(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 557 393**

(21) Número de solicitud: 201430950

(51) Int. CI.:

C07D 307/38 (2006.01)
C07B 37/04 (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A2

(22) Fecha de presentación:

23.06.2014

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

25.01.2016

(71) Solicitantes:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (50.0%)

(72) Inventor/es:

CORMA CANÓS, Avelino;
IBORRA CHORNET, Sara;
CLIMENT OLMEDO, Maria José y
ARIAS CARRASCAL, Karen Sulay

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

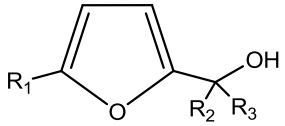
(54) Título: **PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA Y NAFTA PESADA**

(57) Resumen:

Produccion de combustibles a partir de biomasa y nafta pesada.

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

- Un primer paso de alquilación de un alquilbenceno, preferentemente mono, di, tri, o tetrasustituido con, al menos, un alcohol furánico con fórmula 1 en presencia de, al menos, un catalizador ácido heterogéneo



1

Donde R_1 es H, hidroximetil, formil, acetil o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_2 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_3 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

- Un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica del compuesto obtenido en el primer paso, a), en presencia de hidrógeno, utilizando catalizadores de hidrogenación y deshidratación adecuados.

ES 2 557 393 A2

PRODUCCION DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA Y NAFTA PESADA

DESCRIPCION

Campo de la invención

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

Antecedentes de la Invención

Los biocarburantes o biocombustibles son combustibles provenientes de la biomasa (principalmente vegetal), con características parecidas a las de combustibles fósiles. Ello permite su utilización en motores apenas modificados con importantes ventajas medio-ambientales. En el caso de que el biocombustibles sea de origen vegetal, el balance de dióxido de carbono en su combustión es 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 compuestos de nitrógeno ni de azufre. Por ello, en su combustión no se producen los óxidos de estos elementos, principales responsables del smog fotoquímico y la lluvia ácida.

El biodiesel (o FAMEs), constituido por ésteres metílicos y etílicos de los ácidos grasos (junto con el bioetanol) supuso la primera generación de biocarburantes para el transporte. Sin embargo el biodiesel tiene algunas desventajas, como por ejemplo la necesidad de adaptación de los motores diesel para poder usar 100% biodiesel como carburante. En el presente ya se puede realizar técnicamente estas adaptaciones pero para evitar el gasto económico que supondría un cambio completo, se añade solamente biodiesel hasta un 5% al diesel convencional. Otro inconveniente del biodiesel es que un almacenamiento inadecuado puede favorecer su descomposición y liberar ácidos grasos que pueden 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 al diesel convencional en un futuro es el origen del primero. 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 han desarrollado los biocombustibles denominados de segunda generación, que debe evitar la utilización de cualquier biomasa vegetal que requiera 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 descrito posibles soluciones al problema de la producción de biocarburantes de segunda generación. Por ejemplo 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 con acetona (como conector de dos moléculas furánicas) para conseguir moléculas con 9, 12 ó 15 átomos de carbono que en pasos posteriores se pueden hidrogenar a sus correspondientes alcanos. Sin embargo, una condensación aldólica cruzada implica, por su naturaleza, una selectividad baja, ya que la acetona se puede condensar consigo misma. Para aumentar la selectividad la condensación se lleva a cabo en una fase acuosa, y la hidrogenación en hexadecano como disolvente a 120 ºC lo que supone un encarecimiento de proceso (*Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *66*, 111–118).

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 conseguir moléculas con un número de átomos de carbono suficiente para ser utilizadas como diesel. Así, el contenido en los productos crudos de moléculas con diez átomos de carbono o mayor es menor del 50%.

Dumesic en *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164–7183, 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 un número mayor de los cinco o seis iniciales (véase también *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1549–1551).

Más recientemente, en la patente WO 2011/070210 A. Corma et al. describen un procedimiento para la producción de un combustible liquido de 11 carbonos y mas que consiste en un primer paso de alquilación de 2-metilfurano (Sylvan) con un alcohol furanico producido in situ mediante la hidroxialquilacion del 2-metilfurano con compuestos carbonílicos para dar compuestos de estructura 2-(furanilmetil)-5-metilfurano. Estos compuestos son hidrogenados/deshidratados catalíticamente en un segundo paso, para dar alcanos de estructura abierta que pueden contener una o más ramificaciones y que dependiendo del número de carbonos pueden ser utilizados como combustible diesel o queroseno de alta calidad. Los mismos autores presentan en la patente WO2011/157876 un procedimiento para la producción de un combustible liquido con un contenido alto en alcanos que comprende en un primer paso el tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador ácido y agua para formar una mezcla de productos con al menos diez átomos de carbono y un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica del producto o la mezcla obtenido en el primer paso, utilizando catalizadores de hidrogenación y deshidratación adecuados, dando lugar a alcanos de estructura abierta con una o más ramificaciones.

Otra estrategia para obtener moléculas precursoras de combustible diesel o keroseno a partir de compuestos furanicos derivados de biomasa tal como el 5-hidroximetilfurfural (HMF) es la alquilación de Friedel-Crafts de arenos con HMF. Por ejemplo Lovel et al. (Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 3913) describe la alquilación de o-xileno con HMF utilizando $FeCl_3$ como catalizador ácido de Lewis a 80 ^oC obteniendo un 37 % de una mezcla de xilenos sustituidos después de 24h de reacción. Mas recientemente, Zhou et al. (ChemSusChem, 2013, 6, 383) describe la alquilación de Friedel-Crafts de mesitileno con HMF utilizando nitrometano como disolvente. Cuando se utiliza $FeCl_3$ como catalizador se obtiene el mesitilfurfural en un rendimiento del 94 %, mientras que cuando se utiliza ácido p-toluensulfónico solo se obtiene un 76 %. Adicionalmente, los autores describen que se puede utilizar ácido fórmico que actúa como disolvente y catalizador para llevar a cabo un proceso en cascada partiendo de la fructosa que implica la deshidratación de fructosa en

HMF seguido de la alquilación de mesitileno, sin embargo los rendimientos a mesitilfurfural son modestos (20-70 %).

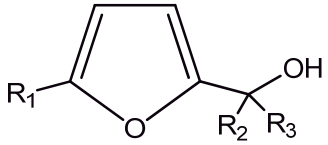
Sin embargo estos métodos tienen problemas importantes como es la utilización de disolventes volátiles y tóxicos como el nitrometano y el uso de catalizadores ácidos homogéneos que requieren de un paso de neutralización con la consiguiente generación de residuos y la imposibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador ácido. Por lo tanto es deseable el desarrollo de nuevos procesos catalíticos sostenibles, que impliquen la utilización de catalizadores heterogéneos, estables y reutilizables para llevar a cabo este tipo de alquilaciones en ausencia de disolventes.

En la presente invención se presenta un procedimiento para transformar productos derivados de la biomasa (alcoholes furánicos) en combinación con compuestos alquilbencénicos derivados de la nafta pesada en combustibles líquidos en el rango del queroseno y diesel de buena calidad. La invención implica la utilización por primera vez de aluminosilicatos micro y mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos altamente selectivos para llevar a cabo la alquilación de Friedel-Crafts de alcoholes furánicos con arenos, seguida de la hidrogenación catalítica del producto alquilado para obtener hidrocarburos saturados.

Descripción de la invención

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

- Un primer paso de alquilación de un alquilbenceno, preferentemente mono, di, tri, o tetrasustituido con, al menos, un alcohol furánico con fórmula 1 en presencia de, al menos, un catalizador ácido heterogéneo



1

Donde R_1 es H, hidroximetil, formil, acetil o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_2 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_3 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

- Un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica del compuesto obtenido en el primer paso, a), en presencia de hidrógeno, utilizando catalizadores de hidrogenación y deshidratación adecuados.

Según una realización preferente, el compuesto alquil benceno puede ser un benceno mono, di, tri, o tetrasustituido con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos.

Según el proceso de la presente invención, el compuesto alquilbenceno puede estar preferentemente seleccionado entre bencenos monosustituidos, cualquier regioisomero de bencenos disustituidos , trisustituidos, tetrasustituidos con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos y combinaciones de los mismos. Los alquilbencenos utilizados en el procedimiento son fácilmente asequibles, por ejemplo, a partir de la fracción de nafta pesada que se obtiene en el proceso de reformado.

Según una realización particular, el compuesto alquilbenceno puede ser un benceno mono sustituido seleccionado entre tolueno, etilbenceno, propilbenceno, isopropilbenceno y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular, el compuesto alquilbenceno puede ser cualquier regioisómero de bencenos disustituidos con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos seleccionado COMO POR EJEMPLO entre o-,m- y para-xilenos, o-, m- y p-etil, isopropil o p-n-propiltolueno y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular, el compuesto alquilbenceno puede ser cualquier regioisómero de bencenos trisustituido con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos seleccionado entre 1,2,3,-trimetilbenceno, 1,2,4,-trimetilbenceno, 1,2,-dimetil-3-etilbenceno, 1,4-dimetil-2-etilbenceno y combinaciones de los mismos.

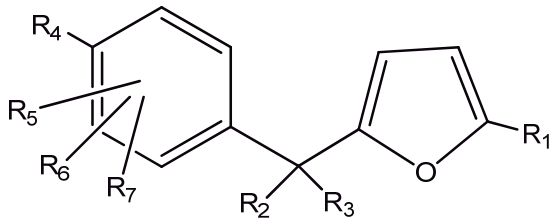
Según otra realización particular, el compuesto alquilbenceno puede ser cualquier regioisómero de bencenos tetrasustituidos con cadenas alcánicas lineales o ramificadas

entre 1 y 3 carbonos como, por ejemplo, el 1,2,4,5-tetrametilbenceno y combinaciones de los mismos.

Según la presente invención el alcohol furanico 1 está preferentemente seleccionado entre 5-hidroximetil furfural, furfuril alcohol, 5-metilfurfurilalcohol, 2,5-di(hidroximetil)furano, 5-acetil-2-fufuril alcohol, alfa-metil-2-furanmetanol, alfa,5-dimetil-2-funametanol, alfa, etil-5-metil-2-furanmetanol, 5-metil-alfa-propil-2-furanmetanol y combinaciones de los mismos.

Según la presente invención, la mezcla de alquilciclohexanos del producto se puede modificar variando los reactivos empleados. El primer paso del proceso consiste en la alquilación de un alquilbenceno con un derivado del furufuril alcohol (compuesto 1) consiguiéndose moléculas con al menos 12 átomos de carbono conectados.

De manera preferente, el producto obtenido en el paso 1 puede tener una estructura de bencilfurano, preferentemente 5-bencilfurano (2)



2

Donde R_1 es H, hidroximetil, formil, acetil o un resto alifático o aromático o heteroaromático.

R_2 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

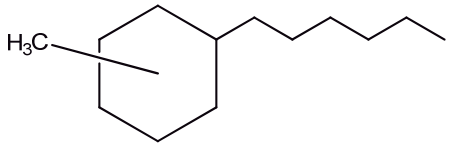
R_3 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

Donde el anillo de benceno del grupo bencilo puede estar mono, di, tri o tetrasustituio en cualquier posición con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos.

El segundo paso del procedimiento de la presente invención es la hidrogenación/deshidratación del producto (2) obtenido para dar alquilciclohexanos di, tri, tetra o pentasustituidos con cadenas alcánicas entre 1 y 10 atomos de carbono que pueden contener una o varias ramificaciones. Para conseguir un estrecho rango en el número de átomos de carbono del producto final, es importante que el proceso sea altamente selectivo

en ambos pasos, pero particularmente en el primer paso puesto que se pueden producir polialquilaciones sobre el anillo de benceno o bien la polimerización del hidroxialquilfurano.

Así por ejemplo la alquilación del tolueno con 5-hydroximetilfurfural da lugar a una molécula con trece átomos de carbono que tras su hidrogenación/ deshidratación da lugar a una mezcla de isómeros de alquil ciclohexano con estructura:



Los hidroxialquilfuranos pueden provenir de derivados furánicos obtenidos mediante la deshidratación de pentosas (por ejemplo el furfural) o hexosas (5-hydroximetilfurfural). Así por ejemplo se puede obtener furfuril alcohol por hidrogenación del furfural o 5-metil furfuril alcohol a partir de la hidrogenación del 5-metilfurfural que a su vez también se puede obtener de la biomasa mediante un proceso de hidrogenación. (Angew.Chem.Int.Ed., 2008, 47, 7924).

Según una realización preferente, la alquilación del primer paso se lleva a cabo utilizando, al menos, un catalizador ácido heterogéneo seleccionado entre aluminosilicato microporoso preferentemente seleccionados entre zeolita USY con relación Si/Al entre 2.5 y 27, zeolita Beta con relación Si/Al entre 12 y 50, zeolita ITQ-2 con relación Si/Al entre 12 y 50 y zeolita Mordenita con relación Si/Al entre 5 y 25 y aluminosilicatos mesoporosos tal como MCM-41 con relación Si/Al entre 12 y 50.

Según una realización preferente, la alquilación del primer paso se puede llevar a cabo a una temperatura entre 50 y 170 ^{o}C y durante un tiempo de contacto entre 15 min y 24 horas, más preferentemente entre 80 y 150 ^{o}C y durante un tiempo de contacto entre 1 hora y 15 horas.

Según otra realización preferente la alquilación del primer paso se puede llevar a cabo utilizando entre un 5 y 30 % en peso de catalizador heterogéneo con respecto al alcohol furánico (1), mientras que la concentración molar del alcohol furánico (1) en el alquilbenceno está comprendida, preferentemente entre 0.5 y 0.05M pudiéndose llevar a cabo en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo tipo tanque agitado o un reactor continuo de lecho fijo.

Según una realización particular, la hidrogenación/deshidratación del segundo paso se puede llevar a cabo a una temperatura entre 150 ^{o}C y 450 ^{o}C, preferentemente entre 200 y 400 ^{o}C y a una presión entre 0.1 bar y 70 bar y preferentemente entre 2 bar y 50 bar.

Según una realización preferente el catalizador del segundo paso puede comprender, al menos, una función metálica y una función deshidratante. Preferentemente el catalizador puede comprender, al menos, uno de los elementos seleccionados entre Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Cu, todos ellos soportados, así como combinaciones d elos mismos pudiendo estar el soporte seleccionado preferentemente entre carbón activo, un oxido inorgánico seleccionado preferentemente entre alumina, zirconia, titania, sílice y combinaciones de los mismos.

Esta segundo paso del proceso de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo tipo tanque agitado y un reactor continúo de lecho fijo.

Una ventaja de la presente invención es su flexibilidad con respecto al producto final obtenido, siendo posible su elección según el uso que se le vaya a dar. Dependiendo de la elección de los reactivos, el carburante obtenido en la reacción de alquilación/hidrogenación/deshidratación se puede emplear como queroseno, como diesel o destinarlo a otras fracciones. El método 0permite obtener mezclas de alquilciclohexanos con alto contenido de moléculas de 12 y más carbonos.

Otra ventaja de la presente invención es su flexibilidad con respecto a la materia prima ya que es posible emplear biomasa de distintas fuentes como la que se obtiene a partir de pentosas y hexosas. Una ventaja adicional del presente procedimiento desde el punto de vista económico y ecológico es que no se necesita ningún disolvente para su realización y el único subproducto que se forma en el proceso de alquilación/ hidrogenación/deshidratación es agua.

A lo largo de la descripción y de 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.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis del material ITQ-2

Se preparó el precursor laminar pura sílice (tipo MWW) a partir de un gel de composición: SiO2: 0.25 TMAdaOH: 0.3HMI: 0.1NaCl: 44H2O, donde HMI es hexametilenimina y TMAdaOH es hidróxido de trimetiladamantamonio. La metodología empleada se encuentra ampliamente descrita en bibliografía [Corma, A., Fornés, V., Perguer, S. B., Maesen, Th. L. M., Buglass, J. G., Nature, 1998, 396, 353.].

La preparación del material deslaminado ITQ-2 a partir del precursor laminar comprendió varios pasos: hinchamiento, dispersión, floculación y calcinación. A 10 g del precursor laminar dispersados en 40 g de agua se le adicionaron 200 g de solución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH, Sol. al 29% en agua) y 50 gr de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Sol. al 50% en agua), llegando el pH final a un valor de 12.5. La mezcla se calentó a 50 oC por 16 horas para facilitar el hinchamiento de las láminas del material. Luego, la suspensión se sometió a un tratamiento por ultrasonidos durante 1 hora, para dispersar las láminas, y el pH se disminuyó hasta llegar a 3.0 por adición de HCl facilitando la floculación del sólido deslaminado. Este último se recuperó por centrifugación, se lavó con agua, se secó a 60 oC por 12 horas, y se calcinó a 540 oC por 3 horas en N2 y luego durante 6 horas en aire.

Partiendo del precursor laminar de la zeolita MWW se prepara la zeolita deslaminada ITQ-2. El material deslaminado ITQ-2 (SBET≥700 m2/g) contiene láminas individuales de ≈2.5 nm de espesor que presentan una distribución hexagonal de “copas” situadas a ambos lados de cada lámina.

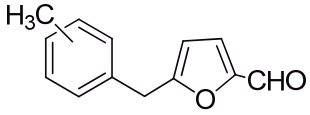
Estas copas, delimitadas por un anillo de 12 miembros (12MR) y con una abertura de 0.7 x 0.7 nm aproximadamente, se encuentran conectadas con las copas de la otra cara de la lámina por un anillo de 6MR, mientras un sistema de canales sinusoidales de 10MR discurre alrededor de las copas por el interior de cada lámina.

Ejemplo 2: Síntesis de 5-(o-, m- y p-metil)becilfurano-2-carbaldehído con catalizadores ácidos heterogéneos

A un matraz de dos bocas de 50 ml de capacidad conectado a un refrigerante y sumergido en un baño de silicona termostatizado, se le agrego HMF (0.5 mmol) y tolueno (25 ml). La mezcla se calentó a 115 ^{o}C bajo agitación magnética y en una atmosfera de nitrógeno. A

continuación se le añadió 15.75 mg (25% en peso respecto al HMF) del catalizador heterogéneo. El catalizador antes de su uso fue activado, calentándolo a 200 ^{o}C y a presión reducida (2 torr) durante 2 horas, con el fin de eliminar el agua adsorbida. Durante el trascurso de la reacción se tomaron muestras periódicamente, que se analizaron por cromatografía de gases (CG) utilizando nonano como patrón externo. El cromatografo de gases utilizado estaba equipado de un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (HP5, 30 m x 0.25 mm x 0.25mm). Al finalizar la reacción el catalizador se separo de la fase orgánica por filtración, y en todos los casos el balance molar fue superior al 95%. El análisis de la fase orgánica utilizando las técnicas de Cromatografía de Gases-Masas (CG-MS) y de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN-C) que permitió determinar la composición de la mezcla. El único subproducto detectado fue el 5,5'-(oxi-bis(metilen))-bis-2-furfural (OBMF).

5-(o- m and p-Metil)bencilfuran-2-carbaldehido: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.53 (s, 2H), 7.11–7.32 (m, 8H), 6.16 (d, *J*= 2.8 Hz, 1H), 6.12 (d, *J*= 2.5 Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 4.02 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 177.7, 177.2, 162.4, 161.8, 157.2, 152.17, 148.9, 136.7, 134.4, 130.6, 129.8, 129.6, 129.5, 128.8, 128.7, 128.5, 127.8, 127.4, 126.4, 125.9, 123.1, 121.8, 111.8, 109.9, 109.7, 109.6, 34.8, 34.5, 32.7, 21.3, 21, 19.4. CG-MS: m/z 200, 185, 171, 128, 115, 91, 77.



5,5'-(oxi-bis(metilen))-bis-2-furfural (OBMF) : ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): *δ* 9.64 (s, 2H, 2× CHO), 7.22 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, 2× C3-H), 6.54 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, 2× C4-H), 4.64 (s, 4H, 2× CH_2). CG–MS: m/z 234 ($C_{12}H_{10}O_5$) 3%, 206 (31%), 125 (10%), 110 (46%), 109 (100%), 81 (61%), 53 (31%).

En la Tabla 1 se muestran los resultados de algunos de los catalizadores ácidos heterogéneos utilizados:

Tabla 1

Catalizador	Si/Al	Conv. (%)	Rend. (%) OBMF	Rend. (%) 5-Alquilado	Sel (%) 5-Alquilado
USY	15	100	5	95	95
HBeta	12.5	69	15	54	78
ITQ-2	15	99	1	99	99
MCM-41	12	99	15	84	85

Ejemplo 3: Influencia de la concentración molar de HMF en la síntesis de 5-(o-, m- p-metil)becilfuran-2-carbaldehído

La alquilación del tolueno con HMF se llevo a cabo con varios experimentos variando en cada caso el volumen del tolueno. Así, un experimento consistió en añadir a un matraz que contenía 0.5 mmol HMF y 2.5 ml de tolueno (concentración molar 0.2 mol L^{-1}) a la temperatura de 115 ^{o}C, el catalizador zeolita ITQ-2 (Si/Al 15) (25% en peso respecto al HMF) previamente activada, como se describe en el ejemplo 1. Los resultados utilizando distintas concentraciones molares de HMF se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Conc. Molar (mol/L)	Tol(ml)	Tiempo(h)	Rto. (%) alquilados	Rto. (%) OBMF	Selectividad alquilados
0.2	2.5	2	61	29	66
		8	68	28	69
0.1	5	2	70	21	77
		8	83	17	83
0.1[a]	5	2	79	18	81
		8	87	13	87
0.1[b]	5	2	85	15	85
		8	96	4	96
0.05	10	2	74	14	84
		8	80	15	82

0.02	25	2	89	2	98
		8	98	1	99

Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), ITQ-2(15) (15.75 mg), 115 ^{o}C, N_2, [a]30 % en peso ITQ-2 (15) respecto al HMF; [b] 50 % en peso de ITQ-2 (15) respecto al HMF

Ejemplo 4: Variación de las condiciones del Ejemplo 3.

La alquilación del tolueno con HMF se llevo a cabo de acuerdo con el ejemplo 3 pero a la temperatura de 150 ^{o}C. Así, un experimento consistió en añadir a un matraz que contenía 0.5 mmol de HMF y 2.5 ml de tolueno (Concentración molar = 0.2M) a la temperatura de 150 ^{o}C, la zeolita ITQ-2 (Si/Al 15) (25% en peso respecto al HMF) previamente activada, como se describe en el ejemplo 1. Los resultados utilizando distintas concentraciones molares HMF/Tolueno se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3

Conc. Molar (mol/L)	Tol(ml)	Tiempo(h)	Rto. (%) alquilados	Rto. (%) OBMF	Selectividad alquilados
0.2	2.5	2	70	22	76
		8	83	14	85
0.1	5	2	85	11	89
		8	96	4	96

Condiciones de reacción: HMF (0.5 mmol), ITQ-2(15) 25 % en peso de ITQ-2 (15) respecto al HMF at 150 ^{o}C, N_2

Ejemplo 5: Alquilación de una mezcla de hidrocarburos aromáticos de composición similar a una fracción pesada de reformado con 5-Hidroximetilfurfural

La alquilación con HMF se ha llevado a cabo con una mezcla de composición similar a una fracción pesada proveniente del proceso de reformado, que consiste en una mezcla de 1,2,3-trimetilbenceno (54 v/v%), 3-etiltolueno (33.4 v/v%), n-propilbenceno (6 v/v%) y o-xileno (6.6 v/v%). La alquilación se llevo a cabo en un reactor cerrado siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Así una disolución de 5-hidroximetilfurfural (0.5 mmol, 63 mg) y 5 ml de la mezcla de aromáticos a 150 ^{o}C se le añadió 15.75 mg de ITQ-2 (Si/Al 15). El análisis del crudo después de 6.5 h de reacción indico que el rendimiento total de productos alquilados con HMF era del 90% con una selectividad del 93%- Los productos de alquilación mayoritarios correspondió a los hidrocarburos aromáticos más activados, por ejemplo el o-xileno (Rto. 41% alquilados) y el 1,2,3-trimetilbenceno (Rto.37% de alquilados).

Ejemplo 6: Hidrogenación/deshidratación de 5-(o-, m -p-metil)bencilfuran-2-carbaldehído

La mezcla de isómeros 5-(o-, m- p-metil)becilfuran-2-carbaldehído (10,01 g) preparada según el ejemplo 1, se introdujo en un reactor de acero inoxidable en forma tubular. Las dimensiones del reactor eran 0.77 cm de diámetro interno y 38 cm de longitud. El reactor al inicio contenía 6.675 g de una mezcla de Pt/C (80% en peso) y Pt/TiO_2 (20% en peso) y en la parte final 3 gramos de carburo de silicio como lecho catalítico. La mezcla se inyecto a una velocidad de 0.1 ml/min y a una temperatura de 65 ^oC que se incremento hasta 350 ^oC. En todo momento la presión de hidrógeno se mantuvo en 40 bares. Tras 1.67 h de reacción, se obtuvo un 88% en peso de una mezcla líquida que consistió en una fase acuosa (15% en peso) y una fase orgánica (85% en peso). La fase orgánica se analizó por cromatografía de gases de dos dimensiones (Varian 3800 CG, equipado con dos detectores (TCD) y uno (FID)).. En la Tabla 4 siguiente se muestran los resultados obtenidos en cuanto a composición y en las Tablas 5 y 6 algunas de las propiedades del combustible

Tabla 4

Saturados (%)	Compuestos	**77,49**
	Naftenos C13	37,58
	Naftenos *C*12	0,76
	Polinaftenos	10,44
	n-hexano	2,48
	Naftenos C7	13,92
	Otros saturados	12,30
mono-aromáticos		**16,82**
	Tolueno C7	6,31
	Mono-aromáticos C13	8,83
	Mono-aromáticos C12	0,26
	Otros aromáticos	2,61
di-aromáticos		2,70
tri-aromáticos		1,59
Polares		0,21
Total		100,00

Tabla 5. Distribución de la Temperatura de ebullición (% en peso)

Porcentaje (%)	T(°C)
0.5	68.73
10	104.89
20	110.62
30	216.28
40	216.28
50	216.28
60	232.78
70	235.40
80	235.40
90	268.17
99.5	285.00

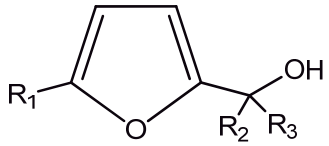
Tabla 6. Características del combustible

RON	93.21
MON	87.95
Temperatura @ V/L = 20 (°C)	108.92

REIVINDICACIONES

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

a) Un primer paso de alquilación de, al menos, un alquilbenceno sustituido con, al menos, un alcohol furanico con fórmula 1 en presencia de, al menos, un catalizador ácido heterogéneo



1

Donde R_1 es H, hidroximetil, formil, acetil o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_2 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_3 H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

b) Un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica del compuesto obtenido en a).

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alquilbenceno está mono, di, tri o tetrasustituído con cadenas alcalinas líneales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el alquilbenceno está seleccionado entre bencenos monosustituidos, cualquier regioisómero de bencenos disustituidos, trisustituidos y tetrasustituidos con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos y combinaciones de los mismos.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto alquilbenceno es un benceno mono sustituido seleccionado entre tolueno, etilbenceno, propilbenceno, isopropilbenceno y combinaciones de los mismos.

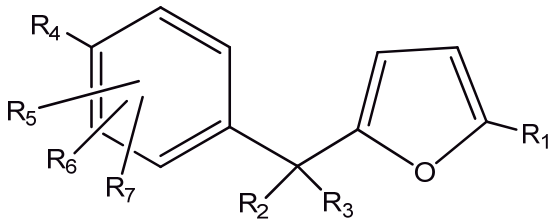
5. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto alquilbenceno es un regioisómero de benceno disustituido seleccionado entre o-,m- y para-xilenos, o-, m- y p-etil,p- isopropil o p-n-propiltolueno y combinaciones de los mismos.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto alquilbenceno es un regioisómero de benceno trisustituido seleccionado entre 1,2,3,-trimetilbenceno, 1,2,4,-trimetilbenceno, 1,2,-dimetil-3-etilbenceno, 1,4-dimetil-2-etilbenceno y combinaciones de los mismos.

7. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto alquilbenceno es un regioisómero de benceno tetrasustituido seleccionado entre 1,2,4,5-tetrametilbenceno y combinaciones de los mismos.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol furánico 1 esta seleccionado entre 5-hidroximetil furfural, furfuril alcohol, 5-metilfurfurilalcohol, 2,5-di(hidroximetil)furano, 5-acetil-2-furfuril alcohol, alfa-metil-2-furanmetanol, alfa,5-dimetil-2-furanmetanol, alfa,etil-5-metil-2-furanmetanol y 5-metil-alfa-propil-2-furanmetanol y combinaciones de los mismos.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto obtenido en el primer paso tiene la estructura de 5-bencilfurano de formula **2**



2

Donde R_1 es H, hidroximetil, formil, acetil o un resto alifático o aromático o heteroaromático.

R_2 es H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

R_3 H o un resto alifático o aromático o heteroaromático

Donde el anillo de benceno del grupo bencilo puede estar mono, di, tri o tetrasustituio en cualquier posición con cadenas alcánicas lineales o ramificadas entre 1 y 3 carbonos.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador ácido utilizado en el primer paso es un catalizador heterogéneo seleccionado entre aluminosilicato microporoso (zeolitas), aluminosilicato mesoporoso y combinaciones de los mismos.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es una zeolita USY con relación Si/Al entre 2.5 y 27.

12. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es una zeolita Beta con relación Si/Al entre 12 y 50.

13. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es una zeolita deslaminada ITQ-2 con relación Si/Al entre 12 y 50.

14. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es una zeolita mordenita con relación Si/Al entre 5 y 25.

15. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es un aluminosilicato mesoporoso MCM-41 con relación Si/Al entre 12 y 50.

16. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alquilación del primer paso se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 170 ^{o}C y durante un tiempo de contacto entre 15 min y 24 horas.

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la alquilación del primer paso se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 150 ^{o}C y durante un tiempo de contacto entre 1 hora y 15 horas.

18. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alquilación del primer paso se lleva a cabo utilizando entre un 5 y 30 % en peso de catalizador heterogéneo con respecto al alcohol furánico.

19. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alquilación del primer paso se lleva a cabo utilizando una concentración molar del alcohol furánico en el alquilbenceno entre 0.5 y 0.05 M.

20. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alquilación del primer paso se lleva a cabo utilizando un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo tipo tanque agitado y un reactor continúo de lecho fijo.

21. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación/deshidratación del segundo paso se lleva a cabo a una temperatura entre 150 ^{o}C y 450 ^{o}C.

22. 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 70 bar.

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

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el catalizador del segundo paso comprende, al menos, un elemento seleccionado entre Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Cu, soportados y combinaciones de los mismos.

25. Un procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el soporte está seleccionado entre carbón activo, un óxido inorgánico y combinaciones de los mismos.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el soporte es un óxido inorgánico seleccionado entre alumina, zirconia, titania, sílice y combinaciones de los mismos.

27. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación/deshidratación del segundo paso se lleva a cabo utilizando un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo tipo tanque agitado y un reactor continúo de lecho fijo.