamente es capaz de hidrogenar estructuras aromáticas libres de oxígeno, indicando que se podría usar en el coprocesamiento con hidrocarburos derivados del petróleo para la producción
25 de biocombustibles de segunda generación cuya materia prima son residuos de biomasa lignocelulósica. Los catalizadores, además, no sufren deterioro bajo una atmósfera de vapor de agua sobrecalentado.

La presente invención se refiere a catalizadores activos, selectivos, que no se deterioran bajo una atmósfera de vapor de agua sobrecalentado y que no contienen
30 ni sulfuros para la hidrodesoxigenación de moléculas modelo de los bioaceites y la simultánea hidrogenación de estructuras aromáticas libres de oxígeno. Más específicamente, la invención se refiere a catalizadores que contienen nanopartículas de metales de transición que abarcan desde el grupo 4 a 12, más específicamente metales de los grupos 10 y 11, preferiblemente nanopartículas de combinaciones de
35 níquel y/o cobre, dispersas sobre un óxido poroso modificado químicamente, que

incluye, pero no se limita, por ejemplo, a un óxido de aluminio (alúmina), silicio (sílice), escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, circonio y similares que incluyen óxidos mezclados de los mismos y combinaciones con posiblemente pequeñas cantidades de compuestos halogenados como flúor, cloro, bromo, yodo y astato. Además, la invención abarca el método para la preparación de dichos catalizadores.

El material catalítico sólido, que se reivindica en la presente solicitud se caracteriza porque comprende:

- Una matriz de alúmina con pequeñas cantidades de un halogenado modificada químicamente empleando un compuesto de silicio de carácter inorgánico u orgánico.
- Una fase metálica impregnada al soporte del catalizador, caracterizada por estar constituida por al menos un metal de transición;

El material catalítico sólido que se reivindica en la presente solicitud se caracteriza porque posee propiedades como:

- Una estructura porosa con área superficial específica de $174 \text{ m}^2/\text{g}$ (calculado con método BET), volumen de poro promedio de $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de 67 Å (calculado con método BJH) medido mediante el análisis de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K usando un equipo 3Flex de Micromeritics. Previo al análisis la muestra fue desgasificada al vacío durante 1h a 100°C y 16h a 300°C .
- Una estabilidad hidrotérmica superior, evaluada de la siguiente forma: Se realizó una prueba de estabilidad hidrotérmica (HT) a 3 materiales: Alúmina (Al), Alúmina modificada con Silicio (AlSi) y catalizador de Níquel soportado en Alúmina modificada químicamente con Silicio (NiAlSi). Para lo cual, se pesaron 0,25 g de cada material y se añadieron a una autoclave de aproximadamente 50ml con 20g de agua desionizada tipo 1, se sellaron las 3 autoclaves y se calentaron en un horno estático a 180°C durante 24 h. Posteriormente, se retiraron las autoclaves y se dejaron enfriar al ambiente para abrir y filtrar los materiales. Luego se realizó una prueba de fisisorción de N_2 a 77 K usando un equipo 3Flex (Micromeritics). Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas bajo vacío a 120°C durante 12 h y 300°C durante 2 h hasta alcanzar el máximo vacío permitido por el equipo. Para efectos de comparación, se presentan medidas realizadas con los materiales originales antes de la prueba de estabilidad hidrotérmica. De acuerdo con las

figuras 8 y 9, el material catalítico de la presente invención se mantiene casi intacto, contrario al soporte de alúmina (figura 7) que sufre un colapso en su estructura que afecta negativamente sus propiedades texturales tal como se resumen en la siguiente tabla:

5 **Tabla 1.** Resumen de propiedades texturales de los materiales antes (Al, AlSi, NiAlSi) y después del test hidrotérmico (Al-HT, AlSi-HT, NiAlSi-HT) a 180°C.

Material	Area superficial (BET) m ² /g	Volumen Poro cm ³ /g	Diámetro Poro (Å)
Al	272	0.77	89
Al-HT	51	0.32	225
AlSi	217	0.52	81
AlSi-HT	204	0.5	81
NiAlSi	174	0.37	67
NiAlSi-HT	191	0.34	60

- Un contenido de níquel de aproximadamente 17% en peso que se midió usando un espectrofotómetro de absorción atómica 240FS AA. Para ello, el catalizador se sometió a un proceso de digestión ácida, que consistió en agregar 0,5 g de muestra en 10 mL de HNO₃ (Merck, 65%). La solución se mantuvo a 100°C durante una hora y se decantó. Luego, se realizó un lavado de dos porciones de agua Tipo I de 10 mL, se añadieron 5 mL más de HNO₃ a los sólidos y se dejaron a 100°C por 30 min. Nuevamente se decantó y se lavó, seguido de esto, se aforó la solución hasta 50 mL. Posteriormente, se realizaron dos diluciones tomando alícuotas de 3 mL y aforando a 50 mL con agua Tipo I para analizar mediante el espectrofotómetro de absorción atómica.
- Un contenido de níquel metálico expuesto en superficie de 128.3 µmoles de Ni/g de catalizador estimado mediante ensayos de quimisorción volumétrica estática de H₂ a 35°C en un instrumento 3Flex (Micromeritics). Para esto, antes de cada ensayo se pesaron aproximadamente 500 mg de muestra en un reactor de lecho fijo en forma de U hecho en cuarzo y se redujo la muestra bajo un flujo de 60 ml/min de H₂ a 300°C durante 3 h. Luego, se desgasificó la muestra bajo flujo de helio y se llevó a vacío hasta alcanzar la temperatura del análisis (35°C). La cantidad total y reversible de H₂ captado se obtuvo extrapolando las isothermas hasta presión cero. La diferencia entre estos valores es la cantidad de H₂ quimisorbido, a partir de la cual se calculó la cantidad de níquel metálico expuesto en superficie. El factor estequiométrico Ni:H₂ usado fue 2.

- Su acidez ha sido controlada por una reacción química entre un precursor de silicio orgánico u inorgánico con los sitios ácidos Lewis (Al^{3+}) de la alúmina. La alúmina tiene, según Knözinger y Ratnasamy en su artículo Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, cuatro tipos de grupos OH que se pueden evidenciar en la figura 10; IB (3790 cm^{-1}), IA (3770 cm^{-1}), IIA (3730 cm^{-1}) y III (3675 cm^{-1}) con acidez que varía en el siguiente orden: III> IIA>IB>IA. También se ha reportado que presenta acidez tipo Lewis dadas por especies de Al^{+3} . En nuestro laboratorio se ha encontrado que este tipo de acidez genera la formación de compuestos metil-sustituídos como el catecol (1,2-dihidroxibenceno) que son reconocidos por favorecer reacciones de policondensación y formación de coque. La modificación hecha sobre la superficie de la alúmina en esta invención cambia la acidez de tal forma que se disminuyen los sitios ácidos que promueven estas reacciones de formación de coque y se generan nuevos sitios (grupo silanol Si-OH en 1745 cm^{-1}) que promueven las reacciones de hidrodesoxigenación. Este comportamiento fue evidenciado y correlacionado a través de espectroscopia de infrarrojo y pruebas catalíticas. Además, se calculó un contenido de sitios ácidos en la matriz de alúmina modificada químicamente con silicio (Soporte) de aproximadamente $62.0\text{ }\mu\text{mol}$ sitios ácidos Lewis/g y $9.26\text{ }\mu\text{mol}$ de sitios ácidos Brønsted/g. Esta acidez se evaluó mediante el estudio de espectros de infrarrojo de piridina adsorbida. La piridina se caracteriza por protonarse cuando interacciona con sitios ácidos Brønsted; dando lugar a una banda en 1550 cm^{-1} , y enlazarse coordinativamente con sitios ácidos tipo Lewis; dando lugar a una banda en 1450 cm^{-1} . Los análisis se realizaron con un espectrómetro Nicolet iS50 de Thermo Scientific. Se analizó la alúmina (Al) y la alúmina modificada químicamente con silicio (AlSi). Los materiales previamente molidos, se prensaron (4,5 ton) en obleas (20 mg, 9mm de diámetro) y se colocaron en una celda especial para el análisis. Las muestras se desgasificaron primero bajo vacío (aprox. $1\times 10^{-6}\text{ mbar}$) a 500°C durante 4 h. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se tomó como referencia un primer espectro de cada muestra. Luego, las muestras se expusieron a 30 mbar de piridina durante 15 min. Finalmente, se desgasificaron las muestras durante 1 h a 150°C con vacío y se tomó su respectivo espectro. La concentración de sitios ácidos se calculó usando la siguiente expresión:

$$\text{concentración sitios ácidos} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right] = \frac{\text{área bajo la curva} * \text{Área pastilla}}{\text{Peso muestra seca} * \text{Coef. de E.M.}}$$

Donde, el área bajo la curva se obtiene integrando la banda de interés con unidades de cm^{-1} (normalizando con respecto al espectro de referencia desgasificado), el área de la pastilla en cm^2 es el área de un círculo con radio conocido, el peso de la muestra seca en g y el coeficiente de extinción molar, Coef. de E.M., es una constante empírica que representa la cantidad de energía adsorbida por un haz infrarrojo en un material. Para este caso, se utilizaron valores de 1,67 y 2,22 $\text{cm}/\mu\text{mol}$ para las bandas de sitios Brønsted y Lewis, respectivamente.

La aplicación de los conceptos arriba mencionados puede extenderse a la síntesis de materiales de acidez controlada donde en lugar de silicio se empleen sales orgánicas o inorgánicas y complejos organometálicos que contengan metales de transición como titanio, circonio y similares, y elementos como galio, germanio, fósforo, bismuto y análogos.

Además, el material catalítico de la presente invención posee un patrón de difracción de rayos X (Fig. 13), donde se presentan dos fases correspondientes a óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de níquel (NiO).

Adicionalmente, se desea proteger el método para la obtención de dichos catalizadores mediante un método que comprende las siguientes etapas debido a que el presente concepto inventivo puede servir de apoyo para la formulación de nuevos catalizadores:

- Etapa de disolución (1) de un compuesto orgánico o inorgánico de elemento modificante en al menos un alcohol anhidro evitando la hidrólisis del compuesto.

Esta etapa consiste en la disolución de un compuesto orgánico o inorgánico de elemento modificante, que incluye por ejemplo, pero no se limita, aluminio, silicio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, zinc, circonio y similares que incluyen mezclas de los mismos, preferiblemente entre silicio entre 1 y 10 g en un alcohol anhidro, que abarca metanol, etanol, propanol, isopropanol y similares que incluyen mezclas de los mismos con un contenido de agua inferior al 1%, preferiblemente entre 2 y 50 g, manteniendo una relación en peso entre el elemento modificante y el alcohol entre 0,02 y 5, preferiblemente 0,21. Este proceso se realiza con el objetivo de atenuar la hidrólisis de los precursores y no generar óxidos de estos elementos.

- Etapa de mezcla (2) de la disolución (1) con un óxido poroso.

Esta etapa consiste en un mezclado, durante un lapso de tiempo entre 1 y 20 min, preferiblemente no menos de 5 min, a temperatura entre 10-50 °C, preferiblemente cercana a 27°C, de la disolución del elemento modificante (1) con un óxido poroso que incluye, por ejemplo, pero no se limita, al óxido de aluminio (alúmina), silicio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, zinc, circonio y similares que incluyen óxidos mezclados de los mismos y sus combinaciones. Este óxido debería tener un tamaño de partícula inferior a 0.6mm, mejor aún entre 0.3 y 0.08 mm o consistir en un sólido conformado por extrusión o un método similar. Este óxido también puede o no contener pequeñas impurezas de compuestos halogenados como flúor, cloro, bromo, yodo y astato.

- Etapa de evaporación (3) del disolvente (1) mezclado con un óxido poroso (2).

Esta etapa consiste en la evaporación del alcohol usado como solvente en la disolución (1) que se encuentra mezclado con un óxido poroso (2), preferiblemente, mediante rotoevaporación y preferiblemente en 2 pasos; primero, a una presión entre 100 y 800 mbar (cerca de 600 mbar), rotación entre 50 y 150 rpm (cerca de 70 rpm) y temperatura entre 20 y 80 °C (cerca de 60 °C) por un tiempo entre 1 y 30 min (cerca de 10min) y segundo, a una presión entre 100 y 800 mbar (cerca de 300 mbar), rotación entre 50 y 150 rpm (cerca de 70 rpm) y temperatura entre 20 y 80 °C (cerca de 65 °C) por un tiempo entre 1 y 30 min (cerca de 25 min) verificando la ausencia de burbujas durante toda la etapa. Retirar el material sólido y dejar secando a la temperatura ambiente durante 1 y 3 horas, preferiblemente 2 horas.

- Etapa de tratamiento térmico (4) del sólido resultante de la etapa de evaporación (3)

Esta etapa consiste en un tratamiento térmico denominado calcinación (4) el cual consiste en preferiblemente 2 pasos; primero, un secado del material sólido obtenido previamente (de la etapa 3), entre 50°C y 150°C, (cerca de 100°C) durante 6 y 24 horas (cerca de 10 horas), con preferiblemente flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min, (cerca de 100 ml/min) y segundo una calcinación, entre 300°C y 600°C (cerca de 480°C) durante 1 y 10 h (cerca de 4 h) con preferiblemente flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min (cerca de 100 ml/min) para obtener el soporte del catalizador. Cabe resaltar que el paso del secado podría omitirse.

- Etapa de disolución (5) de un compuesto del metal de transición en un medio acuoso.

Esta etapa consiste en: Pesar entre 10 y 40 g, preferiblemente 27.8 g, de agua, preferiblemente desionizada. Pesar entre 1 y 10 g, preferiblemente 7.36 g, de la sal del precursor metálico, preferiblemente nitrato de níquel hexahidratado, aunque también pueden usarse nitratos y acetatos de otros metales solos o en mezcla. Diluir la sal del precursor metálico en el agua.

- Etapa de ajuste del pH (6) de la disolución (5) mediante la adición de un ácido o una base.

Esta etapa consiste en: Adicionar entre 15 y 50 ml, preferiblemente 28 ml, de solución amoniacal, preferiblemente al 29% de concentración volumétrica, bajo agitación moderada hasta obtener una solución traslúcida con los complejos metálicos que se forman y un pH superior a 11. Cabe mencionar que es posible obtener dicha solución alternando el orden de los reactivos, adicionando al agua la cantidad necesaria de amoníaco y luego poco a poco disolver bajo agitación moderada pequeñas cantidades del precursor metálico y obtener los complejos metálicos en pH básico.

Un procedimiento análogo se puede hacer bajo un pH ácido (usando otros precursores y soluciones) con iones metálicos negativos que al entrar en contacto con el soporte en la siguiente etapa se promueva la interacción mediante atracciones electrostáticas fuertes.

- Etapa de mezcla (7) de la disolución con pH ajustado (6) con el sólido resultante de la etapa de calcinación (4).

Esta etapa consiste en mezclar entre 1 y 10 g (cerca de 6 g) del sólido resultante de la etapa de calcinación (4) a la disolución con pH ajustado (6) durante un intervalo de tiempo entre 1 y 15 min (cerca de 5 min). En esta etapa se considera que la superficie de los óxidos metálicos porosos modificados o no descritos anteriormente se encuentran recubiertos de grupos hidroxilos que pueden ser protonados o desprotonados en función del pH del medio, al controlar esta propiedad se pueden establecer condiciones donde exista una fuerte interacción entre el soporte y el precursor metálico cargados opuestamente, de tal forma que un precursor aniónico se adsorberá sobre una superficie protonada y uno catiónico se adsorberá sobre una superficie desprotonada.

- Etapa de evaporación (8) de la disolución con pH ajustado (6)

Esta etapa consiste en la evaporación del solvente de la disolución con pH ajustado (6) que se encuentra en mezclado con un óxido poroso (2), preferiblemente mediante rotoevaporación y preferiblemente en 2 pasos; primero, a una presión

entre 100 y 800 mbar (cerca de 400 mbar), rotación entre 50 y 150 rpm (cerca de 80 rpm) y temperatura entre 20 y 80 °C (cerca de 60 °C) por un tiempo entre 1 y 60 min (cerca de 30 min) y segundo, a una presión entre 100 y 800 mbar (cerca de 150 mbar), rotación entre 50 y 150 rpm (cerca de 80 rpm) y temperatura entre 20 y 80 °C (cerca de 65 °C) por un tiempo entre 1 y 60 min (cerca de 30 min) verificando la ausencia de burbujas durante toda la etapa. Retirar el material sólido y dejar secando a una temperatura entre 25 y 120 °C, preferiblemente 30°C durante 12 y 48 h, preferiblemente 24 h.

- Etapa de lavado (9) del sólido seco obtenido en la etapa de evaporación (8)

Esta etapa consiste en depositar el sólido seco obtenido en la etapa de evaporación (9) sobre un papel filtro y adicionar lentamente entre 10 y 100 mL de agua desionizada tipo I (cerca de 100 mL) hasta verificar que el pH de la solución filtrada este en el rango de pH neutral 5-8. Cabe decir que para la obtención del material catalítico se puede prescindir de esta etapa.

- Etapa de tratamiento térmico (10) del sólido resultante de la etapa de lavado (9)

Esta etapa consiste en un tratamiento térmico denominado calcinación (4) el cual consiste en preferiblemente 2 pasos; primero, un secado del material sólido obtenido previamente (etapa 9), entre 50°C y 150°C, (cerca de 110°C) durante 6 y 24 horas (realmente 6 horas), con preferiblemente flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min, (realmente 100 ml/min) y segundo una calcinación, entre 300°C y 600°C (cerca de 450°C) durante 1 y 10 h (cerca de 4 h) con preferiblemente flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min (cerca de 100 ml/min) para obtener el soporte del catalizador. Cabe resaltar que el paso del secado se podría omitir.

- Etapa de activación (11) del sólido calcinado de la etapa de calcinación (10).

Esta etapa consiste en la activación del catalizador a una temperatura entre 300-400 °C, preferiblemente 350°C, usando un flujo de H₂, entre 50 y 150 ml/min, preferiblemente 100ml/min durante un tiempo entre 2 a 5 h, preferiblemente 3 h. Cabe aclarar que se puede someter previamente a un paso de secado del material a 110°C similar al descrito en las etapas 4 y 10.

Se debe notar que el proceso propuesto aquí puede ser utilizado en la preparación de catalizadores soportados que contienen uno o más metales, iguales o distintos a los anteriormente mencionados.

La invención propuesta tiene como ventajas con respecto a la técnica anterior:

- 5 1. Es un proceso de síntesis de catalizadores simple y puede llevarse a escala industrial fácilmente.
2. Es un catalizador muy activo y no requiere de azufre para su activación.
3. El soporte modificado químicamente usado en el catalizador es mucho más estable y económico que otros.
- 10 4. Se logra una HDO completa de la molécula modelo e incluso es capaz de convertir (hidrogenar) estructuras aromáticas libres de oxígeno (mayor al 90%) que es característico de las cargas de petróleo, lo cual indica que podría usarse en coprocesamiento con hidrocarburos derivados del petróleo para el refinamiento hacia combustibles. Además, se puede suponer su potencial aplicación en la
- 15 eliminación de otros heteroátomos como azufre y nitrógeno.
5. Es un catalizador estable bajo ambiente hidrotérmico (vapor de agua sobrecalentado a 180°C), ya que este ambiente no degrada sus propiedades texturales.

Para efectos del entendimiento del concepto inventivo de la presente creación, una de las posibles realizaciones del método de obtención de los catalizadores puede consistir en:

1. Pesar entre 1 y 10 g de un precursor de óxido de silicio, preferiblemente 4.72 g de tetraetil ortosilicato (TEOS). Pesar entre 2 y 50 g de alcohol, preferiblemente 22.2 g de etanol anhidro. Mezclar el precursor de óxido de silicio y el alcohol.
- 25 2. Adicionar entre 3 y 10 g, preferiblemente 7 g, de óxido poroso, preferiblemente alúmina (con posiblemente cantidades pequeñas de compuestos halogenados) molida y tamizada entre 0.05 y 0.6 mm de diámetro de partícula, preferiblemente 0.180 y 0.3 mm, a la disolución del precursor de silicio, manteniendo una relación molar Al:Si inferior entre 1:1 y 3:1, preferiblemente a 1.5:1 y mezclando durante
- 30 un lapso de tiempo entre 1 min y 20 min, preferiblemente 5 min.
3. Evaporar el alcohol como solvente de la mezcla, preferiblemente mediante rotoevaporación a 600 mbar, 70 rpm, 60 °C por 10min y luego a 300 mbar, 70 rpm, 65 °C durante 25 min verificando la ausencia de burbujas durante el

proceso. Retirar el material sólido y dejar secando a la temperatura ambiente durante 1 y 3 horas, preferiblemente 2 horas.

4. Adicionar el material a un reactor tubular de vidrio y realizar el tratamiento térmico en dos pasos; un secado del material sólido, entre 50°C y 150°C, preferiblemente a 100°C durante 6 y 24 horas, preferiblemente 10 horas, con flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min, preferiblemente 100 ml/min y una calcinación, entre 300°C y 600°C, preferiblemente a 480°C, durante 1 y 10 horas, preferiblemente 4 horas, con flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min, preferiblemente 100 ml/min para obtener el soporte del catalizador.

5. Pesar entre 10 y 40 g, preferiblemente 27.8 g, de agua, preferiblemente desionizada. Pesar entre 1 y 10 g, preferiblemente 7.36 g, de la sal del precursor metálico, preferiblemente nitrato de níquel, aunque también pueden usarse nitratos y acetatos de otros metales solos o en mezcla. Diluir la sal del precursor metálico en el agua.

6. Adicionar a la solución de la etapa 5 entre 25 y 50 mL, preferiblemente 28 mL, de solución amoniacal, preferiblemente al 29%v/v, bajo agitación moderada hasta obtener una solución traslúcida con los complejos metálicos que se forman y un pH superior a 12.

7. Adicionar entre 1 y 10 g, preferiblemente 6 g, del soporte del catalizador obtenido en la etapa 4 a la disolución de los iones complejos y se mezcla durante un lapso de tiempo entre 1min y 15min, preferiblemente 5 min.

8. Evaporar la solución amoniacal y el agua de la mezcla, preferiblemente en dos pasos mediante rotoevaporación: primero a 400 mbar de presión, 60 °C y 80 rpm durante 30min y segundo a 150 mbar de presión, 65 °C y 80 rpm durante 30min verificando la ausencia de burbujas durante el proceso. Retirar el material sólido y dejar secando a temperatura ambiente durante 1 y 24 horas, preferiblemente 12 horas.

9. Se omite el lavado.

10. 4. Adicionar el material a un reactor tubular de vidrio y realizar el tratamiento térmico en dos pasos; un secado entre 50°C y 150°C, preferiblemente a 110°C durante 6 y 24 horas, preferiblemente 6 horas, con flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min, preferiblemente 100 ml/min y una calcinación, entre 300°C y 600°C, preferiblemente a 450°C, con una velocidad de calentamiento entre 2 y 6 °C/min, preferiblemente 4°C/min, entre 1 y 10 horas, preferiblemente 4 horas, con flujo de aire seco entre 10 y 200 ml/min, preferiblemente 100 ml/min para obtener el catalizador listo para almacenar.

11. Activar el catalizador a una temperatura entre 300-400 °C, preferiblemente 350°C, usando un flujo de H₂ entre 50 y 150 ml/min, preferiblemente 100ml/min durante un tiempo entre 2 a 5 horas, preferiblemente 3 horas.

Descripción de las figuras.

5 A continuación, se realiza una descripción de las figuras adjuntas, en donde:

FIG. 1 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 1.

FIG. 2 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 2.

10 FIG. 3 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 3.

FIG. 4 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 4.

15 FIG. 5 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 5.

FIG. 5 muestra la evolución de la conversión de guayacol y rendimientos hacia productos durante la prueba catalítica del ejemplo 6.

Ejemplo 1. Catalizador Ni/Al₂O₃-Si (0,5)

Para la síntesis del catalizador se siguen las siguientes etapas:

- 20
1. Pesar 22.2 g de etanol (pureza 99%) y agregar 4.72 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y mezclar durante unos segundos para homogenizar.
 2. Agregar 7 g de alúmina (con posiblemente impurezas de compuestos halogenados, preferiblemente flúor) con diámetro de partícula entre 0,18 y 0,3 mm a un balón de rotoevaporador y agregar la solución de TEOS y etanol
 - 25 mezclando suavemente por 5 min.
 3. Rotoevaporar el solvente a 180 mbar, 70 rpm, 60 °C por 10min y a 65°C durante 15 min verificando la ausencia de burbujas. Luego de obtener el sólido restante se deja secar a temperatura ambiente por 2 horas.
 4. Se agrega el sólido seco a un reactor tubular de vidrio y se realiza un proceso
 - 30 de secado y calcinación con flujo de 100 ml/min de aire seco durante 10 h a

110°C y 4 h a 480°C con rampas de calentamiento de 2 °C/min y 4 °C/min respectivamente, obteniéndose así el soporte del catalizador.

5. Pesar 7.4 g de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y disolver en 27.8 g de agua desionizada.

5 6. Agregar gota a gota 28 ml de solución amoniacal al 29% v/v bajo agitación moderada obteniéndose así la solución de precursor de níquel.

7. Finalmente se adiciona 6 g del soporte del catalizador obtenido en la etapa 4 a la disolución de los iones complejos de la etapa 6 y se mezcla durante 5 min.

10 8. Rotoevaporar el solvente por 30 min a 400 mbar, 60°C y 80 rpm y luego por 30min a 150mbar, 65°C y 80 rpm, verificando la ausencia de burbujas. Luego de obtener el sólido restante se deja secar a temperatura ambiente durante 12 horas.

9. Se omite la etapa de lavado.

15 10. Se agrega el sólido seco a un reactor tubular de vidrio y se realiza un proceso de calcinación con flujo de 100 ml/min de aire seco durante 6 h a 110°C y 4 h a 450°C con rampas de calentamiento de 2 °C/min y 4 °C/min respectivamente, obteniéndose así el catalizador final.

20 11. Activación exsitu del catalizador final a 350°C usando un flujo de H_2 de 100ml/min durante 3 horas.

La evaluación del comportamiento catalítico se realizó en un reactor por lotes de acero inoxidable a 250°C, agitación de 750 rpm, presión de H_2 de 6,9 MPa durante 4 horas. Se usó una carga modelo compuesta de 188g de Xileno como solvente, 7.4 g de Guayacol como molécula modelo de los bioaceites, 4 g de Dodecano como estándar de cromatografía y 1,55 g de catalizador previamente activado exsitu. Cada cierto tiempo se tomaron muestras líquidas (1,5 mL) y se analizaron mediante cromatografía para la cuantificación de la conversión y rendimientos graficados.

Ejemplo 2. Catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ (0,5)

Este ejemplo difiere con el anterior en que se utiliza un metal distinto al Níquel. Para la preparación se realiza de igual forma que las etapas descritas en el Ejemplo 1 a excepción de las etapas 5 y 6 que cambian de la siguiente manera:

5. Pesar 6.1 g de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y disolver en 27.8 g de agua desionizada.

6. Agregar gota a gota 21 ml de solución amoniaca al 29% v/v bajo agitación moderada obteniéndose así la solución de precursor de cobre.

La evaluación catalítica fue realizada de igual forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3. Catalizador Ni₇₅Cu₂₅/Al₂O₃-Si (0,5)

5 Este ejemplo difiere con los anteriores en que se utiliza una fase bimetálica. Para la preparación se realiza de igual forma que las etapas descritas en el Ejemplo 1 a excepción de las etapas 5 y 6 que cambian de la siguiente manera:

5. Pesar 1.5 g de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O), adicionar 5.5 g de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y disolver en 27.8 g de agua
10 desionizada.

6. Agregar gota a gota 26 ml de solución amoniaca al 29% v/v bajo agitación moderada obteniéndose así la solución de precursores metálicos.

La evaluación catalítica fue realizada de igual forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4. Catalizador Ni/Al₂O₃-Si (1).

15 Este ejemplo difiere con los anteriores en que se utiliza una relación de Al/Si distinta, específicamente se usa el doble de TEOS. Para la preparación se realiza de igual forma que las etapas descritas en el Ejemplo 1 a excepción de la etapa 1 que cambia de la siguiente manera:

1. Pesar 22.2 g de etanol (pureza 99%) y agregar 9.45 g de tetraetilortosilicato
20 (TEOS) y mezclar durante unos segundos para homogenizar.

La evaluación catalítica fue realizada de igual forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5. Catalizador Al₂O₃-Si (1).

Este ejemplo difiere con los anteriores en que no se utiliza una fase metálica. Para la preparación se realiza de igual forma las etapas 1,2,3,4 y 11 del Ejemplo 4, omitiendo
25 las etapas 5,6,7,8,9 y 10.

La evaluación catalítica fue realizada de igual forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6. Reacción sin catalizador.

Este ejemplo difiere con los anteriores en que no se utiliza catalizador en la reacción.

La evaluación catalítica fue realizada de igual forma que en el Ejemplo 1.

8. Reivindicaciones

1. Materiales catalíticos sólidos caracterizados porque comprenden:

- Una matriz de alúmina modificada químicamente empleando un compuesto de silicio de carácter inorgánico u orgánico.
- Una fase metálica impregnada al soporte de catalizador, caracterizada por estar constituida por al menos un metal de transición.

2. Material catalítico sólido, según reivindicación 1, caracterizado porque posee un contenido de silicio inferior al 20% en peso.

3. Material catalítico sólido, según reivindicación 1, caracterizado porque la fase metálica impregnada sobre la matriz tiene un porcentaje en peso del metal inferior al 30%.

4. Método de obtención de un material catalítico (Fig. 12), caracterizado por comprender las siguientes etapas:

- Etapa de disolución (1) de un compuesto de silicio en al menos un alcohol anhidro.
- Etapa de mezcla (2) de la disolución (1) con un oxido poroso.
- Etapa de evaporación (3) del disolvente (1).
- Etapa de tratamiento térmico (4) del sólido resultante de la etapa de evaporación (3).
- Etapa de disolución (5) de un compuesto del metal de transición en un medio acuoso.
- Etapa de ajuste del pH (6) de la disolución (5) mediante la adición de un ácido o una base.
- Etapa de mezcla (7) de la disolución con pH ajustado (6) con el sólido resultante de la etapa de calcinación (4).
- Etapa de evaporación (8) del disolvente (5).
- Etapa de lavado (9) del sólido seco obtenido en la etapa de evaporación (8).
- Etapa de tratamiento térmico (10) del sólido resultante de la etapa de lavado (9).
- Etapa de activación (11) del sólido calcinado de la etapa de calcinación (10).

5. Método de obtención de un material catalítico, según la reivindicación 4, caracterizado porque la etapa de disolución (1) de un compuesto orgánico o inorgánico de elemento modificante en al menos un alcohol anhidro evitando

la hidrólisis del compuesto comprende preferiblemente entre 1 y 10 g de precursor de silicio, o titanio, o similares, en aproximadamente entre 2 y 50 g de un solvente basado en al menos un alcohol anhidro manteniendo una relación en peso de elemento modificante a solvente basado en alcohol entre 0,02 y 5.

6. Método de obtención de un material catalítico, según la reivindicación 4, caracterizado porque las etapas de evaporación (3 y 8) comprende la evaporación de los solventes de la mezcla mediante rotoevaporación.

7. Método de obtención de un material catalítico, según la reivindicación 4, caracterizado porque las etapas de tratamiento térmico (4 y 10) comprende al menos una temperatura superior a 120°C durante al menos 10 minutos con un flujo de aire inferior a 200 ml/min.

8. Método de obtención de un material catalítico, según la reivindicación 4, caracterizado porque la etapa de Etapa de disolución (5) comprende disolver preferiblemente entre 1 y 10 g de nitrato o acetato del precursor metálico en aproximadamente entre 10 y 40 g de agua manteniendo una relación en peso de precursor metálico a agua entre 0,025 y 1.

9. Método de obtención de un material catalítico, según la reivindicación 4, caracterizado porque la etapa de Etapa de ajuste de pH (6) consiste en adicionar entre 15 y 50 ml de solución amoniacal bajo agitación moderada hasta obtener una solución traslúcida con los complejos metálicos que se forman y un pH superior a 11.

10. Método de obtención de un material catalítico, según la reivindicación 4, caracterizado porque la etapa de activación (11) comprende activar el catalizador a una temperatura de preferiblemente superior a 250°C usando un flujo de H₂, entre 50 y 150 ml/min durante un tiempo entre 2 a 5 horas.

9. Figuras

Figura 1. Evaluación catalítica del ejemplo 1

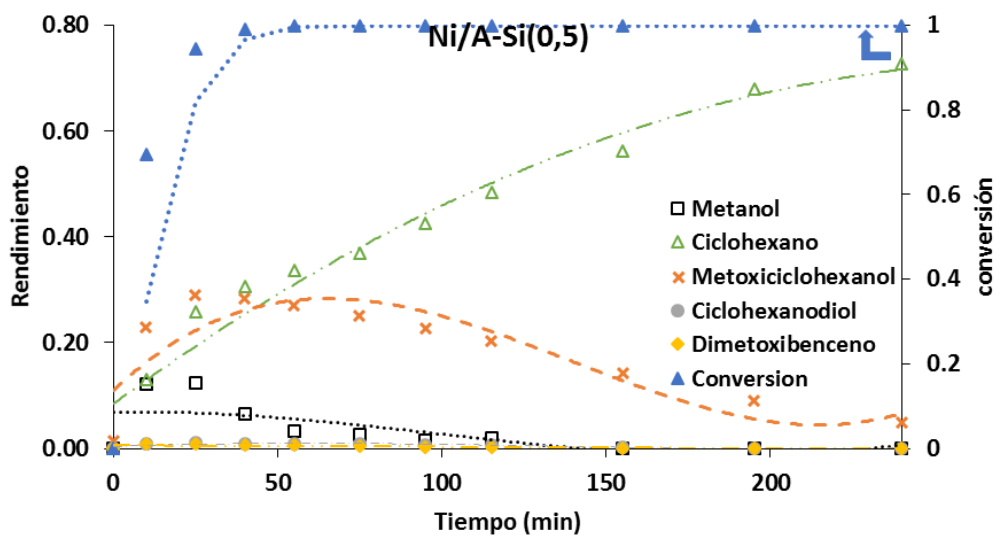


Figura 2. Evaluación catalítica del ejemplo 2

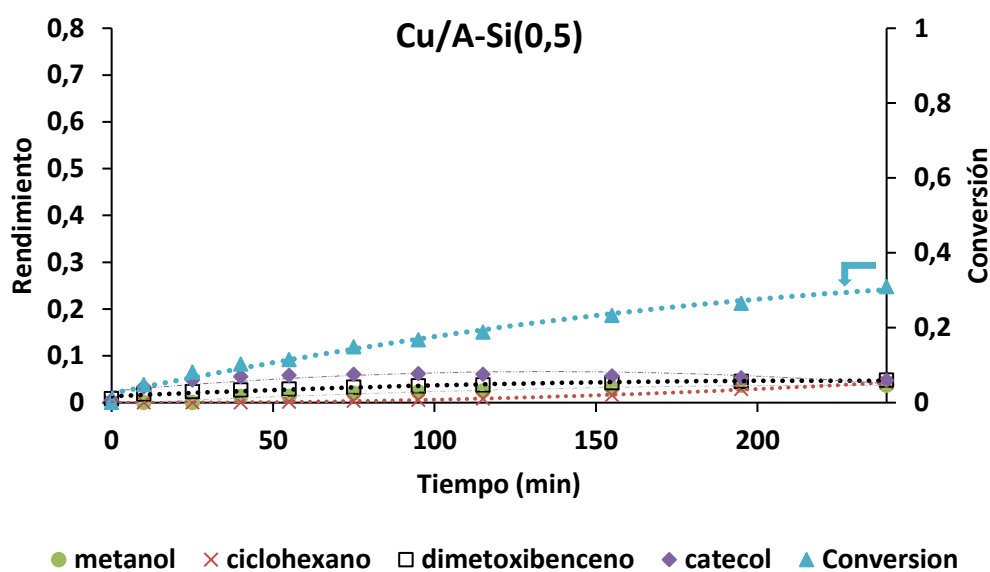


Figura 3. Evaluación catalítica del ejemplo 3

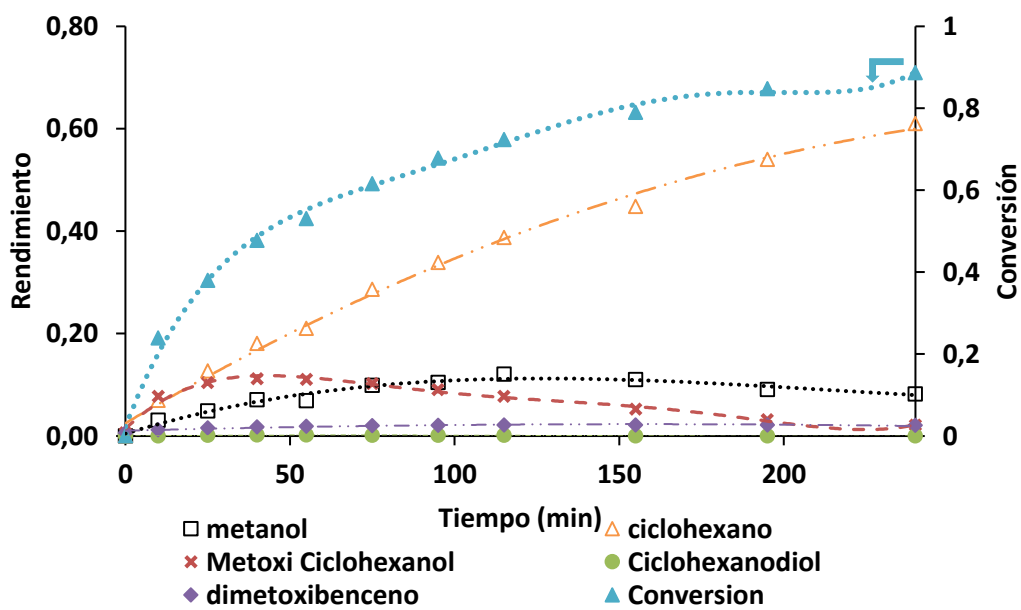


Figura 4. Evaluación catalítica del ejemplo 4

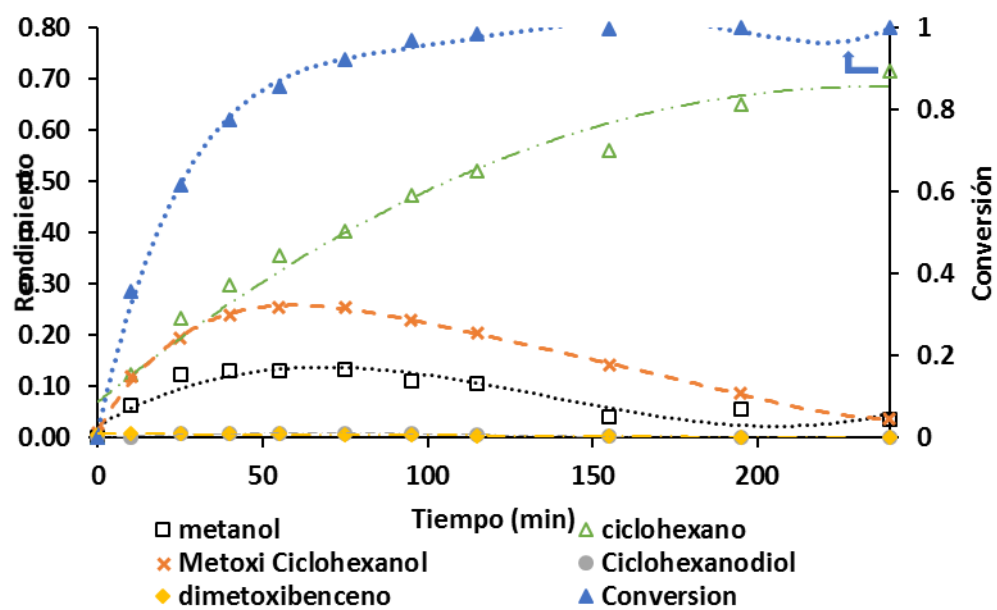


Figura 5. Evaluación catalítica del ejemplo 5

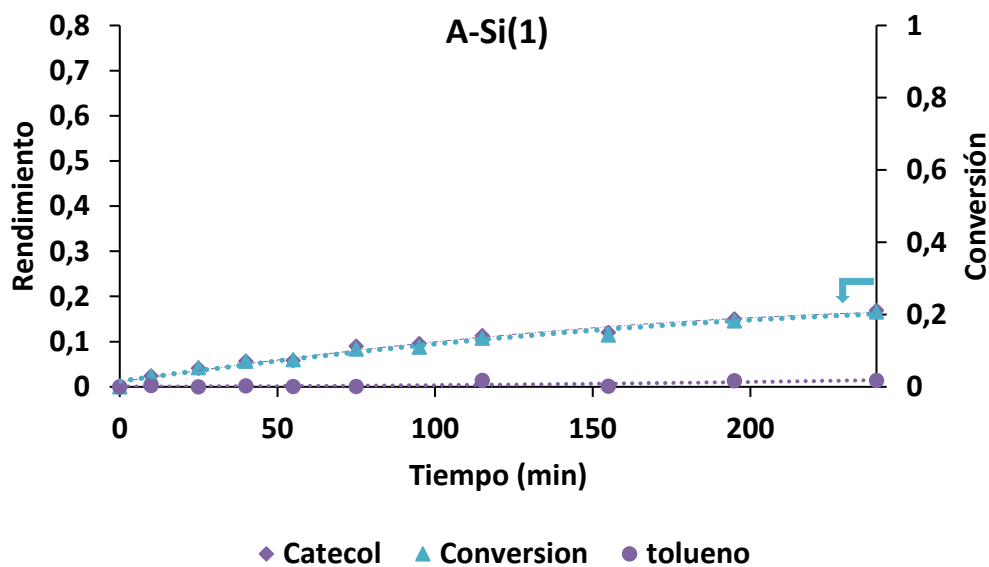


Figura 6. Evaluación catalítica del ejemplo 6.

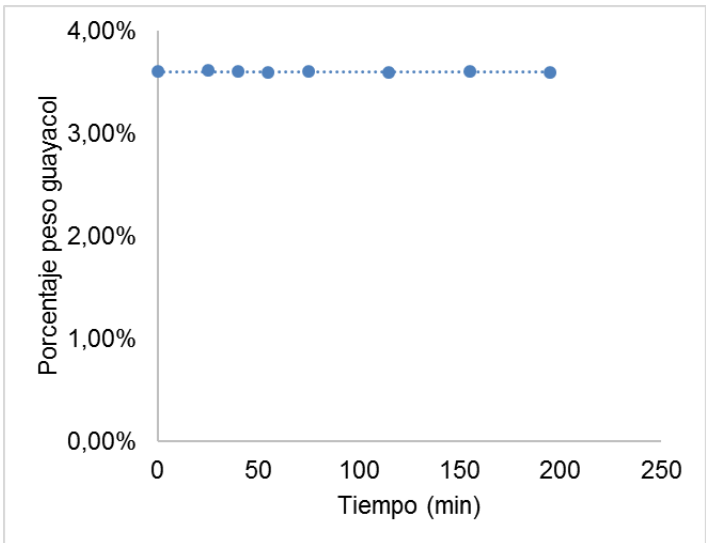


Figura 7. Isotermas del material Alúmina antes (Al) y después del test hidrotérmico (Al-HT).

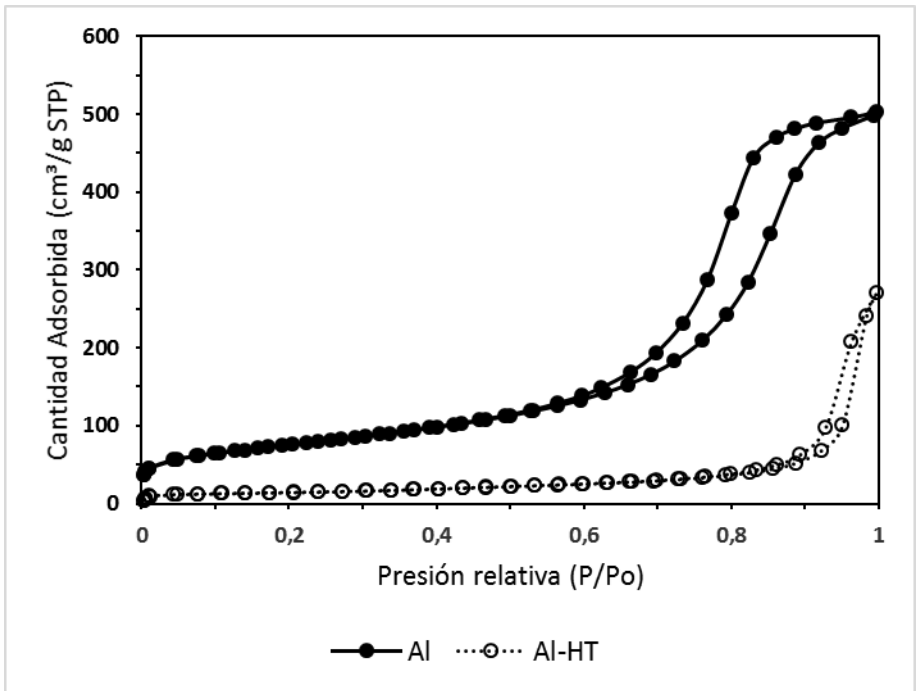


Figura 8. Isotermas del material Alúmina modificada químicamente con silicio antes (AlSi) y después del test hidrotérmico (AlSi-HT).

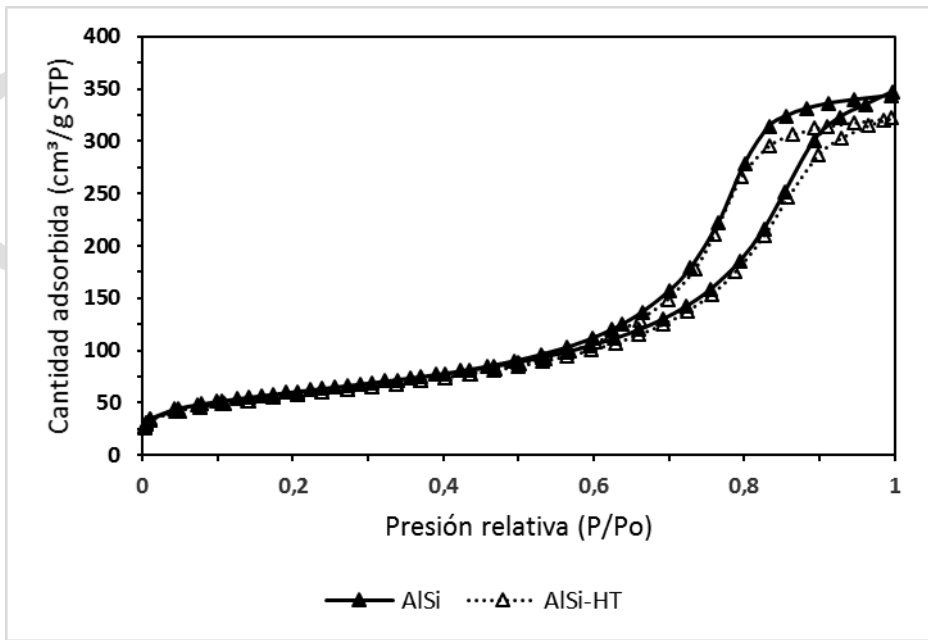


Figura 9. Isotermas del material catalítico de la presente invención antes (NiAlSi) y después del test hidrotérmico (NiAlSi-HT).

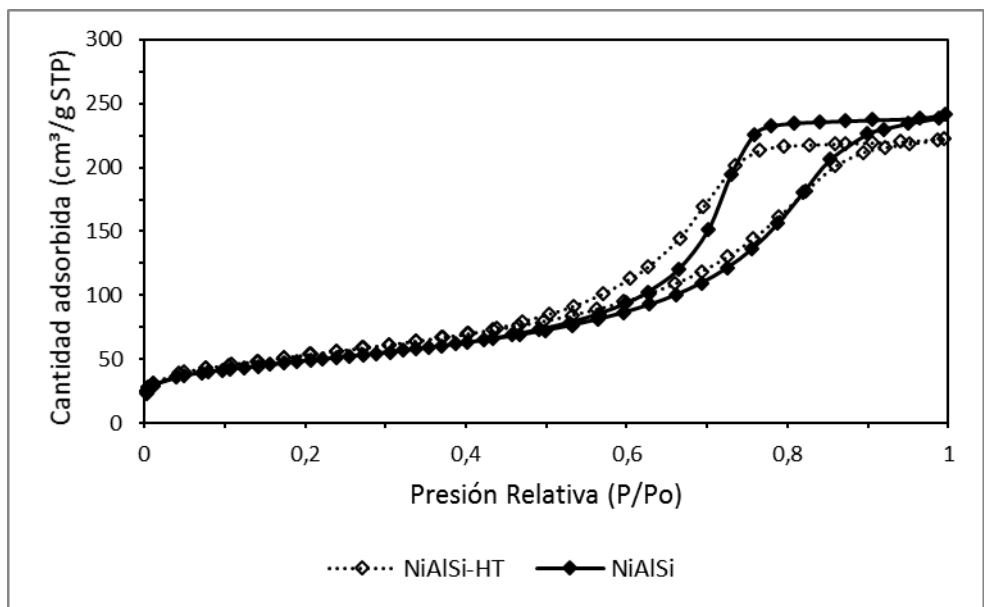


Figura 10. Espectro IR de alúmina (AL) y alúmina modificada químicamente con Silicio (AlSi) en la región de grupos hidroxilos.

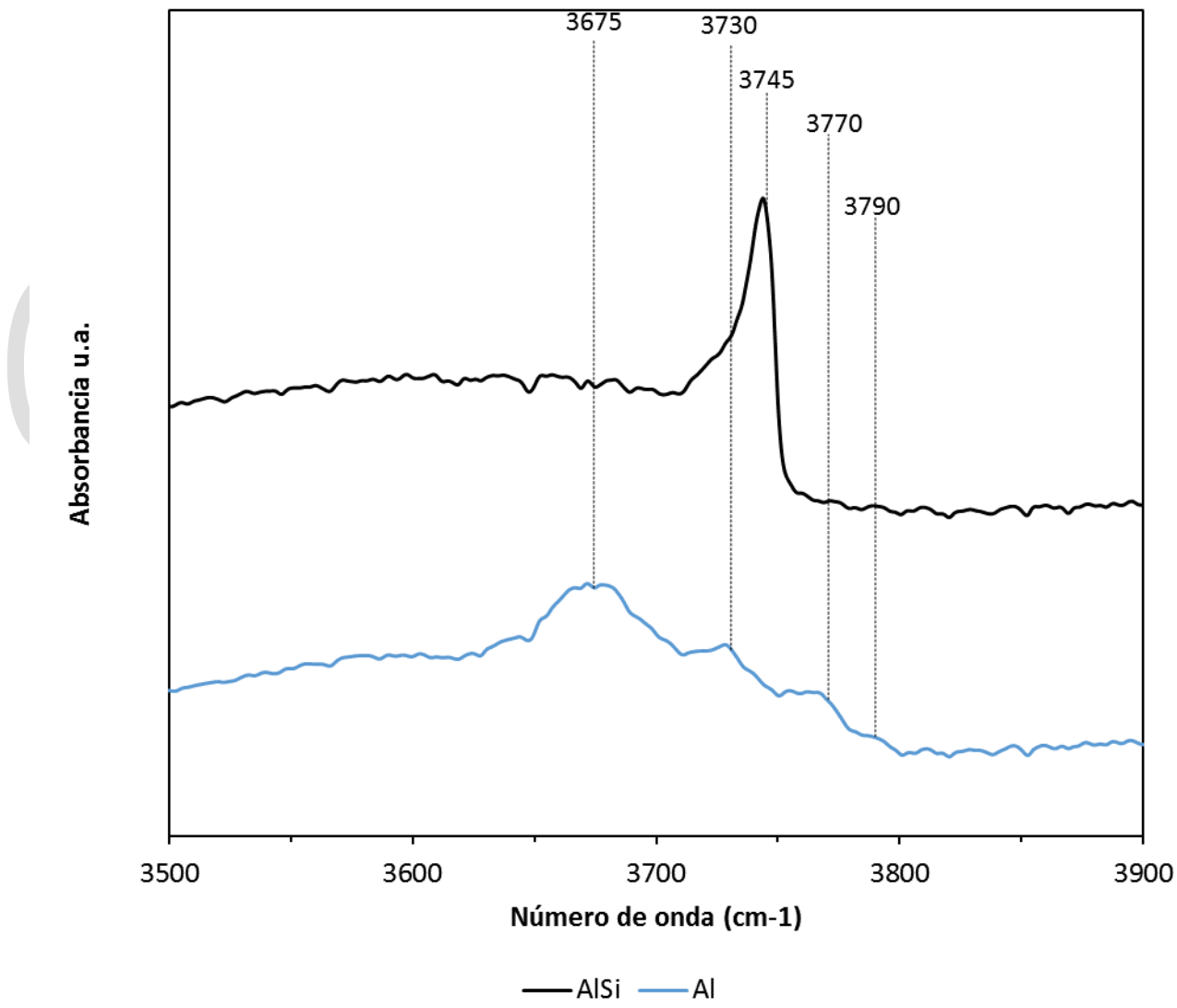


Figura 11. Espectro FT-IR de alúmina (AL) y alúmina modificada químicamente con Silicio (AlSi) luego de la desorción de piridina a 150°C.

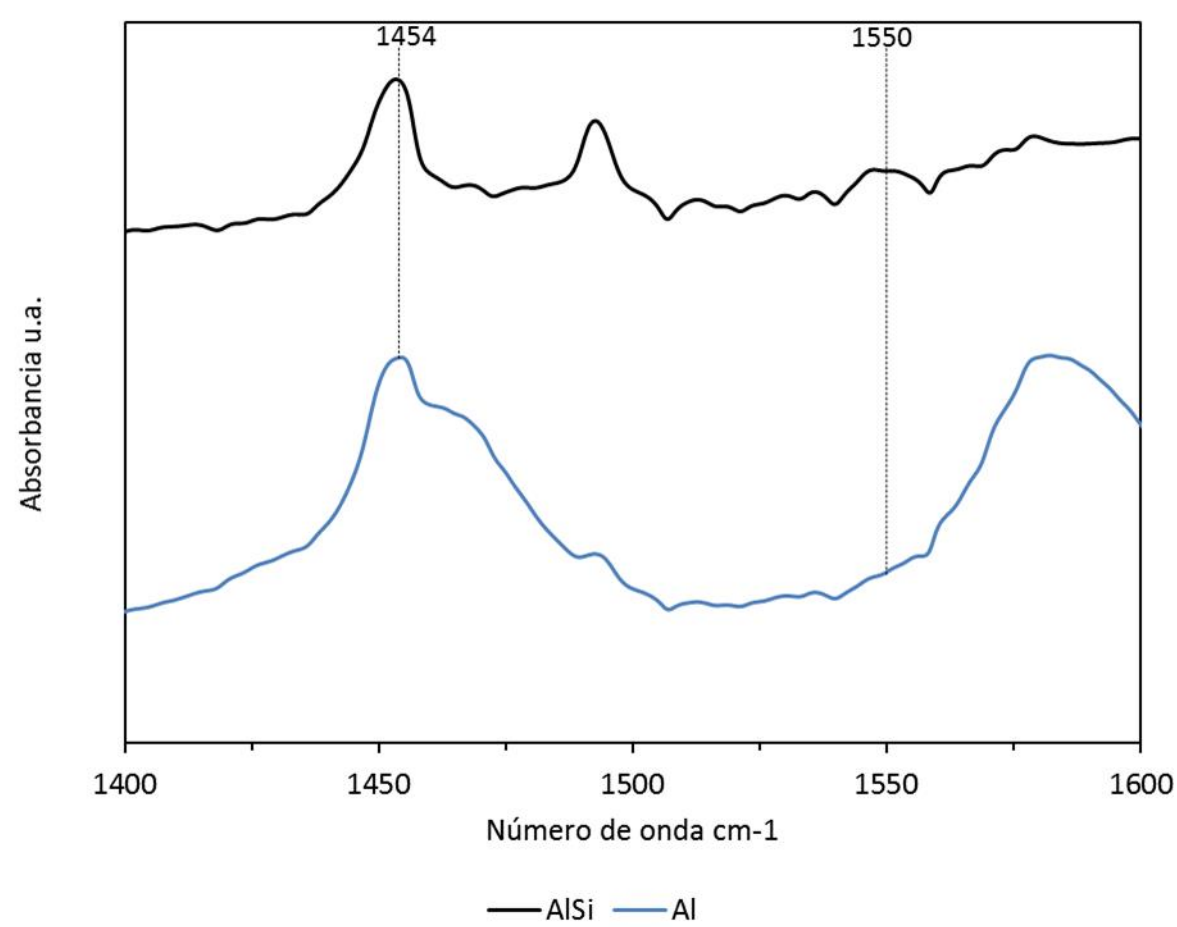


Figura 12. Secuencia de las etapas del método de preparación del material catalítico de la presente invención.

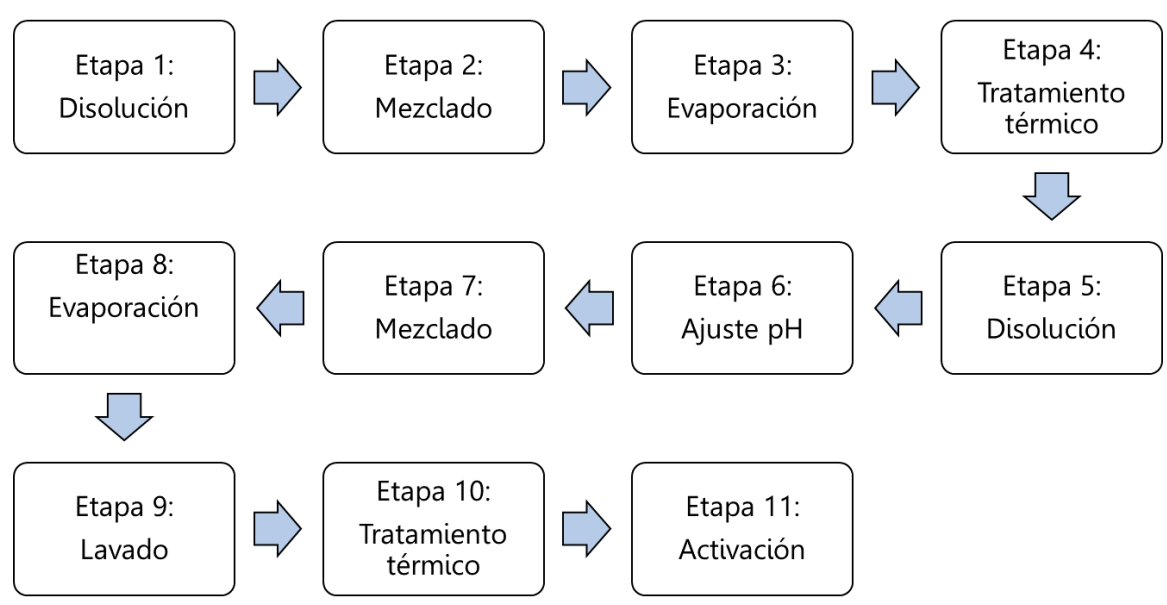
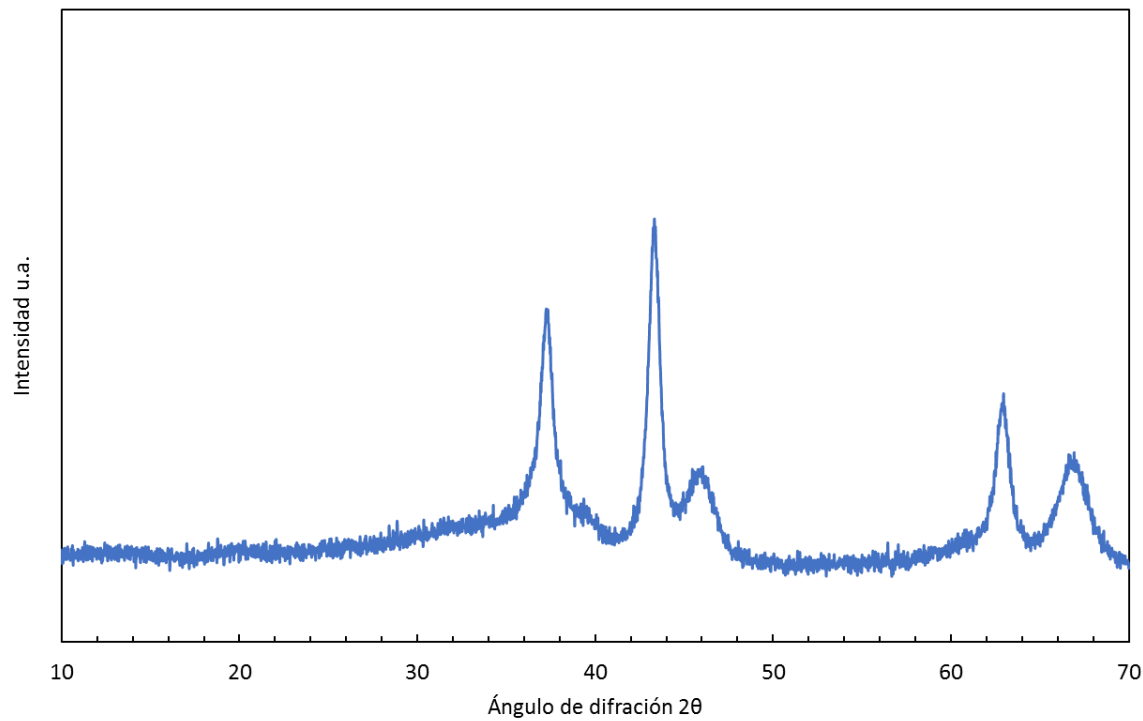


Figura 13. Patrón de difracción de rayos X del material catalítico de la presente invención.



10. Resumen

5

La presente invención se refiere a catalizadores activos para la hidrogenación de moléculas modelo de los bioaceites, que contienen metales de transición y a un método para prepararlos. Más específicamente, la invención se refiere a catalizadores de níquel, impregnados mediante impregnación electrostática fuerte a alúmina modificada químicamente con silicio. Además, la invención abarca el método para la preparación de dichos catalizadores.

10