

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 144**

21 Número de solicitud: 202331075

51 Int. Cl.:

**B01J 23/46** (2006.01)

**C01B 32/324** (2007.01)

**C07D 307/33** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**22.12.2023**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.06.2025**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE  
ALICANTE (100.00%)  
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N  
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**CHAPARRO GARNICA, Jessica Alejandra;  
NAVLANI GARCÍA, Miriam;  
SALINAS TORRES, David y  
CAZORLA AMORÓS, Diego**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DERIVADOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

57 Resumen:

El procedimiento descrito en la presente invención está centrado en la preparación de catalizadores heterogéneos basados en bajos contenidos de metal, como rutenio, en forma de nanopartículas, y soportes carbonosos derivados de residuos de biomasa lignocelulósica para la conversión de compuestos orgánicos, tales como ácido levulínico a gamma-valerolactona. El adecuado procedimiento experimental desarrollado permite la obtención de catalizadores heterogéneos que presentan excelente comportamiento catalítico en condiciones de reacción suaves, lo cual, junto con el bajo contenido metálico de los mismos, permite minimizar el coste económico y energético del proceso global. De esta manera, la estrategia seguida ha permitido desarrollar un proceso que engloba los principios de la economía circular y el cual podría emplearse en la obtención de moléculas de gran interés en el sector químico.

ES 3 029 144 A1

**DESCRIPCIÓN****PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DERIVADOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS****5 CAMPO DE LA INVENCION**

El campo de aplicación de la presente invención está centrado en el sector industrial, concretamente, en los procesos de conversión de biomasa y la obtención de productos químicos a partir de ella. La presente invención se refiere a la preparación de catalizadores heterogéneos basados en bajos contenidos de rutenio, en forma de nanopartículas, y soportes carbonosos derivados de residuos de biomasa lignocelulósica para la conversión de compuestos orgánicos, tales como la conversión de ácido levulínico a gamma-valerolactona empleando condiciones de reacción suaves.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

El sistema de producción y consumo que impera en la actualidad está basado en materias primas finitas, a partir de las cuales se preparan los productos deseados, los cuales son usados y desechados. Este modelo de “economía lineal”, acompañado de la creciente demanda originada por el aumento de la población mundial, supone un gran problema en términos de sostenibilidad. Por el contrario, la “economía circular”, entendida como un modelo de producción y consumo basado en el aprovechamiento de recursos biodegradables para la producción de bienes de consumo, los cuales no originan daños medioambientales al final de su vida útil, es un modelo ideal desde el punto de vista de la sostenibilidad. Por ello, se están haciendo grandes esfuerzos centrados en la transición de la economía lineal a la economía circular.

Uno de los objetivos abordados en la economía circular está centrado en el concepto de “bioeconomía”, la cual es definida por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) como la producción, utilización, conservación y regeneración de los recursos biológicos, incluidos los conocimientos, la ciencia, la tecnología y la innovación, para proporcionar soluciones sostenibles (información, productos, procesos y servicios) dentro y entre todos los sectores económicos y permitir una transformación a una economía sostenible. Las biorrefinerías son esenciales para el desarrollo de la bioeconomía, ya que sustituyen los recursos fósiles por recursos renovables, integrando procesos para convertir biomasa en combustibles, electricidad y productos químicos. En este contexto, hay que destacar la importancia de las moléculas plataforma, entendidas como moléculas derivadas de la biomasa y que sirven como materiales de partida para la preparación de productos químicos de diversa índole. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, de sus

siglas en inglés *Department of Energy*) identificó en el año 2004 las 12 moléculas plataforma que se han considerado tradicionalmente: ácidos 1,4-dicarboxílicos (succínico, fumárico y maleico), ácido furano-2,5-dicarboxílico, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutámico, ácido itacónico, ácido levulínico, 3-hidroxi butirolactona, glicerol, sorbitol, xilitol/arabitol. Más tarde, en el año 2010, el DOE actualizó esta lista incluyendo moléculas como el etanol y el furfural.

La reactividad de los grupos funcionales cetona y carboxílico presentes en el ácido levulínico lo dotan de una gran versatilidad, pudiéndose preparar a partir de éste un gran número de moléculas de gran interés, tales como ésteres, ácido acrílico, 1,4-pentanodiol,  $\alpha$ -angélica lactonas, 2-metiltetrahidrofurano, y  $\gamma$ -valerolactona (GVL, del inglés *gamma-valerolactone*).

La GVL puede obtenerse a partir de la hidrogenación catalítica del ácido levulínico, la cual puede tener lugar mediante dos posibles vías de reacción: (1) hidrogenación del ácido levulínico para dar ácido 4-hidroxi valérico, seguido de una ciclación para dar GVL; (2) deshidratación del ácido levulínico a  $\alpha$ -angélica lactona y posterior hidrogenación a GVL [1].

La GVL es una molécula de gran interés, tanto por sus propiedades (es miscible con el agua, biodegradable y es muy poco volátil en condiciones normales) [2], como por el amplio abanico de aplicaciones en las que puede ser utilizada, entre las que cabe mencionar su uso como aditivo en productos de alimentación y cosmética, disolvente verde como alternativa a disolventes clasificados como peligrosos (como por ejemplo N-etilpirrolidona, N-metilpirrolidona, etilacetato, etc.), precursor en la síntesis de moléculas de alto valor añadido (buteno, ácido valérico, 2-metiltetrahidrofurano, 1,4-pentanodiol, etc.), así como la preparación de combustibles o aditivos para combustibles, tales como los ésteres valéricos [2].

La hidrogenación del ácido levulínico a GVL puede llevarse a cabo empleando catalizadores homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos más empleados suelen estar basados en metales nobles, tales como rutenio ( $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{PnBu}_3$ ,  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{TPPTS}$ ,  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{DPPB}$ ,  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{triphos}$ , etc.), iridio ( $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}_2]_2/\text{PNP}^t\text{Bu}$ ,  $[\text{Ir-Bipy-OMe}]$ , etc.) y paladio ( $[\text{Pd}(\text{DTBPE})\text{Cl}_2]$ , etc.) [1], pero también se ha reportado el empleo de catalizadores homogéneos con otras composiciones. Sin embargo, el elevado punto de ebullición de la GVL (208 °C) dificulta su separación del medio de reacción empleando un proceso de destilación, por lo que normalmente se prefiere emplear catalizadores heterogéneos [3,4].

Los catalizadores heterogéneos más empleados en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL están basados, al igual que los sistemas homogéneos, en rutenio. La mayoría de los catalizadores heterogéneos estudiados contiene cantidades de rutenio relativamente altas (generalmente entre 1 y 5% en peso) y la reacción catalítica se lleva a cabo empleando

temperaturas superiores a los 100 °C, siendo ambos factores determinantes de los costes elevados en el proceso global, tanto desde un punto de vista económico como energético. Algunos de los catalizadores heterogéneos basados en rutenio han sido previamente patentados [5–7].

5 En relación a los trabajos reportados sobre catalizadores basados en rutenio y soportados sobre materiales carbonosos, se han publicado estudios empleando catalizadores comerciales (Ru/C con 3% en peso de rutenio, de la empresa Evonik [8]), óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno reducido funcionalizado con grupos benzosulfónicos (con contenidos de rutenio del 4.7 y 4.0% en peso, respectivamente) [9], esferas huecas de carbón (contenidos de rutenio del 1.18 % en peso) [10], esferas de carbón dopado con nitrógeno (contenidos de rutenio de 0.5, 1.5 y 3.0% en peso) [11], carbón mesoporoso (contenido de rutenio de 1.96% en peso) [12], carbón mesoporoso dopado con nitrógeno (contenidos de rutenio del 5% en peso) [13], nanotubos de carbono y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y azufre (contenidos de rutenio del 3.9, 1.3-4.0 y 4.2% en peso, respectivamente) [14], nanodiamantes (contenidos de rutenio del 2 % en peso) [15], estructuras tipo *core-shell* formadas por fibras de carbón y nitruro de carbono grafitico (contenidos de rutenio del 3% en peso) [16], y otros materiales compuestos que implican el uso de estructuras metal-orgánicas como precursores (conocidas como “Metal Organic Frameworks” o MOFs, por las siglas de su nombre en inglés), tales como carbón-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (contenidos de rutenio de 3.1% en peso) [17] o TiO<sub>2</sub>-carbón dopado con nitrógeno (contenido de rutenio del 0.13 y 0.23% en peso) [18], en los cuales, a pesar de que en algunos casos el contenido de rutenio no sea elevado, el coste final del catalizador sí lo es debido al empleo de los precursores empleados en la síntesis de los MOF a partir de los cuales se prepararon los catalizadores, así como de las numerosas etapas de síntesis requeridas en la preparación de los materiales finales.

25 En los últimos años, se han reportado también estudios en los que el material carbonoso empleado como soporte catalítico se ha preparado a partir de un residuo de biomasa. Así, el proceso global de preparación de los catalizadores y la aplicación de estos para obtener un producto de alto valor añadido, como es la GVL, a partir de una molécula derivada de la biomasa, como el ácido levulínico, está alineado perfectamente con los objetivos de la economía circular.

30 Rodríguez V.I. y col., en su trabajo titulado “*Ruthenium catalysts supported on hydrothermally treated carbon from rice husk: the effect of reduction temperature on the hydrogenation reaction of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone*” [19], emplearon cáscara de arroz para preparar materiales carbonosos, los cuales fueron posteriormente usados para sintetizar catalizadores con un 2% en peso de rutenio. A pesar de que, en este caso, se emplearon condiciones de reacción suaves

(70 °C y 15 bar), la síntesis de los catalizadores implicó la reducción de la fase metálica a temperaturas elevadas (entre 100 y 350 °C) y los materiales resultantes presentaron conversiones de ácido levulínico y selectividad hacia la GVL moderadas. En este sentido la conversión de ácido levulínico fue del 82% y la selectividad hacia la GVL fue de 90% para el catalizador con mejor comportamiento catalítico en el primer ciclo de reacción y disminuyeron hasta 72% y 78%, respectivamente, en el tercer ciclo de reacción.

Ruiz-Bernal Z. y col., en su trabajo titulado "*Ru catalysts supported on commercial and biomass-derived activated carbons for the transformation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone under mild conditions*" [20], utilizaron un residuo de cáscara de almendra para la preparación de un carbón activado que fue empleado para la preparación de un catalizador con un 1% en peso de rutenio. En este caso, la síntesis del catalizador implicó numerosas etapas experimentales y largos tiempos de síntesis, incluyendo la mezcla mecánica del soporte carbonoso con la disolución del precursor de rutenio durante 24 h, el tratamiento con ultrasonidos durante 3 h, la eliminación del disolvente, el secado del material a 115 °C y, en algunos casos, la reducción de la fase metálica con 75 mL min<sup>-1</sup> de una corriente de hidrógeno a 250 °C durante 4 h. Las múltiples etapas descritas en esta referencia implican los consiguientes inconvenientes en términos económicos y energéticos. El catalizador resultante fue evaluado empleando una presión de hidrógeno de 15 bar y dos temperaturas de reacción (170 y 70 °C), alcanzándose conversiones del 96% y selectividades hacia la GVL del 84% a 170 °C, mientras que a la temperatura de 70 °C, las conversiones son próximas al 100% y las selectividades hacia la GVL están en torno al 60%.

Bounoukta C.E. y col., en su trabajo titulado "*Functionalized biochars as supports for Ru/Catalysts: Tunable and efficient materials for  $\gamma$ -valerolactone production*" [21] prepararon catalizadores constituidos por nanopartículas de rutenio y carbonizados, los cuales fueron obtenidos a partir de cañas de algodón. En este caso, la incorporación de la fase metálica (1, 2 y 5% en peso de rutenio) se llevó a cabo mediante impregnación con la sal precursora y reducción en atmósfera de hidrógeno a 400 °C. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo durante 2 h, a 100 °C y con una atmósfera de hidrógeno de 10 bar. De entre los catalizadores preparados en este trabajo, el mejor comportamiento se obtuvo para aquel cuyo soporte se preparó pretratando la biomasa de partida con HNO<sub>3</sub> y ZnCl<sub>2</sub> (agente activante peligroso para el medio ambiente).

Posteriormente, realizaron un tratamiento térmico en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 780 °C. Los catalizadores de rutenio se prepararon impregnando los soportes con el precursor metálico, evaporando el disolvente en un rotavapor, secando las muestras a 100 °C y, finalmente, reduciendo las fases metálicas a 400 °C durante 2 h en una atmósfera de hidrógeno. Por tanto,

los materiales empleados en este trabajo requieren de numerosas etapas experimentales, con el consiguiente gasto económico y energético asociado.

Además, otros autores también han estudiado el comportamiento catalítico de sistemas heterogéneos basados en rutenio y materiales carbonosos empleando fuentes de hidrógeno diferentes al hidrógeno molecular en fase gaseosa.

Jędrzejczyk M. y col. en su trabajo titulado "*The influence of carbon nature on the catalytic performance of Ru/C in levulinic acid hydrogenation with internal hydrogen source*" [22] emplearon el ácido fórmico como fuente de hidrógeno y se evaluó el comportamiento catalítico de catalizadores de rutenio soportado sobre materiales carbonosos con diferentes propiedades y empleando una temperatura de reacción de 190 °C. En este caso se observó que, a pesar de que se alcanzaban conversiones de ácido fórmico del 100%, las conversiones de ácido levulínico eran relativamente bajas (38-45%) en ausencia de hidrógeno molecular en fase gas en el medio de reacción.

Seenivasan K. y col., en su trabajo titulado "*Graphene oxide framework-confined Ru (Ru@GOF) as recyclable catalyst for hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone with formic acid*" [23] también emplearon ácido fórmico como fuente de hidrógeno para llevar a cabo la hidrogenación del ácido levulínico con catalizadores basados en nanopartículas de rutenio confinadas en estructuras de óxido de grafeno y ligandos orgánicos. En este caso, los catalizadores tenían un contenido de rutenio de 3.3-3.5% en peso, y la reacción se llevó a cabo durante 8 horas a 90 °C.

Por tanto, atendiendo a lo anteriormente expuesto, es necesario encontrar un procedimiento adecuado para la preparación de catalizadores heterogéneos con bajos contenidos metálicos que puedan emplearse en procedimientos como la hidrogenación selectiva del ácido levulínico a GVL en condiciones suaves de reacción, de manera que se minimice el coste económico y energético del proceso global y que estén alineados con los objetivos de la economía circular.

La presente invención está centrada en el procedimiento de preparación de catalizadores heterogéneos constituidos por una fase metálica activa formada por bajos contenidos de metal de transición en forma de nanopartículas metálicas altamente dispersas y materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa lignocelulósica para la conversión de compuestos orgánicos y, de forma particular, del ácido levulínico a gamma-valerolactona.

Entre otras ventajas, gracias a una etapa de reducción de la fase metálica empleando una disolución de un reductor, como por ejemplo,  $\text{NaBH}_4$ , el procedimiento de la invención evita el uso de hidrógeno gas a elevadas temperaturas.

Además, la dispersión de las nanopartículas conseguidas según el procedimiento de la

presente invención y el tamaño de dichas nanopartículas dan lugar a mejores resultados en las reacciones catalizadas por estos catalizadores heterogéneos.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 A continuación, se detalla el procedimiento de preparación de catalizadores heterogéneos basados en materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa lignocelulósica y bajos contenidos metálicos en forma de nanopartículas de metal.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un catalizador heterogéneo que comprende:

- 10 (i) preparación de un soporte carbonoso a partir de residuos de biomasa lignocelulósica, mediante carbonización hidrotermal, con adición de una disolución acuosa de ácido fosfórico (agente activante) en una concentración comprendida entre 25% en peso y 15% en peso del ácido respecto al peso de la disolución acuosa, durante un tiempo comprendido entre 6 y 20 h, preferentemente entre 6 y 12 horas, y más preferentemente, entre 6 y 8 horas,
- 15 (ii) tratamiento térmico del producto obtenido en la etapa (i) a temperaturas comprendidas entre 350 y 1000 °C, preferentemente a temperaturas entre 450 °C y 1000°C, obteniendo un carbón activado,
- (iii) incorporación de una fase metálica en el carbón activado obtenido en la etapa (ii), mediante la mezcla en agitación durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas de una dispersión del
- 20 carbón activado obtenido en la etapa (ii) con una disolución acuosa que contiene un precursor de un metal de transición y
- (iv) una etapa de reducción de la fase metálica a una fase metálica activa empleando una disolución de un reductor, obteniendo el catalizador heterogéneo.

25 La etapa (i) comprende la preparación de un soporte carbonoso a partir de residuos de biomasa lignocelulósica, mediante carbonización hidrotermal, con adición de una disolución acuosa de ácido fosfórico en una concentración comprendida entre 25% en peso y 15% en peso del ácido respecto al peso de la disolución acuosa, durante un tiempo comprendido entre 6 y 20 h, preferentemente entre 6 y 12 horas, y más preferentemente, entre 6 y 8 horas.

30

Los residuos de biomasa lignocelulósica pueden ser cualquier biomasa (cáscara de coco, eucalipto, cáscara de almendra (AS) o cañamiza, etc.) y preferentemente se seleccionan entre cáscara de almendra (AS) y cañamiza.

El ácido fosfórico está presente en la etapa de carbonización en una disolución que tiene una concentración de ácido fosfórico comprendida entre 25% en peso y 15% en peso, ambos valores incluidos, preferentemente, entre 23% y 15%, más preferentemente, entre 20% y 15%.

5 La expresión “biomasa lignocelulósica” y “precursor biomásico” se usan indistintamente.

Se utilizan relaciones de  $H_3PO_4$ / biomasa lignocelulósica comprendidas entre 1/2 y 2/1, tales como 1/2, 1/1 y 3/2, o 1/1.

Según realizaciones particulares, el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra, y se utilizan relaciones de  $H_3PO_4$ /biomasa lignocelulósica igual a 1/2, 1/1, 3/2 y 2/1, 10 siendo esta última (2/1) la relación óptima.

Según realizaciones particulares, el residuo de biomasa lignocelulósica es cañamiza, y se utilizan relaciones de  $H_3PO_4$ / biomasa lignocelulósica igual a 1/2, 1/1 y 3/2, siendo 1/1 la relación óptima.

Los residuos de biomasa se pueden someter previamente a un proceso de molienda y tamizado 15 con el fin de obtener un tamaño de partícula óptimo. El tamaño de partícula puede ser, por ejemplo, entre 0.4 mm y 1.0 mm.

Opcionalmente, los residuos de biomasa se pueden someter a un proceso de molienda y posteriormente, a un proceso de lavado.

El lavado de los residuos de biomasa se puede realizar con una disolución de un ácido, tal 20 como una disolución de  $H_2SO_4$  en agua destilada con una concentración final de ácido sulfúrico de 2% en peso.

Después del lavado de los residuos de biomasa con una disolución ácida acuosa, se realizan repetidos lavados con agua destilada hasta asegurar un pH neutro.

Según realizaciones particulares, los residuos de biomasa son secados en una estufa, por 25 ejemplo, entre 100 y 140 °C, por ejemplo, a 110 °C. El tiempo de secado de los residuos de biomasa está comprendido entre 8 y 20 horas, por ejemplo, durante 12 horas.

La etapa de carbonización hidrotermal en presencia de ácido fosfórico se puede llevar a cabo empleando un reactor autoclave, que puede ser de teflón revestido con una camisa de acero inoxidable.

El tratamiento de carbonización hidrotermal en la etapa (i) se realiza en un intervalo de temperaturas entre 150 °C y 250 °C, preferentemente 200 °C.

La etapa ii) comprende realizar un tratamiento térmico del producto obtenido en la etapa i) a temperaturas comprendidas entre 350 y 1000 °C, obteniendo un carbón activado.

- 5 En la etapa (ii), según realizaciones particulares, el tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura entre 450 °C y 950 °C, incluidos estos valores.

En la etapa (ii), según realizaciones particulares, el tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura entre 350 °C y 400 °C, incluidos estos valores.

- 10 El tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se puede llevar a cabo en un horno tubular.

Según realizaciones particulares, el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 450 °C. Según realizaciones particulares adicionales, el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico del soporte carbonoso se lleva a cabo a 450 °C.

- 15 El tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se puede llevar a cabo usando una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar la temperatura deseada y manteniendo la temperatura final durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, por ejemplo, durante 2 horas.

- 20 Según realizaciones particulares, el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 550 °C. Según realizaciones particulares adicionales, el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico del soporte carbonoso se lleva a cabo a 550 °C.

- 25 Según realizaciones particulares, el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 900 °C. Según realizaciones particulares adicionales, el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico del soporte carbonoso se lleva a cabo a 900 °C.

Según realizaciones particulares adicionales, el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico del soporte carbonoso se lleva a cabo a 450 °C y a continuación se realizó un tratamiento térmico a 900 °C.

- 30 Según realizaciones particulares adicionales, el residuo de biomasa lignocelulósica es cañamiza y el tratamiento térmico del soporte carbonoso se lleva a cabo a 550 °C.

En la etapa ii) se puede llevar a cabo un lavado del carbón activado resultante con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Los lavados se pueden realizar, por ejemplo, entre 50 y 80 °C, preferentemente a temperaturas entre 60 °C y 70 °C y más preferentemente a 60 °C.

- 5 Una vez lavado el carbón activado resultante, se puede secar entre 100 y 130 °C, por ejemplo, a 110 °C.

La duración del secado del carbón activado puede ser entre 10 y 15 horas, por ejemplo, durante 12 horas.

- 10 La etapa (iii) del procedimiento comprende la incorporación de una fase metálica en el carbón activado obtenido en la etapa (ii), mediante la mezcla en agitación durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, preferentemente 2 horas, de una dispersión del carbón activado obtenido en la etapa (ii) con una disolución acuosa que contiene un precursor de un metal de transición.

- 15 En el procedimiento de la invención, la fase metálica (precursora del metal) es una sal inorgánica de un metal de transición, tales como el rutenio, paladio, hierro y renio. El metal preferentemente es rutenio.

La sal inorgánica de Ru es, por ejemplo, cloruro, tal como  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

- 20 Según una realización particular, la etapa (iii) comprende dispersar el soporte de carbón activado (por ejemplo 0.5 g) en agua destilada (por ejemplo, en 50 mL), disolver una sal de un metal de transición (tal como 0.01 g de cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )) en agua destilada (por ejemplo, 10 mL), agregar este volumen a la dispersión del carbón activado preparada para lograr un contenido final de metal de 1% en peso y dejar la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas.

25

La etapa (iv) del procedimiento comprende la reducción de la fase metálica, empleando una disolución de un agente reductor.

- 30 La reducción de la sal metálica se puede llevar a cabo con cualquier agente reductor. De manera preferente, el agente reductor es un hidruro metálico y más preferentemente, el agente reductor es  $\text{NaBH}_4$ .

La relación molar entre el agente reductor y el metal puede ser, por ejemplo, entre 10/1 a 5/1,

preferentemente 5/1.

Según realizaciones particulares, el metal es Ru, el agente reductor es  $\text{NaBH}_4$  y la relación molar de  $\text{NaBH}_4/\text{Ru}$  es de 10/1 y 5/1, preferentemente 5/1.

5 Tras la reducción, el catalizador obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a una temperatura entre 60 °C y 75 °C, preferentemente, entre 60 °C y 70 °C y más preferentemente a 60 °C durante 12 horas. Las bajas temperaturas empleadas en el secado del catalizador evitan que las propiedades electrónicas de la superficie de las nanopartículas metálicas cambien sustancialmente

10 El catalizador obtenido según el procedimiento de la invención tiene un área superficial aparente superior a  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , más concretamente entre 715 y  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Se ha comprobado que el área superficial de incluso hasta  $715 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  no afecta a la actividad catalítica.

15 La fase metálica activa del catalizador heterogéneo obtenido está en forma de nanopartículas. Las nanopartículas de metal tienen un tamaño promedio comprendido entre 1 y 10 nm, preferentemente, entre 1.6 y 3 nm, por ejemplo, nanopartículas de rutenio con un tamaño de nanopartícula promedio de 1.8 nm.

20 A diferencia de lo que ocurre según la referencia [20], en el caso de la presente invención no se obtienen agregados de partículas. Además, según la presente invención la dispersión de la fase metálica es buena sobre cualquier soporte, mientras que según [20] solo se obtiene una buena dispersión en uno de los soportes usados.

El tratamiento térmico en la etapa (ii) se puede realizar en atmósfera inerte preferentemente, de  $\text{N}_2$ .

25 El contenido final de metal en el catalizador heterogéneo obtenido está comprendido entre 0.15% y 0.60% en peso, por ejemplo, 0.55% en peso respecto al peso total del catalizador.

30 Para una reacción y un tipo de catalizador dado, la respuesta catalítica depende de las características del catalizador, siendo la dispersión de la fase metálica en el soporte y el tamaño de las nanopartículas dos factores determinantes para conseguir un buen comportamiento catalítico. En este caso, el procedimiento experimental empleado ha permitido desarrollar catalizadores con tamaños medios de nanopartículas muy pequeños (entre 1.6 y 3 nm).

Los catalizadores de la invención con nanopartículas de estos tamaños tan pequeños y altamente dispersas dan como resultado que haya presentes muchos sitios activos para la

reacción en la que se pretenda usar estos catalizadores.

Según realizaciones particulares, el procedimiento de obtención del catalizador comprende las siguientes etapas:

- 5 a) Procesado de la biomasa. Los residuos de biomasa son sometidos a un proceso de molienda y tamizado con el fin de obtener un tamaño de partícula óptimo (entre 0.4 mm y 1.0 mm). Posteriormente, son sometidos a un proceso de lavado con una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua destilada con una concentración final de 2% en peso, seguido de repetidos lavados con agua destilada hasta asegurar un pH neutro. Finalmente, los residuos de biomasa son secados en una estufa a 110 °C durante 12 horas.
- 10 b) Carbonización hidrotermal en presencia de una disolución acuosa de ácido fosfórico a concentraciones entre 25% en peso y 15% en peso, empleando un reactor autoclave de teflón revestido con una camisa de acero inoxidable. El autoclave se selló y se llevó a una estufa, donde se realizó un tratamiento térmico a 200 °C durante 20 horas.
- 15 c) Activación del carbonizado impregnado con ácido fosfórico. El carbonizado se sometió a un tratamiento de activación en un horno tubular usando una rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar la temperatura deseada (450 °C, 550 °C o 900 °C), la cual se mantuvo durante 2 horas, excepto en el caso de la temperatura de 900 °C, que se mantuvo solo durante 15 minutos. El tratamiento de activación se realizó en atmósfera inerte usando un flujo constante de  $\text{N}_2$  de 100 mL  $\text{min}^{-1}$ .
- 20 d) Lavado del carbón activado resultante con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Los lavados se realizaron a temperaturas superiores a 60 °C.
- e) Secado del carbón activado. El carbón activado se secó a 110 °C durante 12 horas.
- f) Impregnación del carbón activado con el precursor metálico. Se dispersaron 0.5 g del soporte de carbón activado en 50 mL de agua destilada. Por otra parte, se disolvieron 25 0.01 g de cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) en 10 mL de agua destilada y se agregó este volumen a la dispersión del carbón activado para lograr un contenido final de metal de 1% en peso. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas.
- g) Reducción de la fase metálica con un agente reductor. Tras la impregnación, el precursor de metal se redujo con  $\text{NaBH}_4$  manteniendo una relación molar de  $\text{NaBH}_4/\text{Ru}$  30 de 5/1. Para ello, a la suspensión que contenía el precursor metálico y el soporte carbonoso se le incorporó una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  gota a gota y manteniendo la agitación. Se mantuvo la agitación durante 1 hora más y posteriormente se filtró para eliminar el disolvente (agua destilada).
- h) Secado del catalizador a 60 °C durante 12 horas.

35 El secado del catalizador a esta baja temperatura comparado con procedimientos del estado

de la técnica, evita que las propiedades electrónicas de la superficie de las nanopartículas metálicas cambien sustancialmente.

Además, la presente invención se refiere al uso del catalizador heterogéneo obtenido según el procedimiento definido anteriormente, en la conversión de compuestos orgánicos, tales como  
5 hidrogenación selectiva de otras moléculas orgánicas, la descomposición de moléculas portadoras de hidrógeno y la producción de amoníaco.

Un uso particular preferido es el uso del catalizador heterogéneo obtenido según el procedimiento definido anteriormente, en la conversión de ácido levulínico a gamma-valerolactona.

10 Según realizaciones particulares, en la conversión del ácido levulínico a gamma-valerolactona se utiliza una temperatura de entre 50 y 90 °C, preferentemente, entre 60 y 75 °C y más preferentemente a 70 °C.

Según realizaciones particulares, en la conversión del ácido levulínico a gamma-valerolactona se utiliza una presión de entre 10 y 20 bar de H<sub>2</sub>, preferentemente entre 12 y 18 bar de H<sub>2</sub>, y  
15 más preferentemente a 15 bar de H<sub>2</sub>.

Según realizaciones particulares, en la conversión del ácido levulínico a gamma-valerolactona se utiliza una temperatura a 70 °C y una presión de 15 bar de H<sub>2</sub>.

La reacción catalítica se puede realizar en un reactor discontinuo.

Según una realización particular, la reacción catalítica de conversión del ácido levulínico a  
20 gamma-valerolactona se lleva a cabo empleando un reactor en discontinuo (reactor por lotes de un volumen 100 mL. Para ello se emplearon 0.1 g de catalizador, 25 mL de agua destilada y 0.5 g de ácido levulínico. Antes de iniciar el ensayo catalítico se purgó el sistema con helio (He) y finalmente se llenó con hidrógeno (H<sub>2</sub>). Por último, se aumentó la temperatura hasta 70 °C con una velocidad de calentamiento lenta (~2 °C min<sup>-1</sup>) y se mantuvo durante 1 hora a una  
25 presión de H<sub>2</sub> de 15 bar. Una vez transcurrido ese tiempo, se enfrió rápidamente el reactor usando un baño de hielo, se detuvo la agitación y se despresurizó el sistema. Para recuperar la muestra, se filtró la mezcla separando el líquido para su análisis y el catalizador se secó a 60 °C durante 12 horas.

A 70 °C las selectividades obtenidas con los catalizadores de la invención son superiores a las  
30 divulgadas en el estado de la técnica, en particular en la referencia [20]. Del procedimiento de obtención del catalizador heterogéneo se pueden destacar las siguientes ventajas:

- 1) Comprende pocas etapas, y se lleva a cabo con temperaturas moderadas, lo que además favorece la formación de nanopartículas metálicas pequeñas, ofreciendo muchos sitios activos para la reacción en la que se va a utilizar el catalizador
- 5 2) La valorización de residuos biomásicos abundantes para la preparación de carbones activados empleados como soportes de catalizadores en reacciones de alto interés industrial.
- 3) La reducción sustancial de la concentración de agente activante empleado en la etapa de activación química del carbonizado en comparación con la activación convencional de materiales derivados de biomasa, lo cual reduce costes e impacto medioambiental.
- 10 4) La sencillez del método empleado para obtener carbones activados con un desarrollo de la porosidad igual, o incluso superior, a aquellos preparados mediante activación convencional.
- 15 5) La síntesis hidrotermal previa a la activación con ácido fosfórico fija la materia orgánica, alcanzándose rendimientos superiores en el proceso de activación con respecto a la activación química con otros agentes activantes.
- 6) El proceso llevado a cabo para la preparación de los soportes catalíticos es fácilmente escalable a nivel industrial.
- 7) La versatilidad del método empleado en la preparación de los soportes permite partir de residuos de biomasa lignocelulósica de diversa índole, independientemente de la  
20 composición de la biomasa lignocelulósica y del grado de humedad.
- 8) El bajo coste económico de los catalizadores debido al bajo contenido metálico presente en comparación con los contenidos metálicos que presentan los catalizadores comúnmente empleados.
- 9) El bajo coste económico del proceso catalítico debido a las condiciones suaves de  
25 reacción empleadas (bajas temperaturas y presiones y tiempos cortos de reacción).
- 10) Las altas conversiones que se consiguen con el catalizador obtenido, de ácido levulínico y elevadas selectividades hacia gamma-valerolactona.
- 11) La elevada estabilidad de los catalizadores durante varios ciclos de reacción consecutivos.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**Figura 1.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (a) Ejemplo 1, (b) Ejemplo 2, (c) Ejemplo 3, (d) Ejemplo 4, (e) Ejemplo 5 y (f) Ejemplo 6.

**Figura 2.** Micrografías TEM de los catalizadores descritos en los diferentes ejemplos.

- 5 **Figura 3.** Conversión de LA y selectividad a GVL obtenida para los catalizadores de los diferentes ejemplos en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico a GVL a 70 °C.

**Figura 4.** Conversión del ácido levulínico y selectividad a GVL obtenida en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico a GVL a 70 °C durante los ciclos 1, 2 y 3 del catalizador descrito en el Ejemplo 2.

10

**EJEMPLOS**

A continuación, se describe de manera detallada la metodología empleada en la síntesis de los catalizadores basados en carbón activado derivado de residuos de biomasa para la hidrogenación del ácido levulínico a gamma-valerolactona. Además, se presentan ejemplos con  
15 la caracterización fisicoquímica de los catalizadores, así como los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos.

La metodología de síntesis de los catalizadores para la hidrogenación del ácido levulínico a gamma-valerolactona se divide en las siguientes etapas:

- 20 1. Procesado de la biomasa. Los residuos de biomasa son sometidos a un proceso de molienda y tamizado con el fin de obtener un tamaño de partícula óptimo (entre 0.4 mm y 1.0 mm). Posteriormente, son sometidos a un proceso de lavado con una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua destilada con una concentración final de 2% en peso, seguido de repetidos lavados con agua destilada hasta asegurar un pH neutro. Finalmente, los residuos de biomasa son secados en una estufa a 110 °C durante 12 horas.
- 25 2. Preparación de los soportes (carbón activado). Se prepararon carbones activados a partir de residuos de biomasa, en este caso, cáscara de almendra (AS, del inglés *almond shell*), mediante un tratamiento de carbonización hidrotermal con adición de una disolución acuosa de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en las concentraciones indicadas en la descripción (entre 25% en peso y 15% en peso). Inicialmente, se preparó una disolución  
30 de ácido fosfórico en agua destilada con una concentración final del 25% en peso.

Posteriormente, se introdujeron 2 g del AS y 16 g de la disolución de ácido fosfórico en un autoclave de teflón revestido con una camisa de acero inoxidable de un volumen de 50 mL, con el fin de obtener una relación de impregnación  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AS}$ - en peso igual a 2. El autoclave se selló y se llevó a una estufa, donde se realizó un tratamiento térmico a 200 °C durante 20 horas. El carbonizado obtenido se retiró del autoclave y se sometió a un tratamiento de activación en un horno tubular usando una rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar la temperatura deseada (450 °C, 550 °C o 900 °C), la cual se mantuvo durante 2 horas, excepto en el caso de la temperatura de 900 °C, que se mantuvo solo durante 15 minutos. El tratamiento de activación se realizó en atmósfera inerte usando un flujo constante de  $\text{N}_2$  de 100 mL  $\text{min}^{-1}$ . El carbón activado obtenido se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Los lavados se realizaron a temperaturas superiores a 60 °C. Finalmente, el carbón activado se secó a 110 °C durante 12 horas.

3. Tratamiento térmico de los carbones activados. Se preparó un carbón activado tratado térmicamente a partir del carbón activado a 450 °C mediante un tratamiento térmico en un horno tubular. Este tratamiento se realizó en atmósfera inerte usando un flujo constante de  $\text{N}_2$  de 100 mL  $\text{min}^{-1}$  y una velocidad o rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, la cual se mantuvo durante 15 minutos.
4. Preparación de los catalizadores para la hidrogenación del ácido levulínico a gamma-valerolactona. Los carbones activados preparados mediante la metodología descrita anteriormente fueron empleados como soportes para preparar los catalizadores basados en rutenio mediante un método convencional de impregnación en exceso de humedad. Para esto, se dispersaron 0.5 g del soporte de carbón activado en 50 mL de agua destilada. Por otra parte, se disolvieron 0.01 g de cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) en 10 mL de agua destilada y se agregó este volumen a la dispersión del carbón activado para lograr un contenido final de metal de 1% en peso. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, el precursor de metal ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) se redujo con  $\text{NaBH}_4$  manteniendo una relación molar de  $\text{NaBH}_4/\text{Ru}$  de 5/1. Para ello, a la dispersión que contenía el precursor metálico y el soporte carbonoso se le incorporó una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  gota a gota y manteniendo la agitación. Se mantuvo la agitación durante 1 hora más y posteriormente se filtró para eliminar el disolvente (agua destilada). Por último, los catalizadores se secaron a 60 °C durante 12 horas.

La caracterización de todos los catalizadores para la hidrogenación del ácido levulínico a gamma-valerolactona que se describen posteriormente en los ejemplos, se ha llevado a

cabo empleando diferentes técnicas de caracterización. La adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  fue empleada para determinar la textura porosa tanto de los soportes (carbones activados) como de los catalizadores. La morfología de la fase metálica activa de los catalizadores se analizó usando microscopía electrónica de transmisión (TEM), determinando el tamaño medio de las nanopartículas. Con respecto al contenido final de rutenio en cada catalizador, este se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Además, se empleó la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para conocer las diferentes especies de rutenio presentes en los catalizadores, así como su contenido superficial.

Los ensayos catalíticos de los diferentes catalizadores se llevaron a cabo en un reactor de sobremesa de alta presión y temperatura y con agitación (PARR 4566C), el cual consta del cuerpo del reactor construido en acero inoxidable y con un volumen de 100 mL, manta calefactora, entrada de gases, sistema de refrigeración y un controlador de presión, temperatura y agitación. Inicialmente, se dispersaron 0.1 g de catalizador en 25 mL de agua destilada y esta dispersión fue sumergida en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Tras esto, se añadieron 0.5 g de LA y la mezcla resultante se dejó nuevamente en el baño de ultrasonidos durante 5 minutos para garantizar la homogeneidad de la mezcla. Posteriormente, esta mezcla se introdujo en el reactor, el cual se selló con un cierre metálico de seguridad fijado con tornillos. Se puso en marcha la bomba de refrigeración, la agitación y se ajustó la manta calefactora. Antes de iniciar el ensayo catalítico se purgó el sistema haciendo pasar helio (He) y, posteriormente se llenó el reactor con hidrógeno ( $H_2$ ). Por último, se aumentó la temperatura hasta  $70\text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento baja ( $\sim 2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) y se mantuvo durante 1 hora a una presión de  $H_2$  de 15 bar. Una vez transcurrido ese tiempo, se enfrió rápidamente el reactor usando un baño de hielo, se detuvo la agitación y se despresurizó el sistema. Para recuperar la muestra, se filtró la mezcla separando el líquido para su análisis y el catalizador se secó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante el análisis del líquido resultante de la reacción utilizando un cromatógrafo de gases. En primer lugar, se prepararon patrones tanto de ácido levulínico como de GVL con diferentes concentraciones. En el caso del ácido levulínico, los patrones tenían concentraciones en el rango de 150 ppm a 2500 ppm, mientras que para GVL las concentraciones estaban en el rango de 5000 a 20000 ppm. Para el análisis tanto de los patrones como de las muestras se inyectaron 0.5  $\mu\text{l}$  en el cromatógrafo de gases y se registró el cromatograma durante 10 minutos. La actividad catalítica se midió en términos de conversión de ácido levulínico y selectividad hacia la conversión de ácido levulínico a GVL.

**EJEMPLO 1: PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE CÁSCARA DE ALMENDRA (TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN DE 450 °C).**

5 El carbón activado empleado como soporte del catalizador en este ejemplo se ha preparado a partir de cáscara de almendra empleando el procedimiento descrito anteriormente.

Posteriormente, mediante un método convencional de impregnación en exceso de humedad se impregnó el carbón activado con una disolución que contenía la fase activa (Ru) para obtener el catalizador. Para ello, se dispersaron 0.5 g del carbón activado en 50 mL de agua destilada. Luego, en 10 mL de agua destilada se disolvieron 0.01 g de cloruro de rutenio (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O) y se agregó este volumen a la dispersión inicial del carbón activado, tratando de obtener un contenido metálico del 1% en peso de rutenio. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente, la sal precursora del metal se redujo con NaBH<sub>4</sub> con una relación molar de NaBH<sub>4</sub>/Ru de 5/1, añadiendo una disolución acuosa del reductor a la suspensión con el carbón activado y sal precursora metálica y manteniendo la agitación durante 1 hora más. Transcurrido este tiempo se filtró para eliminar el disolvente. Por último, el catalizador se secó a 60 °C durante 12 horas.

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C tanto del carbón activado (soporte) como del catalizador muestran que ambos materiales presentan un elevado volumen de gas adsorbido a presiones relativas bajas, indicativo de la presencia de microporos. También, se puede observar claramente un ciclo de histéresis y un aumento en la pendiente a partir de presiones relativas superiores a 0.2, lo que indica la presencia de mesoporosidad. Por lo tanto, estos materiales presentan una combinación de isotermas de tipo I y tipo IV (Figura 1a). Estos materiales tienen áreas superficiales aparentes superiores a los 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y se puede observar que la introducción de la fase activa (Ru) no afecta a la textura porosa del carbón activado.

Con respecto al análisis mediante TEM del catalizador (ver Figura 2), la micrografía correspondiente a este catalizador muestra que las nanopartículas de rutenio están bien dispersas y distribuidas homogéneamente en el catalizador. Esto se puede atribuir a la elevada área superficial del carbón activado empleado como soporte. Este catalizador tiene un tamaño de nanopartícula promedio de 1.6 nm. El análisis de ICP confirmó que el contenido final de rutenio en este catalizador fue de 0.55% en peso.

El espectro de XPS del Ru 3p muestra que este catalizador tiene especies de Ru<sup>0</sup> y Ru<sup>3+</sup>

en una proporción relativa de 60% y 40%, respectivamente, indicando que, aunque ambas especies están presentes en la superficie de las nanopartículas de rutenio, el Ru<sup>0</sup> es la especie predominante.

La actividad catalítica de este catalizador en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL se muestra en la Figura 3. Se puede observar que este catalizador tiene una conversión de ácido levulínico del 96.8% y una selectividad a GVL de 91.8%. Estos resultados demuestran un excelente comportamiento catalítico en las condiciones de reacción empleadas, con una conversión de ácido levulínico muy cercana al 100% y una selectividad a GVL por encima del 90%. Los resultados obtenidos suponen un avance en la preparación de catalizadores para la hidrogenación de ácido levulínico a GVL, empleando un método de síntesis sencillo a partir de residuos de biomasa y con bajos contenidos de rutenio. Es importante resaltar que estos catalizadores presentan una muy buena actividad catalítica a bajas temperaturas de reacción. Por otra parte, a partir de estos resultados es posible realizar variaciones en el soporte empleado como se describe en los siguientes ejemplos.

#### **EJEMPLO 2: PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE CÁSCARA DE ALMENDRA (TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN DE 550 °C).**

Las propiedades del soporte empleado pueden tener influencia en el comportamiento catalítico hacia la hidrogenación del ácido levulínico a GVL. El carbón activado empleado como soporte para este catalizador se preparó mediante el mismo procedimiento que el seguido en la preparación del soporte del ejemplo 1, pero modificando la temperatura durante el tratamiento de activación del precursor. En este ejemplo, la temperatura de activación fue de 550 °C. El carbón activado obtenido se ha usado para la preparación del catalizador siguiendo el método convencional de impregnación en exceso de humedad descrito en el Ejemplo 1.

El resultado de la caracterización de la textura porosa de este soporte y del catalizador se puede observar en la Figura 1b. En esta se evidencia que no existe una diferencia significativa con respecto a las isotermas del Ejemplo 1. Por lo tanto, para este ejemplo las isotermas también corresponden a una combinación de isotermas de tipo I y tipo IV. Estos materiales tienen áreas superficiales aparentes superiores a los 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y también se confirmó que la introducción de la fase activa (Ru) no afectó a la textura porosa del carbón activado.

La caracterización del catalizador mediante TEM se presenta en la Figura 2. Se observa que las nanopartículas de rutenio están bien dispersas y distribuidas homogéneamente en el catalizador, presentando un tamaño medio de nanopartícula de 3.0 nm. El contenido final de rutenio en este catalizador es el mismo del Ejemplo 1 (0.55% en peso).

5 Las especies de rutenio presentes en este catalizador son  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Ru}^{3+}$  en una proporción relativa de 62% y 38%, respectivamente, siendo nuevamente la especie de  $\text{Ru}^0$  la más abundante en la superficie de las nanopartículas.

Aunque no se aprecian diferencias significativas en cuanto a la caracterización fisicoquímica entre los catalizadores del Ejemplo 1 y el presente ejemplo, la actividad catalítica de este catalizador en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL en términos de selectividad a GVL mejora significativamente con respecto al catalizador del Ejemplo 1. Estos resultados se presentan en la Figura 3, en la cual, se puede apreciar que este catalizador tiene una conversión de ácido levulínico de 96.4%, la cual es prácticamente igual a la del Ejemplo 1. Sin embargo, el catalizador de este ejemplo muestra una selectividad a GVL de 98.2%,  
10  
15 siendo superior al catalizador del Ejemplo 1. Estos resultados son aún más interesantes, ya que presentan valores tanto de conversión de ácido levulínico como de selectividad a GVL muy cercanos al 100%.

Atendiendo al excelente comportamiento catalítico que mostró este catalizador, se estudió su estabilidad bajo condiciones de reacción realizando tres ciclos catalíticos consecutivos con el objetivo de comprobar si conservaba su comportamiento catalítico. Estos resultados se muestran en la Figura 4, donde se observa que, tras la realización de tres ciclos de reacción, el catalizador sigue mostrando un excelente comportamiento catalítico con solo una ligera disminución en la conversión de ácido levulínico de aproximadamente 1% y una disminución de la selectividad a GVL de aproximadamente 12%.

25

### **EJEMPLO 3: PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE CÁSCARA DE ALMENDRA (TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN DE 900 °C).**

Se preparó un catalizador aumentando más la temperatura de activación del carbón activado empleado como soporte. En este caso, el carbón activado se preparó con la misma metodología de los ejemplos anteriores, pero aumentando la temperatura de activación hasta 900 °C. Del mismo modo, se siguió el método convencional de impregnación en exceso de humedad descrito en los ejemplos anteriores para soportar la fase activa (Ru).  
30

La Figura 1c muestra la textura porosa de los materiales sintetizados en este ejemplo. Las isothermas corresponden a una combinación de isothermas de tipo I y tipo IV como en los casos anteriores. Sin embargo, este carbón activado tiene un área superficial aparente mayor, muy cercana a los  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Además, estos materiales tienen mayor volumen tanto de microporos como de mesoporos. Las propiedades texturales de este carbón activado tampoco se ven afectadas por la introducción de la fase activa (Ru).

En la Figura 2 se muestra la imagen TEM obtenida para este catalizador donde se observa la presencia de nanopartículas de rutenio con un tamaño de nanopartícula promedio de 1.8 nm. El análisis de ICP para este catalizador muestra un contenido final de rutenio de 0.28% en peso. Este contenido de rutenio es significativamente menor en comparación con los dos ejemplos anteriores.

En cuanto al espectro de XPS del nivel Ru 3p no se aprecian diferencias con respecto a los ejemplos anteriores, observándose la presencia de especies  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Ru}^{3+}$  en una proporción relativa similares a las de los ejemplos descritos previamente (64% de  $\text{Ru}^0$  y 36% de  $\text{Ru}^{3+}$ ).

Al igual que los ejemplos anteriores, el catalizador preparado usando como soporte el carbón activado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  presenta una muy buena actividad hacia la hidrogenación de ácido levulínico a GVL (Figura 3). Este catalizador tiene una conversión de LA de 97.8%, la cual es ligeramente superior en comparación con los ejemplos anteriores, mientras que la selectividad a GVL de 96.0%. Nuevamente se observa un comportamiento catalítico con valores de conversión de ácido levulínico y selectividad a GVL muy cercanos al 100%.

#### **EJEMPLO 4: PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE CÁSCARA DE ALMENDRA (TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN DE $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) Y POSTERIOR TRATAMIENTO TÉRMICO A $900 \text{ }^\circ\text{C}$**

Otra modificación en la síntesis del soporte se realizó mediante tratamiento térmico al carbón activado descrito en el Ejemplo 1. Para esto, el carbón activado empleado como soporte en el Ejemplo 1 se trató térmicamente en un horno tubular en atmósfera inerte usando un flujo constante de  $\text{N}_2$  de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  y con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cual se mantuvo durante 15 minutos. Una vez obtenido el carbón activado tratado térmicamente, se impregnó la fase activa (Ru) mediante el método convencional de impregnación en exceso de humedad descrito para los ejemplos anteriores.

La caracterización de la textura porosa del soporte y catalizador descritos en este ejemplo muestra una combinación de isotermas de tipo I y tipo IV (Figura 1d), indicando la presencia tanto de microporosidad como de mesoporosidad. El tratamiento térmico realizado al soporte conduce a una disminución en el área superficial en comparación con el carbón activado del Ejemplo 1, debido a la contracción de la porosidad. A pesar de esto, este carbón activado tratado térmicamente tiene un área superficial superior a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Al introducir la fase activa (Ru) no se observan cambios en las propiedades texturales del soporte.

Las imágenes TEM (Figura 2) obtenida para este catalizador confirma la presencia de nanopartículas de rutenio con un tamaño de nanopartícula promedio de 2.0 nm. En cuanto al contenido final de rutenio en este catalizador, determinada mediante análisis de ICP, fue de 0.31% en peso. Este contenido de rutenio es menor en comparación con los Ejemplos 1 y 2 y muy similar al obtenido para el catalizador descrito en el Ejemplo 3. En el espectro de XPS del nivel Ru 3p obtenido para el catalizador descrito en este ejemplo. Se puede observar la presencia de especies  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Ru}^{3+}$  en una proporción relativa de 72% y 28%, respectivamente. Al igual que para los catalizadores descritos en los ejemplos anteriores es la especie de  $\text{Ru}^0$  la que aparece en mayor proporción.

Los resultados obtenidos para el catalizador descrito en este ejemplo son aún mejores en comparación con los ejemplos descritos anteriormente. Este catalizador presenta un excelente comportamiento catalítico hacia la hidrogenación del ácido levulínico a GVL (Figura 3), mostrando una conversión de ácido levulínico y selectividad a GVL de 98.4% y 100%, respectivamente. Es importante resaltar el bajo contenido de Ru en este catalizador.

#### **EJEMPLO 5: PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE CAÑAMIZA, CON TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN DE 550 °C**

Para demostrar la versatilidad del método de síntesis de catalizadores basados en rutenio soportado en carbón activado derivado de residuos de biomasa, se preparó un catalizador con las mismas condiciones del Ejemplo 2, pero en este caso empleando cañamiza como precursor.

Las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ °C}$  del soporte y del catalizador descritos en este ejemplo se presentan en la Figura 1e. Estos materiales presentan una gran capacidad de adsorción de  $\text{N}_2$  a presiones relativas bajas, lo cual es característico de sólidos

microporosos y corresponden a isothermas de tipo I. El carbón activado preparado a partir de residuos de cáñamo tiene un área superficial mayor a  $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . La introducción de la fase activa (Ru) no afecta significativamente la textura porosa de este carbón activado.

5 En la Figura 2 se muestra la imagen TEM correspondiente al catalizador descrito en este ejemplo. En esta imagen se aprecia la presencia de nanopartículas de rutenio con un tamaño promedio de 1.8 nm y se encuentran distribuidas homogéneamente en el catalizador. El contenido final de metal determinado para este catalizador mediante ICP fue 0.4% en peso.

10 Las especies de rutenio presentes en este catalizador fueron  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Ru}^{3+}$ , se determinaron mediante XPS. La proporción relativa de dichas especies fue de 64% y 36%, respectivamente. Al igual que para todos los catalizadores descritos en los ejemplos previos, es la especie  $\text{Ru}^0$  la que está presente en mayor proporción en la superficie del catalizador.

15 La evaluación de la actividad catalítica de este catalizador en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL en términos de selectividad a GVL se muestra en la Figura 3. Se puede observar que los resultados obtenidos con este ejemplo son igual de prometedores que los obtenidos con los demás catalizadores descritos en cada uno de los ejemplos anteriores. Este catalizador tiene una conversión de ácido levulínico de 97.8%, y una selectividad a GVL de 94.5%. Estos resultados confirman la versatilidad del método de síntesis de  
20 catalizadores para la hidrogenación del ácido levulínico a GVL empleando diferentes residuos de biomasa, ya se trate de biomasa dura (cáscara de almendra) o de biomasa blanda (cañamiza).

**EJEMPLO 6: PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN RUTENIO  
SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE CÁSCARA DE ALMENDRA  
25 (TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN DE 450 °C Y ELIMINANDO LA FASE LÍQUIDA  
DESPUÉS DE LA CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL).**

El soporte carbonoso empleado en este ejemplo se ha preparado a partir de cáscara de almendra empleando el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero en este caso se eliminó la fase líquida obtenida de la etapa de carbonización hidrottermal, eliminando así parte del  
30 agente activante ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Posteriormente, se preparó el catalizador basado en Ru usando el soporte obtenido. Para esto, se empleó el mismo método de impregnación en exceso de humedad de los ejemplos anteriores.

La textura porosa del soporte y catalizador de este ejemplo se evaluó mediante isothermas

de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1f. En ambos casos se observan isothermas de tipo I según la IUPAC, las cuales son características de sólidos microporosos. El soporte preparado en este ejemplo tiene una superficie específica de 715 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y la presencia de la fase activa (Ru) no afecta considerablemente las propiedades texturales de este carbón activado.

Para determinar el tamaño y la distribución de las nanopartículas de Ru en este catalizador, se realizó una caracterización mediante TEM y los resultados se presentan en la Figura 2. El tamaño promedio de las nanopartículas presentes en este catalizador es de 2.5 nm y, como se puede observar en la micrografía del catalizador, las nanopartículas de rutenio están bien dispersas y distribuidas homogéneamente. El contenido final de rutenio de este catalizador fue de 0.41% en peso y se determinó mediante análisis de ICP.

El análisis de este catalizador mediante XPS muestra que las especies de Ru presentes corresponden a Ru<sup>0</sup> y Ru<sup>3+</sup> y se encuentran en una proporción relativa de 75% y 25%, respectivamente.

La Figura 3 presenta los resultados de la actividad catalítica de este catalizador en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL. Se puede observar que este catalizador tiene una conversión de ácido levulínico del 96.5% y una selectividad a GVL de 100%. Estos resultados demuestran que, incluso usando una concentración menor de ácido fosfórico para la preparación del soporte de este catalizador, este sigue teniendo una superficie específica elevada en la cual las nanopartículas de Ru se distribuyen homogéneamente logrando un catalizador con una excelente actividad catalítica.

## REFERENCIAS

- [1] Omoruyi U, Page S, Hallett J, Miller PW. Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: To gamma-valerolactone and beyond. *ChemSusChem* 2016;9:2037–47. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600517>.
- [2] Kerkel F, Markiewicz M, Stolte S, Müller E, Kunz W. The green platform molecule gamma-valerolactone - ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications. *Green Chem* 2021;23:2962–76. <https://doi.org/10.1039/d0gc04353b>.
- [3] Wright WRH, Palkovits R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone. *ChemSusChem* 2012;5:1657–67. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>.
- [4] Yu Z, Lu X, Xiong J, Li X, Bai H, Ji N. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid to gamma-Valerolactone with Formic Acid as Internal Hydrogen Source.

- ChemSusChem 2020;13:2916–30. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000175>.
- [5] Castelijns AMCF, Janssen MCC, Vaessen HWLM. Process to produce valerolactone from levulinic acid. EP2537840A1, 2012.
- [6] Srinivasan K, Gundekari S. Process for the preparation of gamma-valerolactone by catalytic hydrogenation of levulinic acid using Ru-based catalysts. WO2010/151343 A1, 2015.
- [7] Engendahl B, Wiertz RW, Van Der Spoel J. Hydrogenation of levulinic acid (LA) to gamma-valerolactone (GVL) with a ruthenium (Ru) catalyst pre-treated with hydrogen in water. WO2016/131821 A1, 2016.
- 10 [8] Piskun AS, van de Bovenkamp HH, Rasrendra CB, Winkelman JGM, Heeres HJ. Kinetic modeling of levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone in water using a carbon supported Ru catalyst. *Appl Catal A Gen* 2016;525:158–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.033>.
- [9] Wang Y, Rong Z, Wang Y, Wang T, Du Q, Wang Y, et al. Graphene-based metal/acid bifunctional catalyst for the conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5:1538–48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02244>.
- 15 [10] Yang Y, Zhang S, Gu L, Shao S, Li W, Zeng D, et al. Stable yolk-structured catalysts towards aqueous levulinic acid hydrogenation within a single Ru nanoparticle anchored inside the mesoporous shell of hollow carbon spheres. *J Colloid Interface Sci* 2020;576:394–403. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.039>.
- 20 [11] Li B, Zhao H, Fang J, Li J, Gao W, Ma K, et al. Ru nanoparticles anchored on porous N-doped carbon nanospheres for efficient catalytic hydrogenation of Levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone under solvent-free conditions. *J Colloid Interface Sci* 2022;623:905–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.017>.
- 25 [12] Liu X, Lan G, Su P, Qian L, Ramirez Reina T, Wang L, et al. Highly stable Ru nanoparticles incorporated in mesoporous carbon catalysts for production of  $\gamma$ -valerolactone. *Catal Today* 2020;351:75–82. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.039>.
- [13] Wei Z, Lou J, Su C, Guo D, Liu Y, Deng S. An Efficient and Reusable Embedded Ru Catalyst for the Hydrogenolysis of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *ChemSusChem* 2017;10:1720–32. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601769>.
- 30 [14] Meng Z, Liu Y, Yang G, Cao Y, Wang H, Peng F, et al. Electron-Rich Ruthenium on Nitrogen-Doped Carbons Promoting Levulinic Acid Hydrogenation to  $\gamma$ -Valerolactone: Effect of Metal-Support Interaction. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7:16501–10. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03742>.
- 35 [15] Lan G, Li Z, Han X, Zhang L, Qiu Y, Sun X, et al. Modulating the surface structure of nanodiamonds to enhance the electronic metal-support interaction of efficient ruthenium

catalysts for levulinic acid hydrogenation. *New J Chem* 2023;47:6258–65.  
<https://doi.org/10.1039/d2nj06229a>.

- [16] Yang Y, Zhang S, Gu L, Hao S. Ru Single Atoms on One-Dimensional CF@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hierarchy as Highly Stable Catalysts for Aqueous Levulinic Acid Hydrogenation. *Materials* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/ma15217464>.  
5
- [17] Van Nguyen C, Matsagar BM, Yeh J-Y, Chiang W-H, Wu KC-W. MIL-53-NH<sub>2</sub>-derived carbon-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites supported Ru catalyst for effective hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone under ambient conditions. *Mol Catal* 2019;475. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110478>.
- 10 [18] Zhang K, Meng Q, Wu H, Yuan T, Han S, Zhai J, et al. Levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone over single Ru atoms on a TiO<sub>2</sub>@nitrogen doped carbon support. *Green Chem* 2021;23:1621–7. <https://doi.org/10.1039/d0gc04108d>.
- [19] Rodríguez VI, Mendow G, Sánchez BS, García JR, Pujro RA, de Miguel SR, et al. Ruthenium Catalysts Supported on Hydrothermally Treated Carbon from Rice Husk :  
15 The Effect of Reduction Temperature on the Hydrogenation Reaction of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *Processes* 2023;11(5):1421. <https://doi.org/10.3390/pr11051421>.
- [20] Ruiz-Bernal Z, Lillo-Ródenas MÁ, Román-Martínez MC. Ru catalysts supported on commercial and biomass-derived activated carbons for the transformation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone under mild conditions. *Catalysts* 2021;11.  
20 <https://doi.org/10.3390/catal11050559>.
- [21] Bounoukta CE, Megías-Sayago C, Navarro JC, Ammari F, Ivanova S, Centeno MÁ, et al. Functionalized Biochars as Supports for Ru/C Catalysts: Tunable and Efficient Materials for  $\gamma$ -Valerolactone Production. *Nanomaterials* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/nano13061129>.
- 25 [22] Jędrzejczyk M, Soszka E, Goscianska J, Kozanecki M, Grams J, Ruppert AM. The Influence of Carbon Nature on the Catalytic Performance of Ru/C in Levulinic Acid Hydrogenation with Internal Hydrogen Source. *Molecules* 2020;25. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25225362>.
- [23] Seenivasan K, Tran TPN, Mohan P, Ton NNT, Thakur A, Chammingkwan P, et al.  
30 Graphene oxide framework-confined Ru (Ru@GOF) as recyclable catalyst for hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone with formic acid. *J Mater Sci* 2022;57:11714–24. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07340-3>.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de preparación de un catalizador heterogéneo que comprende:
  - (i) preparación de un soporte carbonoso a partir de residuos de biomasa lignocelulósica, mediante carbonización hidrotermal con adición de una disolución acuosa de ácido fosfórico en una concentración comprendida entre 25% en peso y 15% en peso del ácido respecto al peso de la disolución acuosa, tal que la carbonización hidrotermal se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 6 y 20 h,
  - (ii) tratamiento térmico del producto obtenido en la etapa (i) a temperaturas comprendidas entre 350 y 1000 °C, obteniendo un carbón activado,
  - (iii) incorporación de una fase metálica en el carbón activado obtenido en la etapa (ii), mediante la mezcla en agitación durante un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas de una dispersión del carbón activado obtenido en la etapa (ii) con una disolución acuosa que contiene un precursor de un metal de transición, y
  - (iv) una etapa de reducción de la fase metálica, empleando una disolución de un agente reductor, obteniendo el catalizador heterogéneo.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los residuos de biomasa lignocelulósica se someten a un proceso de molienda y tamizado con el fin de obtener un tamaño de partícula entre 0.4 mm y 1.0 mm.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los residuos de biomasa se seleccionan entre cáscara de almendra (AS) y cañamiza.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utilizan relaciones de  $H_3PO_4$ / biomasa lignocelulósica igual a 1/2, 1/1, 3/2 y 2/1.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra, y se utilizan relaciones de  $H_3PO_4$ /cáscara de almendra igual a 1/2, 1/1, 3/2 y 2/1.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de biomasa lignocelulósica es cañamiza, y se utilizan relaciones de  $H_3PO_4$ /cañamiza igual a 1/2, 1/1 y 3/2.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza en un intervalo de temperaturas entre 150 °C y 250 °C.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 450 °C.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 550 °C.
10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de biomasa lignocelulósica es cáscara de almendra y el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 900 °C.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico de activación del soporte carbonoso se lleva a cabo a 450 °C y a continuación se realiza un tratamiento térmico a 900 °C.
12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase metálica es una sal inorgánica de un metal de transición, preferentemente es rutenio, y más preferentemente,  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .
13. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reducción de la fase metálica se lleva a cabo con  $\text{NaBH}_4$ .
14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar entre el agente reductor y el metal está comprendida entre 10/1 a 5/1, preferentemente 5/1.
15. Un catalizador heterogéneo obtenido de acuerdo con el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Un catalizador heterogéneo según la reivindicación 15, que tiene un área superficial aparente superior a  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .
17. Uso del catalizador heterogéneo obtenido de acuerdo con el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la conversión de compuestos orgánicos, preferentemente, en la hidrogenación selectiva de moléculas orgánicas, la descomposición de moléculas portadoras de hidrógeno y la producción de amoníaco.
18. Uso del catalizador heterogéneo según la reivindicación 17, en el que la conversión de compuestos orgánicos está seleccionada entre hidrogenación selectiva de moléculas orgánicas, descomposición de moléculas portadoras de hidrógeno y la producción de amoníaco.
19. Uso del catalizador heterogéneo según la reivindicación 17, en la conversión del ácido levulínico a gamma-valerolactona.
20. Uso del catalizador heterogéneo según la reivindicación 19, que comprende realizar la conversión a una temperatura de entre 50 y 90 °C, preferentemente, entre 60 y 75 °C y más

preferentemente a 70 °C.

21. Uso del catalizador heterogéneo según la reivindicación 19, en la conversión del ácido levulínico a gamma-valerolactona que comprende realizar la conversión a una presión de entre 10 y 20 bar de H<sub>2</sub>, preferentemente entre 12 y 18 bar de H<sub>2</sub>, y más preferentemente a 15 bar de H<sub>2</sub>.
- 5

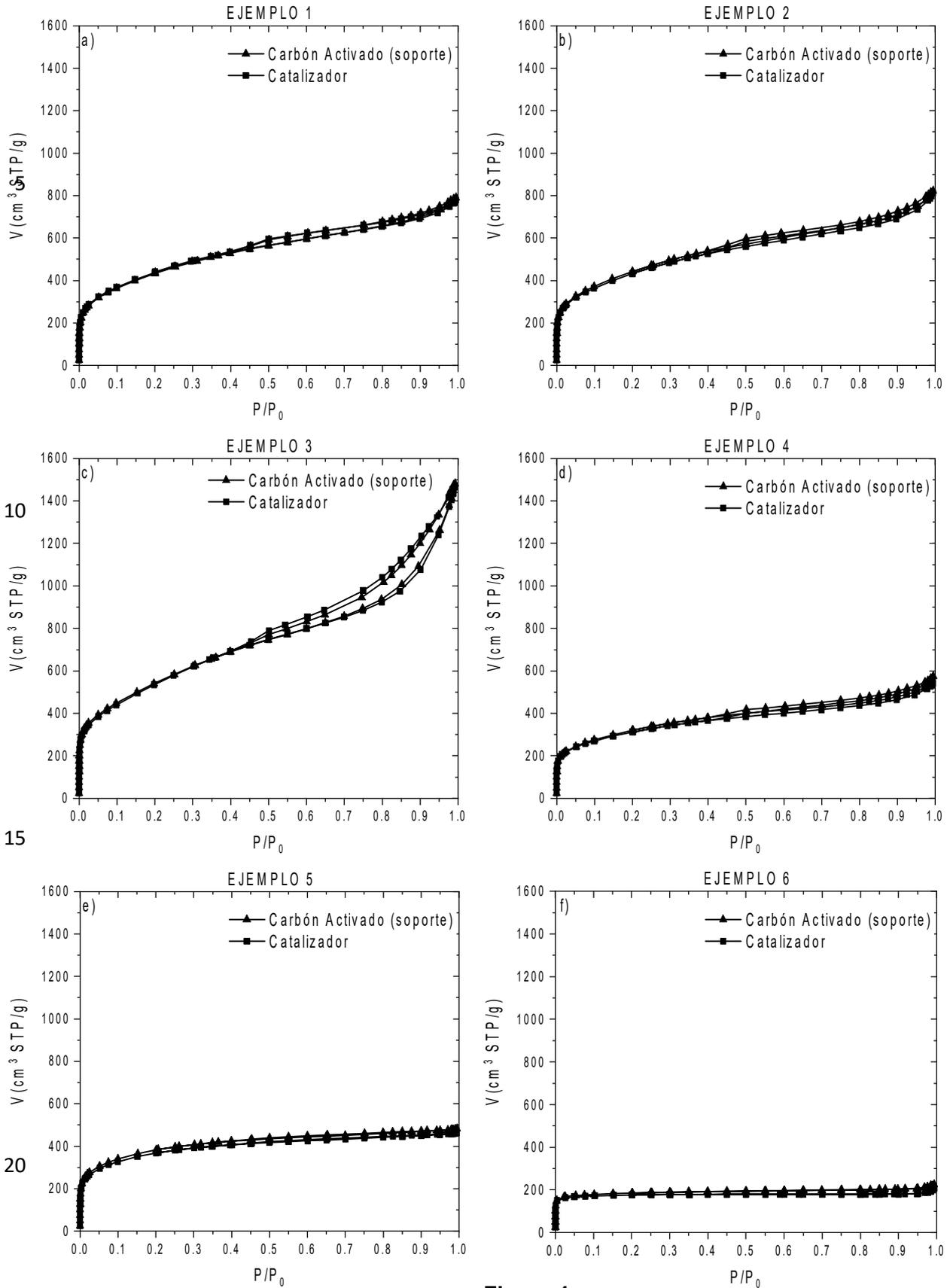


Figura 1

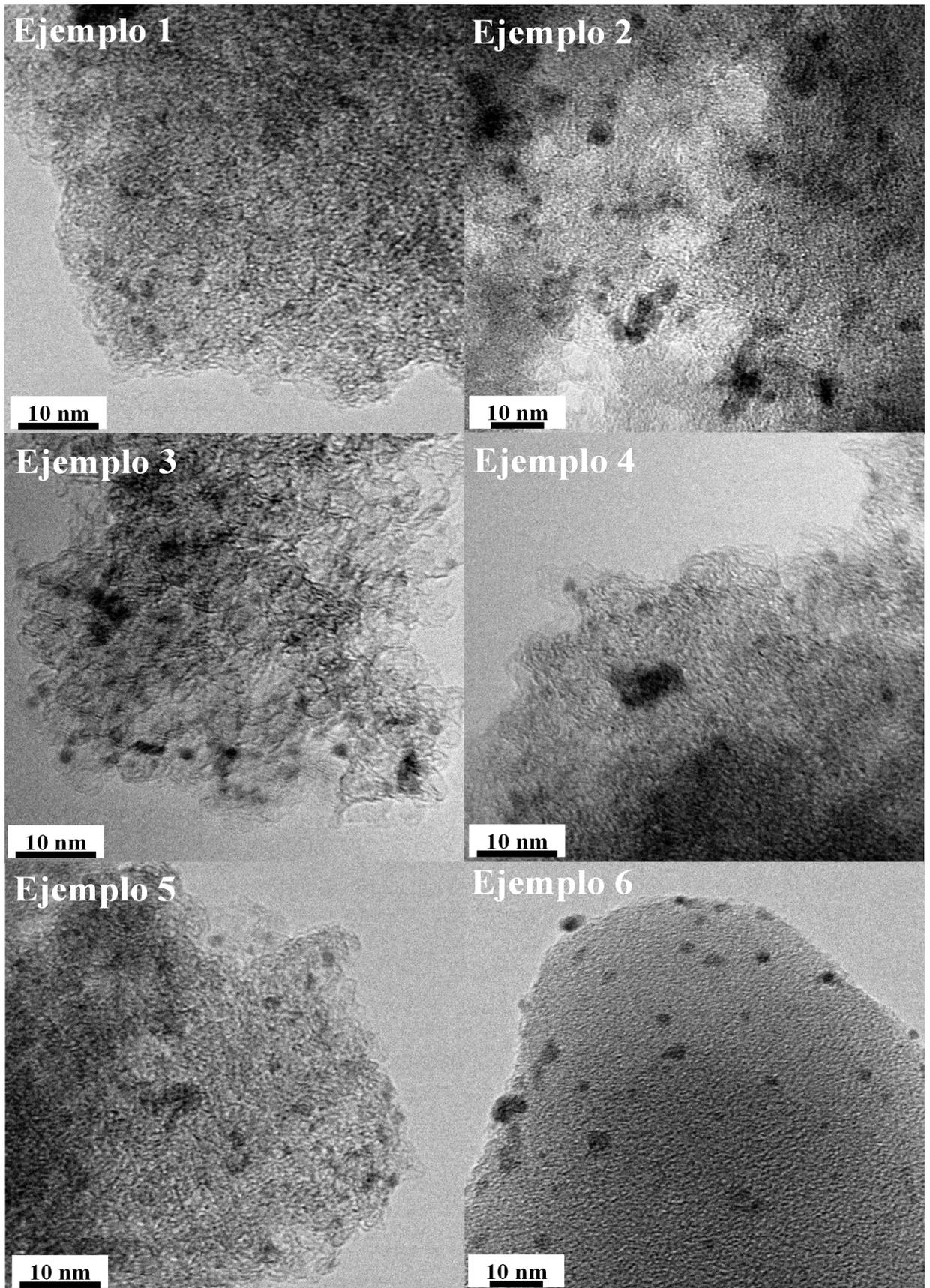


Figura 2

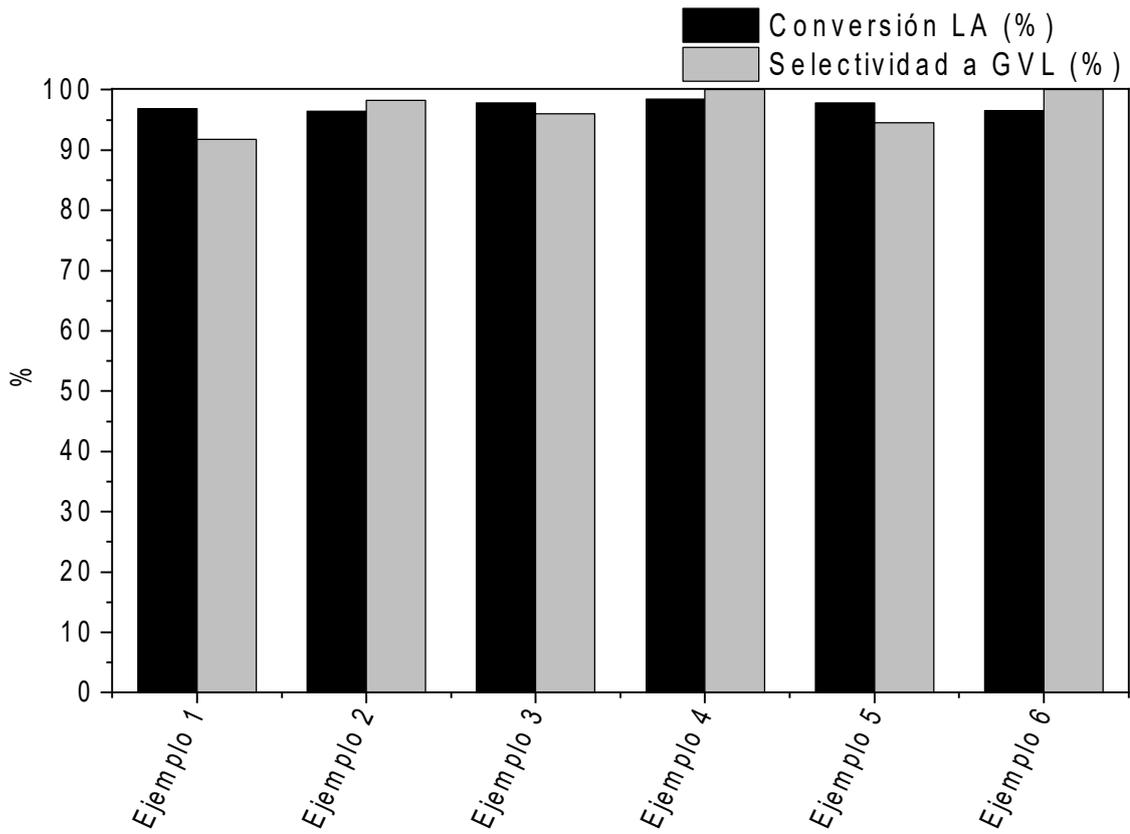


Figura 3

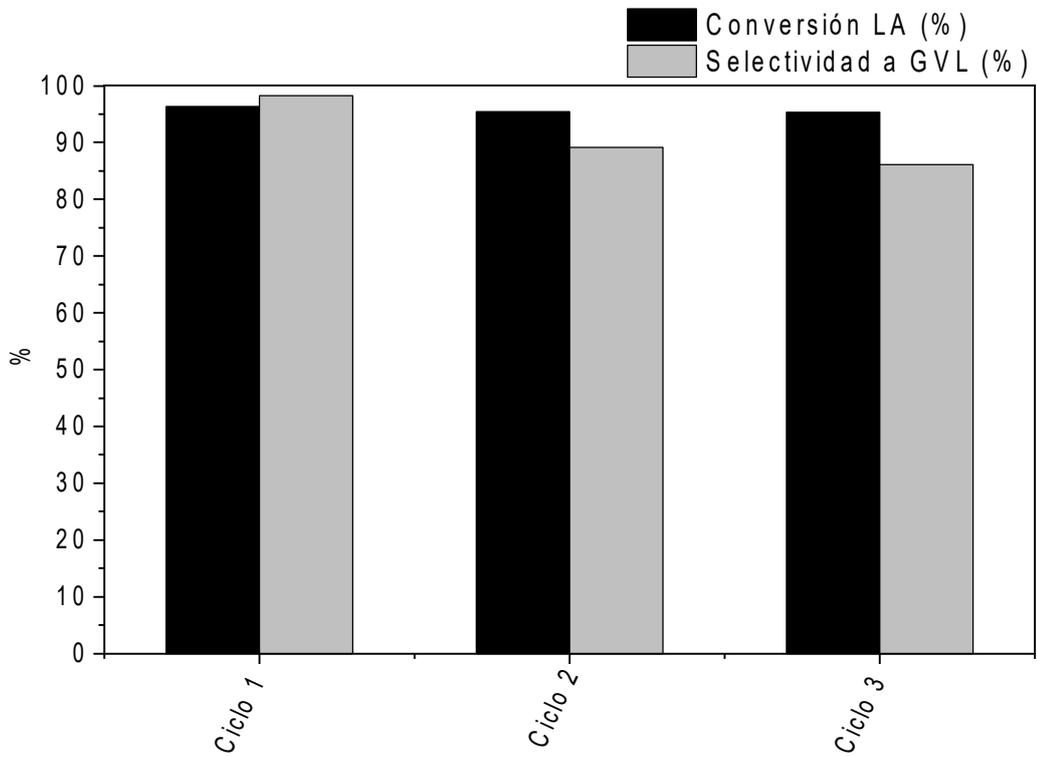


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202331075

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2023

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	RUIZ-BERNAL, Z. et al. Ru catalysts supported on commercial and biomass-derived activated carbons for the transformation of levulinic acid into $\gamma$ -valerolactone under mild conditions. Catalysts, 28/04/2021, Vol. 11, Nº 5, Páginas 559. 3.1 Materials, 3.2 Catalysts Preparation.	1-21
X	RODRÍGUEZ, V I., et al. Ruthenium Catalysts Supported on Hydrothermally Treated Carbon from Rice Husk: The Effect of Reduction Temperature on the Hydrogenation Reaction of Levulinic Acid to $\gamma$ -Valerolactone. Processes, 8/05/2023, Vol. 11, Nº 5, Páginas 1421. 2.1 Catalyst preparation.	1-21
X	RUIZ-BERNAL, Z. Design and optimization of catalysts for biomass transformation to obtain value-added chemical products.15/09/2023. 4.2 Materials and methods, 5.2 Materials and methods.	1-21
A	QUESADA- PLATA, F. et al. Activated carbons prepared through $H_3PO_4$ - assisted hydrothermal carbonisation from biomass wastes: porous texture and electrochemical performance. ChemPlusChem, 2016, Vol. 81, Nº 12, Páginas 1349-1359. Results and discussion.	1-21
A	CHAPARRO-GARNICA, J. et al. Highly stable N-doped carbon-supported Pd-based catalysts prepared from biomass waste for $H_2$ production from formic acid. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 08/09/202, Vol. 8, Nº 39, Páginas 15030-15043. Preparation of Pd-based catalysts.	1-21

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
22.11.2024

Examinador  
M. González Rodríguez

Página  
1/3



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 202331075  
②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2023  
③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WANG, F. et al. Manipulating the interfacial species on carbon nanospheres supported nanoparticulate Ru to boost the electronic metal- support interaction for enhancing selective hydrogenation of levulinic acid. Applied Surface Science, 01/03/2022, Vol. 588, Páginas 152913. 2.1. Preparation.	1-21
A	CN 108114716 A (DALIAN INST CHEM & PHYSICS CAS) 05/06/2018, 1. Preparation of catalyst	1-21

Categoría de los documentos citados

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
22.11.2024

Examinador  
M. González Rodríguez

Página  
2/3

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J23/46** (2006.01)

**C01B32/324** (2017.01)

**C07D307/33** (2006.01)

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

B01J, C01B, C07D

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXPUS, TXPWO, NPL, INSPEC, COMPENDEX, MEDLINE, XPESP, GOOGLE, GOOGLE PATENTS, GOOGLE SCHOLAR.