



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 371 839**

② Número de solicitud: 201030928

⑤ Int. Cl.:

**C10G 3/00** (2006.01)

**C07C 1/20** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **16.06.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**10.01.2012**

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**  
**Universidad Politécnica de Valencia** (Titular al 50 %)

⑦ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**  
**Renz, Michael y**  
**Torre Alfaro, Olalla de la**

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Proceso de conversión de biomasa en combustible líquido.**

⑦ Resumen:

Proceso de conversión de biomasa en combustible líquido.

La presente invención describe un procedimiento para la producción de combustible líquido, con un contenido alto en alcanos y bajo en compuestos oxigenados que comprende al menos:

- un primer paso de tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador y agua en condiciones de reacción para formar una mezcla de productos con al menos diez átomos de carbono,
- un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica del producto o de la mezcla obtenido en el paso 1, utilizando catalizadores de hidrogenación y de deshidratación adecuados.

ES 2 371 839 A1

**DESCRIPCIÓN**

Proceso de conversión de biomasa en combustible líquido.

**5 Campo de la invención**

Esta invención pertenece al campo de la conversión de biomasa vegetal en combustibles para transporte.

**10 Estado del arte anterior a la invención**

Biocarburantes o biocombustibles son combustibles de origen vegetal, que tienen características parecidas a las de combustibles fósiles, lo que permite su utilización en motores apenas modificados. Estos combustibles tienen varias ventajas medio-ambientales. En el caso de que el biocombustible sea de origen vegetal, el balance de dióxido de carbono en su combustión es teóricamente neutro ya que se puede considerar que esa misma cantidad de dióxido de carbono que se produce en dicha combustión, se ha consumido previamente del dióxido de carbono de la atmósfera a través de los ciclos de fotosíntesis (en un periodo de años). Además, los biocarburantes no contienen o contienen en bajas cantidades compuestos de nitrógeno y azufre. Así pues, en su combustión no se producirán, o si se producen deberían ser en menores cantidades que en el caso de combustibles fósiles, óxidos de nitrógeno y de azufre que causan irritaciones y daños en el aparato respiratorio y que son el origen de la formación de ozono troposférico y del smog. Es conocido que estos óxidos fomentan la formación de la lluvia ácida siendo los óxidos de azufre los principales causantes de la misma.

La primera generación de biocarburantes se centró principalmente en el biodiesel (junto con el bioetanol). Hoy en día, con el nombre biodiesel (o FAMES) se denomina a los esteres metílicos y etílicos de los ácidos grasos. El biodiesel se obtiene por transesterificación de aceites vegetales con metanol o etanol. Este biocombustible tiene algunas desventajas que limitan su uso en los motores actuales a cantidades del orden del 6%. Otro inconveniente del biodiesel es que un almacenamiento inadecuado o alargado puede favorecer su descomposición y liberar ácidos grasos. Estos ácidos no son completamente solubles en la mezcla y la formación de sólidos puede causar problemas en conductos y filtros, además de las posibles corrosiones causadas por sus propiedades ácidas. Sin embargo, la razón principal por la cual el biodiesel no puede sustituir en la actualidad al diesel convencional está relacionado con el hecho de que el aceite vegetal se obtiene principalmente de plantas de cultivo lo que hace que compita por superficie cultivable. Esto quiere decir que al final la producción del biodiesel compite con la producción de alimentos, llegando a aumentar considerablemente el precio de algunos alimentos básicos.

Para evitar la competencia con la producción de alimentos se ha desarrollado una segunda generación de biocombustibles, que debe evitar plantas, semillas, tubérculos, etc. que tengan uso directo como alimento y, en general, cualquier biomasa vegetal que requiere superficie cultivable. Sobre estas bases se pretende desarrollar biocombustibles de segunda generación a partir de celulosa o hemicelulosa que puede provenir de madera (virutas o serrín) pero también de cualquier tipo de residuo de biomasa vegetal.

Recientemente se han sugerido posibles soluciones al problema de la producción de biocarburantes de segunda generación. En el proceso descrito por J. A. Dumesic y col. (*Science* **2005**, *308*, 1446-1450; PTC Int. Appl. WO2008151178, **2008**; US Patent 20090124839, **2007**) se lleva a cabo la condensación aldólica de 5-hidroximetilfurfural (HMF; o de furfural) para conseguir moléculas con 9, 12 ó 15 átomos de carbono (ver esquema 1) que en pasos posteriores se pueden hidrogenar a sus correspondientes alcanos. Esta tecnología presenta varios inconvenientes. Por ejemplo el hecho de que la condensación aldólica necesita una segunda materia prima ya que una condensación aldólica del HMF o del furfural consigo mismo no es posible, por lo que es necesario realizar una condensación aldólica cruzada. Con este fin, Dumesic y colaboradores emplean acetona como conector de dos moléculas furánicas. Sin embargo, una condensación aldólica cruzada implica, por su naturaleza, una selectividad más baja, ya que la acetona puede condensar consigo misma.

55

60

65

# ES 2 371 839 A1

## Esquema 1

(adaptado de *Science* **2005**, 308, 1446-1450).

5

10

15

20

25

30

35

40

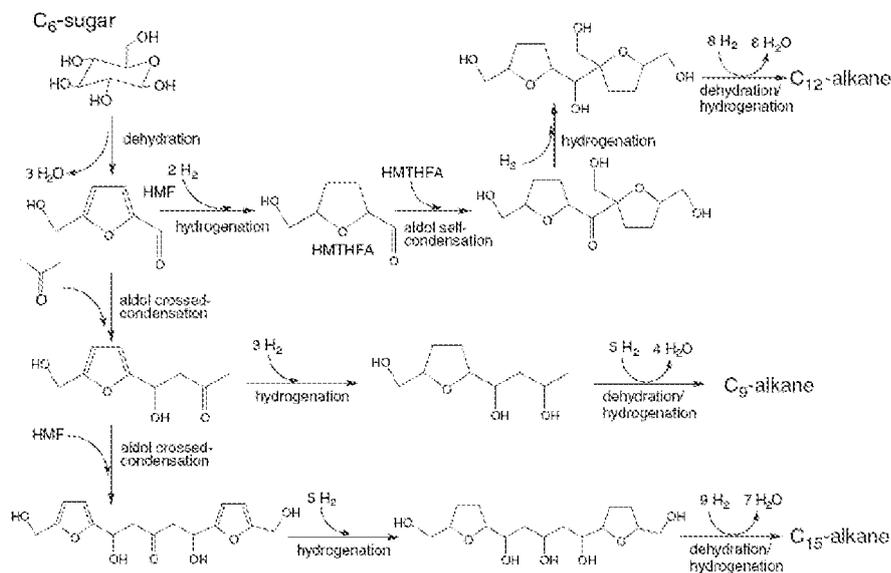
45

50

55

60

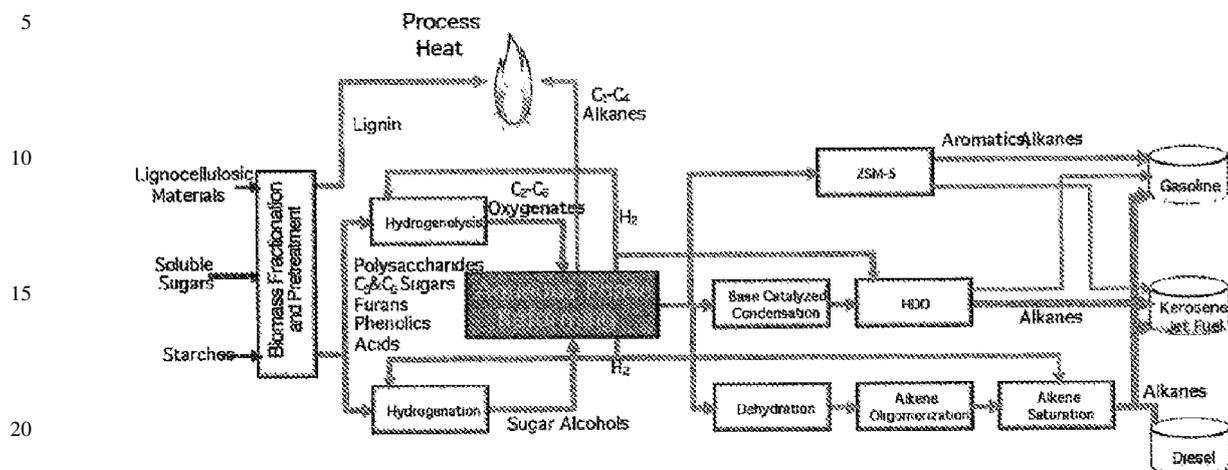
65



Esto tiene como consecuencia que si se emplean relaciones estequiométricas, lo que quiere decir 2 moles de furfural y 1 mol de acetona (ya que la acetona puede reaccionar por ambos extremos), se obtendría entre un 16 y un 37% de componentes con solamente 5 átomos de carbono que tiene un interés muy limitado como componentes para la gasolina (*Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 66, 111-118). En otras condiciones aparece un segundo producto con 8 átomos de carbono que suele ser un tercio de la mezcla. Este producto de condensación se hidrogena a n-octano que tampoco tiene una aplicación interesante, ni en gasolina por ser de cadena lineal, ni en diesel por el bajo peso molecular. Para aumentar la selectividad a un 85% con un rendimiento de 71% se tiene que llevar a cabo la condensación en una fase acuosa, y la hidrogenación en hexadecano como disolvente a 120°C lo que supone un encarecimiento de proceso (*Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 66, 111-118). Los propios autores se dieron cuenta de las desventajas causadas por la selectividad y propusieron como alternativa la hidrogenación del anillo furánico a tetrahydrofurano ya que estos derivados son capaces de efectuar una condensación aldólica consigo mismo lo que garantizaría una alta selectividad. Sin embargo, la hidrogenación quimioselectiva de, por ejemplo, furfural a tetrahydrofurfural en un paso es aun un reto y actualmente se lleva a cabo en varias etapas. En cualquier caso, si se acepta un proceso multietapa, se pueden conseguir moléculas con un total de 10 átomos de carbono (*Science* **2005**, 308, 1446-1450) igual que por la formación de furoin.

Una solución alternativa para la producción de biocarburantes de segunda generación se describe en R. D. Cortright, WO2008109877, **2007**; *Int. Sugar J.* **2008**, 110, 672-679, produciendo en un primer paso mezclas de compuestos con 4 átomos de carbono o más a partir de compuestos oxigenados en una solución acuosa en presencia de un catalizador de desoxigenación y uno de condensación (Aqueous Phase Reforming). Con el fin de obtener altos niveles de alcanos los inventores utilizan catalizadores básicos para condensar cetonas y aldehídos como en el caso de Dumesic o la oligomerización de alquenos. Sin embargo la manera que tienen de combinar moléculas con bajo número de carbonos no es suficiente para dar moléculas con un número de átomos de carbono suficientemente alto para ser utilizadas como Diesel. Así, el contenido en los productos crudos de moléculas con diez átomos de carbono o más está por debajo del 50%. El esquema 2 ilustra el proceso de Cortright.

Esquema 1

(adaptado de *Int. Sugar J.* **2008**, 110, 672-679).

Otra contribución interesante de Dumesic (*Science* **2010**, 327, 1110-1114) propone la conversión de gama-valerolactona en buteno, agua y dióxido de carbono en un primer paso. En un segundo paso el buteno es oligomerizado. El sustrato empleado, la gama-valerolactona, había sido identificada recientemente como molécula de plataforma que se puede obtener por hidrogenación de ácido levulínico, que es a su vez molécula de plataforma producido a partir de residuos agrícolas. Con su nuevo proceso Dumesic consigue convertir la lactona en una mezcla de alquenos de ocho o más átomos de carbono con un rendimiento por encima del 75%. Sin embargo, las moléculas con solamente ocho átomos de carbono no son aptas para la fracción diesel y por esto el rendimiento a diesel se reduce en un veinte por ciento.

En otros intentos de convertir biomasa en carburantes se obtienen productos oxigenados. Estos no cumplen el requisito exigido para los biocombustibles de segunda generación para que puedan usarse en los motores actualmente en uso y podrían, quizás, utilizarse como aditivos que solamente se pueden añadir al combustible en concentraciones limitadas. Ejemplos de estos pueden ser 2,5-dimetilfurano (*Nature*, **2007**, 447, 982-986), o éteres o ésteres de 5-hidroximetilfurfural (PCT Int. Appl. WO2009030510, **2007**).

Dumesic (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7164-7183), además de los procesos explicados anteriormente, describe otros procesos tales como la deshidratación e hidrogenación de sorbitol o xilitol a alcanos lineales ligeros. Sin embargo, este último proceso no se puede considerar como una alternativa para producir hidrocarburos que aumente el número de átomos de carbono a más de los cinco o seis iniciales (véase también *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549-1551).

En la presente invención se presenta un procedimiento para transformar productos derivados de la biomasa en diesel de buena calidad.

### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un combustible con un contenido alto en alcanos y bajo en compuestos oxigenados que comprende al menos:

- un primer paso de tratamiento de 2-metilfurano (denominado comúnmente Sylvan) con un catalizador y agua en condiciones de reacción para formar una mezcla de productos con al menos diez átomos de carbono, preferentemente con al menos 15 átomos de carbono.
- un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica de la mezcla obtenida en el primer paso, utilizando preferentemente catalizadores de hidrogenación y de deshidratación adecuados.

Según la presente invención, en el primer paso se construyen moléculas con al menos 10 átomos de carbono, preferentemente con 15 o más átomos de carbono, que pueden estar conectados con al menos otros dos átomos de carbono con la excepción de los que constituyen el final de la molécula que son grupos metilos. Esta mezcla obtenida en el primer paso es preferentemente una mezcla de hidrocarburos oxigenados. Para construir estas moléculas se parte de una materia prima que proviene de monómeros de hidratos de carbono, lo que quiere decir a partir de biomasa. La gran ventaja de este tipo de moléculas construidas es que se pueden hidrogenar y deshidratar en un paso a alcanos, a alcanos ramificados o a alcanos cíclicos. Por el número de átomos de carbono que contienen estos productos (hidrogenados y deshidratados) su punto de ebullición está en el rango de los puntos de ebullición del diesel.

## ES 2 371 839 A1

Cabe destacar que si se intenta convertir furfural o furfural alcohol en condiciones ácidas no se puede conseguir un producto aprovechable para carburantes ya que ambas moléculas en condiciones de reacción tienden a polimerizar formando productos de alto peso molecular (ver por ejemplo *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, *13*, 517-523). Para evitar estas polimerizaciones empleando biomasa en condiciones de alquilación/hidroalquilación, en la presente invención se emplea el 2-metilfurano.

El compuesto de partida 2-metilfurano o "Sylvan" se puede obtener, por ejemplo, como sub-producto en la producción de furfural alcohol hidrogenando furfural en fase vapor a 135°C empleando un catalizador de cromita de cobre (K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Elsevier, Amsterdam, **2000**, p. 229). También se puede obtener 2-metilfurano con el mismo catalizador aumentando la temperatura de reacción a 250°C y aumentando la relación hidrógeno a furfural a 6 : 1. En estas condiciones se puede obtener hasta un 92.5% de rendimiento de 2-metilfurano (L. E. Schniepp, H. H. Geller, R. W. von Korff, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 672-674).

Esta síntesis directa de 2-metilfurano a partir de pentosas (o furfural) convierte esta molécula en una materia prima adecuada para la elaboración de biocombustibles de segunda generación tal y como se describe en la presente invención.

En el primer paso de la presente invención se mezcla el 2-metilfurano con un catalizador y agua obteniéndose una mezcla de productos con al menos 10 átomos de carbono, preferentemente al menos 15 átomos de carbono. De manera preferente esta mezcla es una mezcla de hidrocarburos oxigenados.

Según una realización particular, la mezcla de productos obtenidos comprende, al menos, un oligómero del 2-metilfurano. De manera preferente este oligómero está presente en la mezcla en al menos un 20% en peso.

El segundo paso del procedimiento de la presente invención, trata de una hidrogenación/deshidratación de la mezcla obtenida tras el tratamiento de 2-metilfurano (paso 1) para dar hidrocarburos que pueden contener una o varias ramificaciones.

Según otra realización particular de la presente invención, el oligómero obtenido en el paso 1 es un trímero del 2-metilfurano.

Según una realización particular de la presente invención, el oligómero obtenido en el primer paso se puede convertir, en las condiciones de reacción, en otros productos que son aptos para ser empleados en el segundo paso. De manera preferente estos productos se pueden formar, por ejemplo, por adición de agua o por arilación con una o más moléculas de 2-metilfurano o por una combinación de ambos.

Según una realización preferente, el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido.

Además de manera preferente el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido mineral y más preferentemente en presencia de ácido sulfúrico. Es importante destacar que el uso de ácido sulfúrico como catalizador conlleva una gran ventaja económica ya que se trata de un ácido muy accesible y barato.

Según otra realización preferente de la presente invención el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido insoluble en el medio.

Según otra realización particular de la presente invención el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de una resina ácida, por ejemplo con grupos sulfónicos.

Según una realización preferente, el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 200°C, más preferentemente entre 0°C y 100°C, mientras que la hidrogenación/deshidratación del paso 2 se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre 180°C y 450°C, más preferentemente entre 220°C y 400°C.

Además de manera preferente la hidrogenación del paso 2 se lleva a cabo a una presión de hidrógeno entre 0.1 bar y 60 bar, preferentemente entre 3 bar y 50 bar.

En la presente invención, el catalizador de hidrogenación utilizado en el paso 2 puede contener de manera preferente una función metálica y una función deshidratante. De manera preferente el catalizador del segundo paso comprende al menos uno de los elementos seleccionados entre Re, Pd, Ru, Pt, Rh, Ni, o Cu que se soportan preferentemente sobre un soporte seleccionado entre carbón activo y óxidos inorgánicos. Según una realización particular, los óxidos inorgánicos poseen acidez Lewis y/o Brønsted y están seleccionados preferentemente entre alumina, zirconia, titanía, sílice, y combinaciones de los mismo.

Las ventajas principales del procedimiento según la presente invención son: la accesibilidad de la materia prima a gran escala industrial por hidrogenación de furfural, la alta selectividad del proceso de oligomerización de 2-metilfurano (Sylvan) en el primer paso, la alta selectividad del proceso de hidredesoxigenación en el segundo paso y la eficacia química y energética del proceso global. Es importante destacar que no es necesario ningún paso extra de purificación de la mezcla de productos obtenidos en el primer paso, evitando así un gasto energético extra con el consiguiente ahorro económico y en tiempo. De manera global se transforma biomasa celulósica en un diesel en el

## ES 2 371 839 A1

que el producto mayoritario es, de manera preferente, una mezcla de hidrocarburos con suficientes átomos de carbono para que se pueda añadir al diesel actualmente vendido en las estaciones de servicio.

5 Otra ventaja adicional del presente procedimiento desde el punto de vista económico y ecológico es que no se necesita ningún disolvente para su realización. Además, el único subproducto que se forma en la hidrogenación/deshidratación es agua.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### 15 Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

#### 20 Ejemplo 1

##### *Preparación de un catalizador A de hidrogenación/deshidratación*

25 Se impregna partículas de carbón activo de Norit de 0.425 a 0.850 mm con una solución de ácido hexacloruro de platino hexahidratado en agua desionizada a volumen de poro para obtener un catalizador con una concentración de platino al tres por cien en peso. Se seca el material a 60°C durante 12 h en una estufa.

#### 30 Ejemplo 2

##### *Reactor para una reacción de hidrogenación/deshidratación*

35 En un tubo de acero inoxidable de un diámetro interno de 1.11 cm y de una longitud de 18 cm se coloca en el siguiente orden: 1.0 g de carburo de silicio, como lecho catalítico 6.50 g de catalizador A y después 1.0 g de carburo de silicio.

#### Ejemplo 3

##### 40 *Síntesis de un trímero de 2-metilfurano (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)*

En un matraz de tres bocas de un litro, equipado con agitador mecánico y refrigerante, se agitó y se calentó a 60°C una mezcla de 328 g de 2-metilfurano, 78.7 g de ácido sulfúrico (98%) y 249 g de agua durante 16 horas.

45 Se separaron las fases, la fase orgánica fue destilada en vacío (140°C/2.9 Torr) y se obtuvo un compuesto con una masa de 246, que coincide con la fórmula de C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, con un rendimiento de un 76%.

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 208.3, 153.2, 151.0, 106.7, 106.0, 41.3, 38.1, 30.0, 26.9, 13.6.

#### 50 Ejemplo 4

##### *Síntesis de una mezcla de productos*

55 En un matraz de tres bocas de un litro, equipado con agitador mecánico y refrigerante, se agitó y se calentó a 60°C una mezcla de 328 g de 2-metilfurano, 78.7 g de ácido sulfúrico (98%) y 249 g de agua durante 16 horas. Se separaron las fases, se filtró la fase orgánica y se obtuvo un 93% en peso de la fase orgánica.

#### 60 Ejemplo 5

##### *Hidrogenación/deshidratación de un trímero de 2-metilfurano (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)*

65 Se pasaron 238 g del compuesto orgánico preparado en el ejemplo 3 por el reactor preparado en ejemplo 2 a una presión de 50 bar de hidrógeno y a una temperatura de reacción de 350°C con una velocidad de 0.15 mL/min. Se obtuvo un 93% en peso de un producto líquido que consistió en fase acuosa (19.3% en peso) y fase orgánica (81.7% en peso). La fase orgánica se analizó por cromatografía de gases en dos dimensiones (Agilent 7890A equipado con modulador de flujo y dos columnas, primera columna HP-5, 30 m, 0.25 mm diámetro interior, 0.5 μm de película; segunda columna

## ES 2 371 839 A1

Innowax, 5 m, 0.25 mm diámetro interior, 0.15  $\mu\text{m}$  de película; tiempo de acumulación del modulador 1.0 s, tiempo de purga del tubo de acumulación del modulador 0.12 s, flujo de hidrógeno en la primera columna 1.26 mL/min, en la segunda columna 24 mL/min). El cromatograma obtenido se trató con el programa GC image de la empresa estadounidense Zoex Corporation y se detectó un 90% de hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre 5  
nueve y quince, que pueden servir como diesel.

### Ejemplo 6

#### 10 *Hidrogenación/deshidratación de una mezcla de productos*

Se pasaron 146 g de la fase orgánica preparado en el ejemplo 4 por el reactor preparado en ejemplo 2 a una presión de 50 bar de hidrógeno y a una temperatura de reacción de 350°C con una velocidad de 0.12 mL/min. Se obtuvo un 92% en peso de un producto líquido que consistió en fase acuosa (21% en peso) y fase orgánica (79% en peso). La 15 fase orgánica se analizó por cromatografía de gases en dos dimensiones (condiciones como descrito en el ejemplo 5). El cromatograma obtenido se trató con el programa GC image de la empresa estadounidense Zoex Corporation y se detectó un 88% de hidrocarburos con un número de átomos de carbono de nueve o más, que pueden servir como diesel.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 371 839 A1

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un combustible **caracterizado** por que comprende al menos:

5 a) Un primer paso de tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador y agua en condiciones de reacción para formar una mezcla de productos con al menos diez átomos de carbono.

b) Un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica de la mezcla de productos obtenida en a).

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el primer paso se forma una mezcla de hidrocarburos oxigenados.

15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el primer paso la mezcla de productos comprende, al menos, un oligómero del 2-metilfurano.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el oligómero obtenido está en un porcentaje de al menos 20% en peso.

20 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los productos del primer paso contienen al menos 15 átomos de carbono.

25 6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado** porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de un ácido mineral.

30 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico.

9. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el paso 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido insoluble.

35 10. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el paso 1 se lleva a cabo en presencia de una resina ácida.

40 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción del primer paso se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 200°C y preferentemente entre 0°C y 100°C.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la hidrogenación/deshidratación del segundo paso se lleva a cabo a una temperatura entre 180°C y 450°C y preferentemente entre 220°C y 400°C.

45 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la hidrogenación del segundo paso se lleva a cabo a una presión de hidrógeno entre 0.1 bar y 60 bar, y preferentemente entre 3 bar y 50 bar.

14. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador del segundo paso comprende al menos una función metálica y una función deshidratante.

50 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el catalizador del segundo paso comprende al menos uno de los elementos seleccionado entre Re, Pd, Ru, Pt, Rh, Ni, o Cu soportado.

55 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el soporte está seleccionado entre carbón activo, un óxido inorgánico y combinaciones de los mismos.

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el soporte es un óxido inorgánico seleccionado entre alúmina, zirconia, titania, sílice y combinaciones de ellas.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201030928

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 16.06.2010

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **C10G3/00** (2006.01)  
**C07C1/20** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHHEDA, J. N. & DUMESIC, J. A. "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass derived carbohydrates". Catalysis Today, 2007, Vol. 123, páginas 59-70. Ver página 59, Resumen; página 62, columna 1, párrafo 2, columna 2, párrafo1, Figura 2.	1-17
A	BLOMMEL, P.G. et al. "Catalytic conversion of sugar onto conventional gasoline, diesel jet fuel and other hydrocarbons" International Sugar Journal, 2008, Vol. 110, páginas 672-679. Ver página 72, Resumen; página 674 y 675.	1-17
A	IOVEL, I. G. et al. "Hydroxymethylation and alkylation of compounds of the furan, thiophene and pyrrole series in the presence of H <sup>+</sup> cations (review)". Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1998, Vol. 34, No. 1, páginas 1-12. Ver página 2, Tabla 1.	1-17
A	ZHENG, H. et al. "Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran". Journal of Molecular Catalysis A: chemical, 2006, Vol. 246, páginas18-23. Ver páginas 18 y 19, Resumen, Introducción, Figura 1.	1-17

#### 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  
06.10.2011

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/4

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

C10G, C07C

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, XPESP, NPL, HCAPLUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.10.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CHHEDA, J. N. & DUMESIC, J. A. "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates". <i>Catalysis Today</i> , 2007, Vol. 123, páginas 59-70.	07.01.2007
D02	BLOMMEL, P.G. et al. "Catalytic conversión of sugar onto conventional gasoline, diesel jet fuel and other hydrocarbons" <i>International Sugar Journal</i> , 2008, Vol. 110, páginas 672-679.	2008
D03	IOVEL, I. G. et al. "Hydroxymethylation and alkylation of compounds of the furan, thiophene and pyrrole series in the presence of H <sup>+</sup> cations (review)". <i>Chemistry of Heterocyclic Compounds</i> , 1998, Vol. 34, No. 1, páginas 1-12.	1998
D04	ZHENG, H. et al. "Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenationof furfural to 2-methylfuran". <i>Journal of Molecular Catalysis A: chemical</i> , 2006, Vol. 246, páginas18-23.	18.11.2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a un procedimiento para la producción de un combustible que comprende el tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador y agua para formar productos de al menos 10 átomos de carbono y posterior hidrogenación y deshidratación catalítica de dichos productos.

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de combustibles a partir de carbohidratos en el que intervienen derivados furánicos. El procedimiento comprende una condensación aldólica cruzada de derivados de furfural, obtenidos por deshidratación de carbohidratos, con acetona y posterior condensación con el mismo derivado del furfural, obteniéndose así un cetona-difurano que por posterior hidrogenación-deshidratación conduce a C15-alcanos. La condensación aldólica se lleva a cabo en disolventes próticos, tales como agua o agua-metanol y en presencia de un catalizador básico, utilizándose bien óxidos mixtos de Mg-Al ó MgO-ZrO<sub>2</sub> a bajas temperaturas. La etapa de hidrogenación-deshidratación se realiza en presencia de un catalizador bifuncional que contienen un ácido y un metal (Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (página 59, Resumen; página 62, columna 1, párrafo 2, columna 2, párrafo 1, Figura 2).

El documento D02 divulga un procedimiento para la producción de combustibles líquidos a partir de mezclas de distintos compuestos oxigenados obtenidos a partir de azúcares, entre los que se encuentran furanos. Dichos compuestos se someten a un proceso de hidrogenación, a un proceso de APR (Aqueous-Phase-Reforming) y a una etapa de condensación de los productos con bajo contenido en oxígeno obtenidos en la etapa anterior. El proceso de condensación puede realizarse en condiciones ácidas en presencia del catalizador ZSM-5. Para elevar el número de C los compuestos pueden someterse posteriormente a condensación en presencia de un catalizador sólido básico (página 672, Resumen; página 674 y 675).

El documento D03 divulga un procedimiento de alquilación de 2-metilfurano mediante reacción del 2-metilfurano con formaldehído y ácido fosfórico o clorhídrico como catalizador, obteniéndose bis(5-metil-2-furil)metano (página 2, Tabla 1).

El documento D04 divulga la hidrogenación de 2-metilfurano en presencia de Cu/Zn/Al/Ca/Na como catalizador, obteniéndose 2-pentanona y 2-pentanol (alcanos de 5 átomos de C). El 2-metilfurano es un intermedio importante en distintos procesos industriales.

Ninguno de los documentos anteriores, considerados los más cercanos en el estado de la técnica, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un procedimiento para la producción de un combustible que comprenda el tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador y agua para formar productos de al menos 10 átomos de carbono.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-17 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).