

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 529**

51 Int. Cl.:

C10G 50/00	(2006.01)	B01J 23/30	(2006.01)
C10L 1/06	(2006.01)	B01J 23/883	(2006.01)
C10G 3/00	(2006.01)	B01J 35/00	(2006.01)
C07C 59/347	(2006.01)	B01J 35/10	(2006.01)
B01J 21/04	(2006.01)	C07C 51/353	(2006.01)
B01J 21/06	(2006.01)	C07D 307/33	(2006.01)
B01J 21/08	(2006.01)	C07C 51/367	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)	C10L 1/04	(2006.01)
B01J 23/04	(2006.01)	C10L 1/08	(2006.01)
B01J 23/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2015 PCT/FI2015/050208**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144993**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2015 E 15768372 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3132006**

54 Título: **Método para la conversión catalítica de cetoácidos e hidrot ratamiento para hidrocarburos**

30 Prioridad:

26.03.2014 EP 14161793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.05.2020

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**MYLLYOJA, JUKKA PEKKA y
PIILOLA, RAMI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 760 529 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la conversión catalítica de cetoácidos e hidrotratamiento para hidrocarburos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a la conversión catalítica de cetoácidos, incluyendo métodos para aumentar el peso molecular de los cetoácidos.

10 **Antecedentes de la técnica**

La producción de hidrocarburos usados como combustible o componentes de petróleo pesado y productos químicos a partir de biomasa son de creciente interés ya que se producen a partir de una fuente sostenible de compuestos orgánicos.

15 El cetoácido ácido levulínico (LA, ácido 4-oxopentanoico) es una de las muchas moléculas de plataforma que se pueden obtener a partir de biomasa. Se puede producir tanto a partir de pentosas como de hexosas de material lignocelulósico (véase la figura 1) a un coste relativamente bajo. Algunas de las ventajas e inconvenientes de usar ácido levulínico como una molécula de plataforma se relacionan con el hecho de que se considera una molécula reactiva debido a su funcionalidad tanto ceto como ácida.

20 Los ésteres del ácido levulínico se han sugerido como componentes del combustible, así como aditivos de flujo frío en los combustibles diesel, y en particular los ésteres metílico y etílico se han usado como aditivos en el combustible diesel. La gamma-valerolactona (GVL), que se puede obtener mediante la reducción del ácido levulínico, se ha usado como un aditivo de combustible en la gasolina. La reducción adicional de GVL a 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) proporciona un producto que se puede mezclar con gasolina de hasta un 60 %. Los valeratos de alquilo producidos a partir del ácido levulínico también se han sugerido como biocombustibles.

25 El ácido levulínico también se ha usado para la producción de combustibles líquidos de hidrocarburo mediante una serie de rutas catalíticas, que incluyen un método para producir una distribución de alquenos, la distribución centrada alrededor de C₁₂, lo que implica la conversión del GVL acuoso en un primer sistema de reactor en butenos seguido de oligomerización en un segundo reactor sobre un catalizador ácido (por ejemplo, Amberlyst® 70).

30 Serrano-Ruiz *et al.*, (Appl. Catal., B, 2010, 100, 184) produjeron una cetona C₉ (5-nonanona) reduciendo el ácido levulínico a GVL sobre un catalizador de Ru/C en un reactor seguido por la reacción de un 40 % en peso de GVL en agua y H₂SO₄ 0,02 M en una disposición de lecho doble de Pd/Nb₂O₅ + ceria-circonia a 325-425 °C, 1,4 MPa (14 bares), WHSV = 0,8-0,5 h⁻¹ en otro reactor. El uso de múltiples reactores puede ser ventajoso ya que puede ofrecer más control sobre el proceso en comparación con el uso de un solo reactor. Sin embargo, los reactores múltiples aumentan el número de etapas del proceso, lo que no se desea.

35 El documento US 2006/0135793 A1 (de Blessing y Petrus) desvela la dimerización del ácido levulínico a una unidad C₁₀ en presencia de hidrógeno, con un catalizador heterogéneo ácido fuerte que comprende un metal hidrogenante, a una temperatura en el intervalo de 60 a 170 °C y una presión (absoluta) de 0,1 a 20 MPa (1 a 200 bares). El ejemplo indica, como principales productos, dímeros de ácido levulínico (26 %) y ácido levulínico sin reaccionar (70 %). El uso de un solo reactor en comparación con múltiples reactores puede ser ventajoso porque reducen el número de etapas del proceso. Algunos de los inconvenientes asociados con las rutas directas de reformado, por ejemplo, mediante el uso de reactores individuales, estas reacciones generan compuestos intermedios altamente reactivos con más de un grupo funcional, que pueden reaccionar aún más a otras moléculas (no deseadas). La reducción de las moléculas no deseadas por rutas directas de reformado por ejemplo, en un solo reactor normalmente conlleva un menor rendimiento de la composición del producto deseada. Por lo tanto, una ruta indirecta de reformado de una carga de alimentación usando múltiples reactores o múltiples lechos de catalizador en un solo reactor puede, en algunas situaciones, ser preferente en comparación con una ruta directa de reformado. Elham Karimi *et al.* (Catalysis Today, 2012, 90, 73-88) desvela un método para aumentar el peso molecular de cetoácidos.

40 45 50 55 60 Por lo tanto, existe la necesidad de procesos adicionales para reformar el ácido levulínico y otros cetoácidos a compuestos de peso molecular más elevado, que son adecuados para su uso, por ejemplo, como componentes de combustible o petróleo pesado o productos químicos o como componentes en la producción de combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos. En particular, existe la necesidad de procesos adicionales de ese tipo, que reduzcan los costes de procesamiento por ejemplo, mejorando el rendimiento de los componentes o productos químicos deseados y/o mejorando la vida útil del catalizador.

Sumario de la invención

65 La presente invención se preparó en vista de la técnica anterior que se ha descrito anteriormente, y uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar métodos que permitan el reformado de cetoácidos tal como ácido levulínico a compuestos de peso molecular más elevado.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar el reformado de cetoácidos a compuestos de peso molecular más elevado con un buen rendimiento y con bajos costes de procesamiento.

5 Para resolver el problema, la presente invención proporciona un método para aumentar el peso molecular de cetoácidos, comprendiendo el método las etapas de proporcionar en un reactor una carga de alimentación que comprende al menos un cetoácido; y someter la carga de alimentación a una o más reacciones de acoplamiento de C-C; **caracterizado por** que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en presencia de hidrógeno; y en presencia de un sistema catalítico de doble función que tiene tanto actividad de hidrogenación como actividad de acoplamiento de C-C.

10 Es decir, los inventores de la presente invención, en un primer aspecto de la invención, encontraron que el catalizador de doble función tanto suprime las potenciales reacciones de formación de coque de los compuestos intermedios de la reacción como cataliza de forma simultánea múltiples tipos de reacciones de acoplamiento de C-C que permiten la producción de compuestos de peso molecular más elevado con un buen rendimiento y en un reactor.

En algunas realizaciones la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo principalmente en la fase líquida.

20 En algunas realizaciones la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en un solo reactor.

En algunas realizaciones la carga de alimentación se introduce en el reactor en fase líquida.

25 El sistema catalítico es una mezcla de uno o más catalizadores que tienen una actividad de hidrogenación y uno o más catalizadores que tienen una actividad de acoplamiento de C-C.

En algunas realizaciones de la presente invención, la carga de alimentación que se va a someter a la una o más reacciones de acoplamiento de C-C tiene un contenido de agua de un 15 % en peso o inferior.

30 El sistema catalítico comprende un catalizador de óxido metálico que tiene actividad de acoplamiento de C-C, y en algunas realizaciones el metal del catalizador de óxido metálico se selecciona entre el grupo que consiste en óxidos de uno o más de los siguientes metales: Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V, y otros metales de tierras raras.

35 El sistema catalítico comprende un catalizador de metal noble y/o un catalizador de metal de transición que tiene actividad de hidrogenación, y en algunas realizaciones el catalizador de metal noble y/o el catalizador de metal de transición se selecciona entre un grupo que consiste en: Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W, o combinaciones de los mismos.

40 En algunas realizaciones de la presente invención, el sistema catalítico comprende K_2O/TiO_2 y $NiMo/Al_2O_3$.

El sistema catalítico comprende un 70 - 90 % en peso del catalizador de óxido metálico y un 10 - 30 % en peso del catalizador de metal noble y/o el catalizador de metal de transición; con la condición de que el sistema catalítico no añada hasta más de un 100 %.

45 La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una temperatura entre 200 - 500 °C, preferentemente entre 240 - 400 °C, más preferentemente entre 250 - 350 °C.

50 En algunas realizaciones de la presente invención, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una presión entre 0,5 - 10 MPa (5 - 100 bares), preferentemente entre 1,0 - 6 MPa (10 - 60 bares), más preferentemente entre 1,5 - 4,5 MPa (15 - 45 bares).

En algunas realizaciones de la presente invención, al menos un 60 % de la carga de alimentación comprende un cetoácido, y en algunas realizaciones de la presente invención, la carga de alimentación comprende ácido levulínico.

55 Se proporciona un producto de la reacción de acoplamiento de C-C que se puede obtener con el método de acuerdo con la presente invención.

60 Se proporciona un reactor para la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C que tiene un volumen de más de 10 litros, que comprende un sistema catalítico que tiene tanto actividad de hidrogenación como actividad de acoplamiento de C-C, una carga de alimentación que comprende un cetoácido.

Breve descripción de los dibujos

65 Figura 1 muestra un esquema que ilustra la conversión de material lignocelulósico en ácido levulínico.

Figura 2 muestra un esquema que ilustra algunos productos de reacción del ácido levulínico, incluyendo precursores de coque potenciales y precursores de acoplamiento de C-C potenciales. La figura no pretende incluir todos los productos de reacción del ácido levulínico, ni pretende mostrar todos los tipos de precursores de coque. La Figura 2 ilustra un posible mecanismo para reducción de los precursores de coque de angélica lactona por hidrogenación, y también ilustra que el éster intermolecular del ácido 4-hidroxipentanoico, GVL, puede estar en equilibrio con el propio ácido 4-hidroxipentanoico.

Figura 3 muestra una visión de conjunto de un posible esquema de proceso para un reformado adicional de los productos a partir de las reacciones de acoplamiento de C-C.

Figura 4 muestra una visión de conjunto de un posible esquema de proceso para preparar y reformar los productos a partir de las reacciones de acoplamiento de C-C.

Descripción de de la invención

En la descripción de las realizaciones de la invención se recurrirá una terminología específica por cuestiones de claridad. Sin embargo, la invención no pretende quedar limitada a los términos específicos seleccionados de ese modo, y se entiende que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos que funcionan de una manera similar para conseguir una finalidad similar.

Uno de los desafíos para aumentar el peso molecular de los cetoácidos por reacciones de acoplamiento de C-C son los productos intermedios de alta reactividad, lo que da como resultado un grado demasiado alto de oligomerización de los componentes de partida.

Los inventores han descubierto que la oligomerización del ácido levulínico en fase gaseosa en presencia de un catalizador de cetonización habitual da como resultado una alta formación de coque y opcionalmente el taponamiento del reactor. Se sugiere que esto se produce debido a las reacciones de polimerización, incluyendo las reacciones de ácido levulínico a precursores más reactivos como las angélica lactonas, que se sabe que tienen una alta tendencia a polimerizarse en condiciones de cetonización habituales.

Se intentó reducir las reacciones de polimerización no deseadas y controlar las reacciones de cetonización y formación de coque mediante la adición de vapor al reactor. Sin embargo, se encontró que la adición de agua para suprimir las reacciones de formación de coque también disminuye el rendimiento del catalizador de cetonización, lo que da como resultado bajos rendimientos de los productos de condensación.

La invención se basa en el hallazgo de que el peso molecular de los cetoácidos se puede aumentar de forma selectiva sometiendo los cetoácidos a reacciones de acoplamiento de C-C en presencia de un sistema catalítico de doble función, lo que suprime la tendencia de formación de coque de los compuestos intermedios de reacción y cataliza de forma simultánea múltiples tipos de reacciones de acoplamiento de C-C que dan como resultado la formación de nuevos enlaces carbono-carbono entre los reactivos.

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a un método para aumentar el peso molecular de cetoácidos y/o derivados de cetoácidos.

Los cetoácidos son moléculas orgánicas que tienen tanto un grupo funcional ceto ($>C=O$) como un grupo funcional ácido carboxílico ($COOH$) o carboxilato (COO^-). En la presente memoria descriptiva, las formas especiales de cetoácidos incluyen realizaciones en las que el grupo funcional ceto es un aldehído ($CH=O$), y en algunas realizaciones el grupo funcional ceto puede no ser un aldehído.

En algunas realizaciones, el cetoácido es un alfa-cetoácido (tal como ácido pirúvico, ácido oxaloacético y ácido alfa-cetoglutarico), beta-cetoácido (tal como ácido acetoacético), gamma-cetoácido (tal como ácido levulínico) o delta-cetoácido. El cetoácido puede tener más de un grupo funcional ceto, y más de un grupo funcional ácido carboxílico. En algunas realizaciones, el cetoácido solo tiene un grupo funcional ceto y un grupo funcional ácido carboxílico.

El esquema 1 ilustra cetoácidos a modo de ejemplo de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, en los que n y m son números enteros cada uno seleccionado independientemente el uno del otro entre el listado que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, por ejemplo en realizaciones preferentes en las que el cetoácido es ácido levulínico (m = 2, n = 0).

En algunas realizaciones los derivados de cetoácido, se pueden seleccionar entre el listado que consiste en: gamma-valerolactona, angélica lactonas y ácido hidroxipentanoico.

La carga de alimentación puede comprender, como componente principal, uno o más cetoácidos, por ejemplo en algunas realizaciones al menos un 30 % tal como al menos un 60 %, al menos un 70 %, al menos un 80 %, al menos

- un 90 %, al menos un 95 % o un 100 % de la carga de alimentación comprende un cetoácido o un derivado de un cetoácido. La carga de alimentación se puede obtener a partir del procesamiento de material lignocelulósico, y un material procesado de ese tipo se puede usar directamente, o se puede purificar hasta grados variables antes de su uso como una carga de alimentación en el método de la presente invención. En algunas realizaciones la carga de alimentación comprende ácido levulínico, y en algunas realizaciones el ácido levulínico se puede combinar con uno o más cetoácidos distintos. En otras realizaciones la carga de alimentación comprende una mezcla de ácido levulínico en combinación con gamma-valerolactona, tal como al menos un 10 % de ácido levulínico y al menos un 10 % de gamma-valerolactona.
- 10 Además de los cetoácidos y derivados de cetoácidos, la carga de alimentación también puede contener aldehídos, tal como furfural o hidroximetilfurfural.

En algunas realizaciones de la presente invención, la carga de alimentación comprende ácido levulínico.

- 15 La carga de alimentación puede contener agua, y en algunas realizaciones la carga de alimentación tiene un contenido de agua de un 15 % en peso o inferior. En algunas realizaciones el contenido de agua tan bajo como sea posible, por ejemplo, un contenido de agua de un 10 % en peso o inferior, tal como un 5 % en peso o inferior, o un 1 % en peso o inferior, o bien el agua pueden estar presente. En algunas realizaciones no se añade agua externa durante la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C, aunque en algunas reacciones de condensación se produce agua interna.

En alguna realización se añade agua externa en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso a cualquiera de la carga de alimentación y/o durante las reacciones, como por ejemplo, una corriente.

- 25 En algunas realizaciones la carga de alimentación se alimenta en un solo reactor, o un solo lecho del reactor. Debería ser posible presurizar el reactor, y acomodar la carga de alimentación y el sistema catalítico. El reactor debería tener medios, tal como una o más entradas y/o salidas, para suministrar hidrógeno y añadir/extraer la carga de alimentación. También debería de presencia de medios para controlar la presión y la temperatura.
- 30 El sistema catalítico se puede proporcionar como una mezcla de dos o más catalizadores en el mismo lecho en el reactor.

- En algunas realizaciones la carga de alimentación se introduce en el reactor en fase líquida, a diferencia de, por ejemplo, la fase gaseosa. Una de las ventajas de la introducción de la carga de alimentación en el reactor en la fase líquida es que no se requiere calentar el producto para preparar una corriente gaseosa. En algunas realizaciones la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo predominantemente en fase líquida, a diferencia de la fase gaseosa, lo que significa que la reacción se está produciendo al menos predominantemente en el catalizador en la fase líquida. En algunas realizaciones la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo totalmente en fase líquida.

- 40 En algunas realizaciones el peso molecular de los cetoácidos en la carga de alimentación aumenta al menos un 100 % o más. En algunas realizaciones el peso molecular aumenta entre 200 y 1500 g/mol, tal como 200 y 500 g/mol. En algunas realizaciones en las que el cetoácidos es un cetoácidos C₄-C₇, el peso molecular aumenta con respecto a moléculas correspondientes que tienen una cadena de carbono C₁₃-C₅₀, tal con una cadena de carbono C₁₃-C₃₀. Por ejemplo en algunas realizaciones se puede determinar que más de un 50 % en peso del producto de reacción pertenece al grupo que contiene productos de trimerización, tetramerización, pentamerización, y hexamerización. Por productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización se hace referencia a productos de reacción que se refieren a tres, cuatro, 5:06 moléculas de un ojo más de cetoácidos y derivados de los mismos que se están acoplando entre sí. En el caso de una carga de alimentación que comprende derivados de cetoácidos además de cetoácidos, los productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización pueden contener adicionalmente productos mixtos de acoplamiento de C-C que comprenden uno o más cetoácidos y/o derivados de los mismos. Los productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización se obtienen a partir de al menos un ceto ácido, tal como al menos dos cetoácidos, al menos tres cetoácidos, al menos cuatro cetoácidos, al menos cinco cetoácidos, al menos seáis cetoácidos.

- 55 En la presente invención el peso molecular de los ceto ácidos aumenta mediante una o más reacción o reacciones de acoplamiento de C-C. En la técnica se conocen muchas reacciones de acoplamiento de C-C, y la persona con experiencia podría ser capaz de identificar las reacciones de acoplamiento de C-C de ese tipo basándose en las condiciones de reacción proporcionadas. En particular, las reacciones de acoplamiento de C-C pueden ser reacciones de cetonzación por reacciones que evolucionan hacia un compuesto intermedio de enol o enolato. En algunas realizaciones las reacciones de acoplamiento de C-C se seleccionan entre el listado que comprende: reacciones y condensaciones de tipo aldólico, cetonzaciones, reacciones en las que el acoplamiento de C-C implica un alqueno, así como otras reacciones de oligomerización. Las reacciones de acoplamiento de C-C pueden evolucionar con dos moléculas idénticas o pueden ser una reacción cruzada entre dos moléculas diferentes.

- 65 La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C evolucionan en presencia de un sistema catalítico. Se encontró

- que someter la carga de alimentación de la presente invención a reacciones de acoplamiento de C-C en presencia de un catalizador de doble función, suprimirá la tendencia a la formación de coque de los compuestos intermedios de la reacción y catalizada de forma simultánea múltiples tipos de reacciones de acoplamiento de C-C dando como resultado la formación de nuevos enlaces carbono-carbono entre los reactivos. El sistema catalítico debería tener tanto actividad de hidrogenación como actividad de acoplamiento de C-C.
- Los inventores encontraron que los problemas relacionados con la formación de coque durante las reacciones de acoplamiento de C-C de cetoácidos tal como ácido levulínico y el bajo rendimiento de los productos de condensación se puede resolver usando un sistema catalítico de doble función que comprende una primera parte que tiene actividad de hidrogenación y una segunda parte que tiene actividad de acoplamiento de C-C. Sin querer relacionarse con ninguna teoría, se considera que la primera parte que tiene actividad de hidrogenación inhibe las reacciones de polimerización de los compuestos intermedios y la segunda parte catalizadas reacciones de acoplamiento de C-C responsables del aumento del peso molecular de cetoácidos. El sistema catalítico de acuerdo con la presente invención comprende al menos dos catalizadores diferentes, en el que uno tiene predominantemente actividad de hidrogenación, y el otro tiene predominantemente actividad de acoplamiento de C-C, y en otras realizaciones el sistema catalítico comprende un solo catalizador que tiene tanto actividad de hidrogenación como actividad de acoplamiento de C-C. En algunas realizaciones el sistema catalítico es una mezcla de uno o más catalizadores que tienen una actividad de hidrogenación y uno o más catalizadores que tienen una actividad de acoplamiento de C-C, que por ejemplo se pueden preparar mezclando uno o más catalizadores juntos que tienen una actividad de hidrogenación con uno o más catalizadores que tienen una actividad de acoplamiento de C-C, véase, por ejemplo, e la sección de materiales de los ejemplos. Además los catalizadores se pueden soportar, tal como, por ejemplo, sobre un soporte de alúmina, sílice o carbón activo. Además, uno o más de los catalizadores pueden sulfurar. Los catalizadores se quedan preparar sobre un soporte común, o se pueden preparar sobre soportes individuales.
- Aunque ambos ácidos y bases pueden catalizar una serie de reacciones de acoplamiento de C-C, incluyendo la reacción/condensación aldólica, los catalizadores de ese tipo pueden estar presentes en la carga de alimentación, pero no se pretende que estén comprendidos en el término sistema catalítico, en el contexto de la presente invención. En algunas realizaciones el sistema catalítico de la invención está en fase sólida.
- El sistema catalítico comprende un catalizador de metal noble y/o un catalizador de metal de transición que tiene actividad de hidrogenación, y en algunas realizaciones el catalizador de metal noble y/o el catalizador de metal de transición se selecciona entre el grupo que consiste en: Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W, o combinaciones de los mismos.
- El catalizador contiene un 10 - 30 % en peso del catalizador de metal noble y/o el catalizador de metal de transición.
- El sistema catalítico comprende un catalizador de óxido metálico que tiene actividad de acoplamiento de C-C, y en algunas realizaciones el metal del catalizador de óxido metálico se selecciona entre el grupo que consiste en óxidos de uno o más de los siguientes metales: Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V, y otros metales de tierras raras.
- En algunas realizaciones el metal del catalizador de óxido metálico es K y/o Ti.
- El catalizador contiene un 70 - 90 % en peso del catalizador de óxido metálico.
- El sistema catalítico comprende un 70 - 90 % en peso del catalizador de óxido metálico y un 10 - 30 % en peso del catalizador de metal noble y/o el catalizador de metal de transición; con la condición de que el sistema catalítico no añada hasta más de un 100 %.
- En algunas realizaciones de la presente invención, el sistema catalítico comprende K_2O/TiO_2 y $NiMo/Al_2O_3$, tal como un 70 - 90 % en peso de K_2O/TiO_2 (por ejemplo, un 80 % en peso) y un 10 - 30 % en peso de $NiMo/Al_2O_3$ (por ejemplo, un 20 % en peso).
- La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C evolucionan en presencia de hidrógeno. El hidrógeno se puede mezclar con uno u otros gases más, preferentemente un gas inerte tal como helio u otro de los gases nobles, o gas de comportamiento inerte con respecto a las condiciones de reacción de la presente invención. por comportamiento y en el que se considera que el gas no debería participar en gran medida como miembro de la reacción, y preferentemente el gas inerte debería participar tampoco como fuera posible, tal como no participar en absoluto.
- Los inventores encontraron que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se pueden controlar ajustando varios parámetros, incluyendo la selección de una proporción adecuada de los catalizadores en el sistema catalítico, y mediante una selección cuidadosa de las condiciones de reacción tal como: temperatura, proporción de hidrógeno con respecto a hidrocarburo (H:HC), presión, velocidad espacial horaria en peso (WHSV) y tiempo.
- La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una temperatura entre 200 - 500 °C, preferentemente entre 240 - 400 °C, más preferentemente entre 250 - 350 °C.

ES 2 760 529 T3

En algunas realizaciones la proporción de hidrógeno con respecto a hidrocarburo (H:HC) es de 100 a 600 NI/l en las reacciones de acoplamiento de C-C, tal como por ejemplo de 100 a 400 NI/l, de 200 a 450 NI/l, o de 200 a 400 NI/l.

5 En algunas realizaciones la velocidad espacial horaria en peso (WHSV) es de 0,5 a 1,5 h⁻¹, tal como de 0,8 a 1,2 h⁻¹ en las reacciones de acoplamiento de C-C.

En algunas realizaciones de la presente invención, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una presión entre 0,5 - 10 MPa (5 - 100 bares), preferentemente entre 1,0 - 6 MPa (10 - 60 bares), más preferentemente entre 1,5 - 4,5 MPa (15 - 45 bares).

10 Se proporciona un producto de la reacción de acoplamiento de C-C que se puede obtener con el método de acuerdo con la presente invención. Este producto se puede usar como combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos.

15 Se proporciona un recipiente presurizable para la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C que tiene un volumen de al menos 10 litros, que comprende un sistema catalítico, el cual en uno o más lechos tiene un sistema catalítico, que es una mezcla de catalizador o catalizadores que tienen tanto actividad de hidrogenación como actividad de acoplamiento de C-C, una carga de alimentación que comprende un cetoácido e hidrógeno.

20 El producto de la reacción de acoplamiento de C-C que se puede obtener con los métodos de la presente invención se puede someter además - si fuera necesario - a una etapa de hidrodeshidrogenación (HDO) para retirar el oxígeno, lo que en algunas realizaciones produce un material completamente desoxigenado. Los hidrocarburos producidos se pueden usar como combustible o como componentes de petróleo pesado o productos químicos o como
25 componentes de partida en la producción de combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos. Los productos hidrodeshidrogenados también se pueden isomerizar adicionalmente a isoparafinas en presencia de hidrógeno.

30 Una de las ventajas de la presente invención es que los cetoácidos producidos a partir de materiales renovables se pueden reformar en compuestos de peso molecular más elevado, que se pueden usar como combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos o como componentes de partida en la producción de combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos.

35 Los productos de la reacción de acoplamiento de C-C se pueden fraccionar para eliminar los monómeros de cetoácido sin reaccionar potenciales y otros componentes ligeros tales como agua y CO₂ formados en las reacciones de acoplamiento de C-C a partir del producto de reacción como se ilustra en la Figura 3. El fraccionamiento se puede llevar a cabo mediante cualquier medio convencional tal como destilación. El monómero de cetoácido sin reaccionar se puede reciclar opcionalmente y combinar con la alimentación del primer reactor.

40 Por lo tanto, el método puede comprender someter los productos de la reacción de acoplamiento de C-C obtenidos a una etapa de hidrodeshidrogenación in en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación (HDO). En algunas realizaciones el catalizador de HDO comprende un metal de hidrogenación sobre un soporte, tal como por ejemplo un catalizador de HDO seleccionado entre un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, o cualquier combinación de los mismos. La etapa de hidro-oxigenación se puede llevar a cabo por ejemplo a una temperatura de 100-500 °C y a
45 una presión de 1,0 - 15,0 MPa (10-150 bares).

Se proporciona una composición de producto de queroseno que comprende una mezcla de productos de acoplamiento de C-C de ácido levulínico, que tiene un intervalo de punto de ebullición (fracción de un 10 % y un 90 % tal como se determina de acuerdo con la norma ASTM D2887) de 170 °C a 300 °C; un contenido de carbono e hidrógeno (tal como se determina de acuerdo con la norma ASTM D5291) de más de un 80 % en peso y más de un 10 %, respectivamente; en el que un contenido aromático (tal como se determina de acuerdo con la norma ASTM D6379) está entre un 10-20 % en volumen; en el que un contenido de azufre (tal como se determina de acuerdo con la norma ASTM D7039) es inferior a 7 ppm en peso, preferentemente inferior a 3 ppm en peso.

50 En algunas realizaciones, la composición del producto de queroseno tiene además una o más características seleccionadas entre una o más del listado que consiste en: un punto de turbidez (tal como se determina de acuerdo con la norma ASTM D7689) inferior a -90 °C; un valor de calor (tal como se determina de acuerdo con la norma ASTM D3338) de más de 40 MJ/kg; una densidad (tal como se determina de acuerdo con la norma EN ISO 12185) está entre 830-850 kg/m³ a 15 °C y entre 805-835 kg/m³ a 50 °C; y una viscosidad entre 9-11 mm²/s a -20 °C.

60 El agua y los gases ligeros se pueden separar del producto de HDO con cualquier medio convencional tal como destilación. Después de eliminar el agua y los gases ligeros, el producto de HDO se puede fraccionar en una o más fracciones adecuadas para su uso como gasolina, combustible de aviación, diesel o componentes de petróleo pesado. El fraccionamiento se puede llevar a cabo mediante cualquier medio convencional tal como destilación.
65 Opcionalmente, parte del producto de la etapa de HDO se puede reciclar y combinar con la alimentación del reactor de HDO.

El producto de la etapa de hidrogenación también se puede someter a una etapa de isomerización en presencia de un catalizador de isomerización e hidrógeno. Tanto la etapa de hidrogenación como la etapa de isomerización se prevén llevar a cabo en el mismo reactor. En algunas realizaciones, el catalizador de isomerización es un catalizador bifuncional de metal noble, por ejemplo, catalizador Pt-SAPO o Pt-ZSM. La etapa de isomerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 200-400 °C y a una presión de 2,0-15,0 MPa (20-150 bares).

Es preferente que solo una parte del producto de HDO se someta a una etapa de isomerización, en particular la parte del producto de HDO que se somete a isomerización puede ser la fracción de combustible pesado que hierve a una temperatura de 300 °C o superior.

El producto de hidrocarburo que se puede obtener a partir de la etapa de hidrogenación y/o isomerización se puede usar como combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos.

En general, la elección de someter el producto de HDO a isomerización depende en gran medida de las propiedades deseadas de los productos finales. Los compuestos aromáticos son deseables si el producto final es combustible de aviación, ya que el estándar de combustible para avión requiere que haya una cierta cantidad de compuestos aromáticos en el combustible de aviación. Dado que se sabe que la isomerización descompone compuestos aromáticos y ciclados, el producto de HDO no estaría necesariamente sujeto a la etapa de isomerización si el objeto es producir combustible de aviación. Por otro lado, es ventajoso minimizar la cantidad de compuestos aromáticos en el combustible diesel ya que los compuestos aromáticos disminuyen el índice de cetano del diesel.

Al describir las realizaciones de la presente invención, las combinaciones y permutaciones de todas las posibles realizaciones no se han descrito explícitamente. Sin embargo, el mero hecho de que ciertas medidas se mencionen en reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes o se describan en diferentes realizaciones no indica que una combinación de estas medidas no se pueda usar con ventaja.

Los términos "que comprende", "comprender" y comprende en el presente documento están destinados por los inventores a ser opcionalmente sustituibles con los términos "que consiste en", "consistir en" y "consiste en", respectivamente, en cada caso.

Ejemplos

Los ejemplos muestran que es posible aumentar el peso molecular del ácido levulínico mediante reacciones de acoplamiento de C-C llevadas a cabo a cabo en presencia de hidrógeno y un sistema catalítico de doble función que comprende un catalizador de óxido metálico y un catalizador de hidrotratamiento. Los ejemplos también muestran que el producto de la reacción de acoplamiento de C-C del ácido levulínico se pueden procesar además a hidrocarburos que tienen un intervalo de puntos de ebullición del combustible habitual o componentes de petróleo pesado tal como nafta, queroseno y diesel y componentes de petróleo pesado sometiendo el producto de la reacción de acoplamiento de C-C del ácido levulínico a reacciones de hidrogenación en presencia de un catalizador de HDO habitual e hidrógeno.

Los ejemplos también muestran que los productos de hidrocarburo que tienen un intervalo de puntos de ebullición del combustible habitual o componentes de petróleo pesado tal como nafta, queroseno y diesel producidos en los experimentos tienen excelentes propiedades en frío sin un tratamiento de isomerización adicional.

Materiales

Preparación de un sistema catalítico de un 80/20 % en peso de K_2O/TiO_2 - $NiMo/Al_2O_3$

Como un catalizador de hidrogenación, se usó un catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ sulfurado previamente (obtenido en Albemarle) con la composición que se proporciona en la tabla 1.

Como un catalizador de acoplamiento de C-C, se usó un catalizador de K_2O/TiO_2 (obtenido en BASF) con la composición que se proporciona en la tabla 1.

El sistema catalítico de K_2O/TiO_2 - $NiMo/Al_2O_3$ se preparó triturando ambos catalizadores, tamizándolos hasta un tamaño de partícula de 0,15 - 0,35 mm antes de mezclar los dos minuciosamente en conjunto para preparar el sistema catalítico.

Tabla 1. Composición del catalizador de K_2O/TiO_2 y $NiMo/Al_2O_3$

Catalizador de K_2O/TiO_2		Catalizador de $NiMo/Al_2O_3$	
	Cantidad, %		Cantidad, %
TiO_2	96,7	NiO	3,4
SiO_2	0,0	MoO_3	13,2
MnO_2	0,0	K_2O	0
K_2O	2,4	Al	44
Nb_2O	0,1	Mo	8,7
CaO	0,0	Ni	2,6
FeO	0,0	Fe	0,0
MgO	0,0	Na	0,0
CeO_3	0,3		

Ejemplo 1**5 Aumento del peso molecular del ácido levulínico mediante reacciones de acoplamiento de C-C**

El ácido levulínico con una pureza de > 99,9 % se introdujo en un reactor de lecho de goteo para reacciones de acoplamiento de C-C en presencia de un sistema catalítico de un 80/20 % en peso de K_2O/TiO_2 - $NiMo/Al_2O_3$ preparado anteriormente.

Las reacciones de acoplamiento de C-C se llevaron a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 250 y aproximadamente 350 °C y bajo una presión de aproximadamente 2,0 MPa a 4,0 MPa (20 bares a 40 bares), usando una proporción de hidrógeno con respecto a hidrocarburo (H_2/HC) de aproximadamente 200 a 400 NI/I y velocidad horaria espacial en eso (WHSV) de aproximadamente 1,0 h^{-1} . La proporción de WHSV e hidrógeno con respecto a hidrocarburo se calculó a partir de la cantidad de ácido levulínico alimentado en el recipiente.

La reacción catalítica completa se llevó a cabo con el mismo catalizador en el transcurso de 5 semanas. Cada experimento (EJ 1 - 12) se llevó a cabo durante un periodo de 2-5 días.

Las condiciones y los rendimientos del proceso se presentan en la Tabla 2. Las distribuciones del producto de combustible se presentan en la Tabla 3. La distribución del producto de combustible se obtuvo por cromatografía de permeación en gel usando el índice de refracción como detector y tetrahidrofurano como eluyente. Un pico está presente donde el ácido levulínico eluyó. Tiempos de elución después de que el ácido levulínico se atribuyera a monómeros, es decir, productos no acoplados a C-C, que podrían ser compuestos de menor peso molecular en comparación con el ácido levulínico. Para productos que eluyen antes que el ácido levulínico, se pueden ver dos picos, uno que se puede atribuir a dímeros de ácido levulínico basados en GC-MS, y un pico más amplio, que se puede atribuir a oligómeros obtenidos a partir de tres o más moléculas de ácido levulínico. Las columnas de monómero, ácido levulínico, dímero y oligómero en la tabla 3 se basan en el área debajo de los picos en el cromatograma de GPC.

30

Tabla 2. Condiciones del proceso y rendimientos del proceso

Condiciones del proceso				Rendimientos del proceso			Experimento
Temperatura	Presión	H:HC	WHSV	Rendimiento del H_2O	Rendimiento del gas	Rendimiento del combustible	
°C	MPa (bares)	litro/litro	h^{-1}	%	%	%	
251	1,9 (19)	210	1	0	12	88	EJ 1
274	2,1 (21)	215	1	0	9	91	EJ 2
299	2,0 (20)	231	1	0	20	80	EJ 3
299	2,1 (21)	426	1	0	12	88	EJ 4
299	4,2 (42)	390	1	10	16	74	EJ 5

(continuación)

Condiciones del proceso				Rendimientos del proceso			Experimento
Temperatura	Presión	H:HC	WHSV	Rendimiento del H ₂ O	Rendimiento del gas	Rendimiento del combustible	
326	4,1 (41)	391	1	15	22	64	EJ 6
350	4,0 (40)	400	1	21	24	55	EJ 7
349	4,0 (40)	213	1	20	27	53	EJ 8
349	2,2 (22)	205	1	24	26	50	EJ 9
324	2,1 (21)	204	1	18	25	57	EJ 10
324	4,1 (41)	214	1	17	24	59	EJ 11
298	1,9 (19)	209	1	0	17	83	EJ 12

Tabla 3. Distribuciones del producto de combustible

Composición de combustible				Experimento
Monómero	Ácido levúlico	Dímero	Oligómero	
% de área	% de área	% de área	% de área	
12	48	30	11	EJ 1
10	38	28	24	EJ 2
5	10	16	70	EJ 3
7	12	18	63	EJ 4
13	17	27	43	EJ 5
14	5	34	47	EJ 6
6	17	21	56	EJ 7
4	11	18	68	EJ 8
3	10	16	72	EJ 9
3	8	16	74	EJ 10
6	9	21	65	EJ 11
3	12	18	68	EJ 12

- 5 Los productos obtenidos a partir de los experimentos 1 a 12 se fraccionaron en un aparato de destilación. Cada muestra se fraccionó con un punto de corte de 200 °C. El agua obtenida en la fracción destilada se separó con un embudo con llave. Los rendimientos de la destilación fraccionaria se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Fracciones de producto de combustible de los experimentos 1-12

H ₂ O	< 200 °C	> 200 °C	Experimento
%	%	%	
11	1	88	EJ 1
16	2	82	EJ 2
25	2	74	EJ 3
24	2	74	EJ 4
17	3	79	EJ 5
13	13	74	EJ 6
20	8	72	EJ 7

(continuación)

H ₂ O	< 200 °C	> 200 °C	Experimento
%	%	%	
9	9	82	EJ 8
10	6	84	EJ 9
13	5	82	EJ 10
13	6	81	EJ 11
19	2	79	EJ 12

Ejemplo 2**5 Hidrodesoxigenación de las fracciones del producto de la reacción de acoplamiento de C-C**

Este ejemplo usa las fracciones de punto de ebullición más elevado (> 200 °C) en la tabla 4, que se sometieron a la etapa de hidrodesoxigenación para eliminar heteroátomos y para estabilizar el producto de combustible.

10 El producto de combustible fraccionado (> 200 °C) del Experimento 5 del Ejemplo 1 representó una alimentación de producto de combustible de HDO con una conversión moderada (reacciones de acoplamiento de C-C llevadas a cabo a una temperatura de 300 °C).

15 Los productos de combustible fraccionado (> 200 °C) de los Experimentos 1 y 2 del Ejemplo 1 se combinaron para representar una alimentación de producto de combustible de HDO con una conversión baja (reacciones de acoplamiento de C-C llevadas a cabo a temperaturas de 250-275 °C).

20 Los productos de combustible fraccionado (> 200 °C) de los Experimentos 7, 8 y 9 del Ejemplo 1 se combinaron para representar una alimentación de producto de combustible de HDO con una conversión moderadamente elevada (reacciones de acoplamiento de C-C llevadas a cabo a una temperatura de 325 °C).

25 Los productos de combustible fraccionado (> 200 °C) de los Experimentos 6, 10 y 11 del Ejemplo 1 se combinaron para representar una alimentación de producto de combustible de HDO con una conversión elevada (reacciones de acoplamiento de C-C llevadas a cabo a una temperatura de 350 °C).

30 Estas cuatro fracciones del producto de combustible que se han descrito anteriormente se sometieron a reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) para eliminar heteroátomos y para estabilizar el producto de combustible. La hidrodesoxigenación se llevó a cabo en presencia de NiMo sulfurado sobre catalizador de vehículo de alúmina a una temperatura de 310 °C y a una presión de 5,0 MPa (50 bares) usando una proporción de hidrógeno con respecto a hidrocarburo (H₂/HC) de 3000 NI/I y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,3 h⁻¹. La WHSV y la proporción de hidrógeno con respecto a hidrocarburo se calculan a partir de la cantidad de la alimentación de combustible sometida al ensayo. Las condiciones del proceso y los rendimientos del proceso se presentan en la Tabla 5, y la distribución del producto de combustible de HDO se presenta en la Tabla 6. La distribución del punto de ebullición del producto de combustible de HDO se obtuvo por destilación de GC (norma ASTM D 2887).

35

Tabla 5. Condiciones del proceso de HDO y rendimientos del proceso

Temperatura	Presión	H:HC	WHSV	Rendimiento del H ₂ O	Rendimiento del gas	Rendimiento del combustible	Experimento
°C	MPa (bares)	litro/litro	h ⁻¹	%	%	%	
308	5,3 (53)	3061	0,3	16	39	45	EJ 13
309	5,5 (55)	2770	0,3	27	39	34	EJ 14
307	5,3 (53)	3353	0,3	9	28	64	EJ 15
309	5,2 (52)	3220	0,3	8	26	66	EJ 16

Tabla 6. Distribución del punto de ebullición del producto de combustible de HDO

Bp: <180 °C	Bp: 180-360 °C	Bp: > 360°C	Experimento
22 %	53 %	25 %	EJ 13
27 %	48 %	25 %	EJ 14
13 %	51 %	36 %	EJ 15
13 %	44 %	44 %	EJ 16

Ejemplo 3

5 Propiedades físicas de los productos de la reacción de acoplamiento de C-C hidrodesoxigenado

El producto de combustible HDO del Experimento 13 del Ejemplo 2 se destinó a presión reducida atracciones de combustible y combustible pesado, y algunas de las propiedades se midieron. Las propiedades de las fracciones destiladas se muestran en la Tabla 7. Las propiedades del producto de queroseno en la tabla 7 lo hacen adecuado para su uso como un combustible para aviones.

10

Tabla 7. Propiedades de fracciones de productos de HDO destilado del Experimento 13.

			Nafta / queroseno	Queroseno	Diesel	Diesel	Combustible pesado
ENIS012185	Densidad 15 °C	kg/m3	784,2	845,1	898,6	865,6	
ENIS012185	Densidad 50 °C	kg/m3	753,0	820	875	841,4	
ASTMD7689	Punto de turbidez	°C		Por debajo de -95	Por debajo de -95	Por debajo de -95	
ASTMD7346 M	Punto de vertido	°C					
ENfSO3104	Viscosidad -20 °C	mm ² /s		9,809			
ENISO3104	Viscosidad 80 °C	mm ² /s					
ENISO3104	Viscosidad 100 °C	mm ² /s					
ASTMD7039	Azufre	mg/kg		1	5		
ASTMD6379	Aromáticos	% en vol		14,3			
ASTMD5291	Carbono	% en peso		85,9			
ASTMD5291	Hidrógeno	% en peso		13,4			
ASTMD3338	Valor de calentamiento	MJ/kg		45,746			
ASTMD2887	Bp °C	10 %	141	170	285	188	378
ASTMD2887	Bp °C	20 %	146	200	298	220	405
ASTMD2887	Bp °C	30 %	149	218	306	237	427
ASTMD2887	Bp °C	40 %	149	229	314	251	450
ASTMD2887	Bp °C	50 %	150	240	321	270	474
ASTMD2887	Bp °C	60 %	153	248	329	292	500
ASTMD2887	Bp °C	70 %	162	259	338	312	529
ASTMD2887	Bp °C	80 %	170	275	349	333	564
ASTMD2887	Bp °C	90 %	187	297	366	364	614

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar el peso molecular de cetoácidos, comprendiendo el método las etapas de:

- 5 a) proporcionar en un reactor una carga de alimentación que comprende al menos un cetoácido; y
b) someter la carga de alimentación a una o más reacciones de acoplamiento de C-C;

caracterizado por que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en presencia de hidrógeno; y en presencia de un sistema catalítico que tiene tanto actividad de hidrogenación como actividad de acoplamiento de C-C; a una temperatura entre 200 - 500 °C y a una presión entre 0,5 MPa - 15 MPa (5 - 150 bares), en donde el sistema catalítico comprende un 70 - 90 % en peso del catalizador de óxido metálico y un 10 - 30 % en peso del catalizador de metal noble y el catalizador de metal de transición; con la condición de que el sistema catalítico no añada hasta más de un 100 %, en donde el sistema catalítico comprende un catalizador de óxido metálico que tiene actividad de acoplamiento de C-C, y en donde el metal del catalizador de óxido metálico se selecciona entre el grupo que consiste en óxidos de uno o más de los siguientes metales: Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V, y otros metales de tierras raras, y en donde el sistema catalítico comprende un catalizador de metal noble y/o un catalizador de metal de transición que tienen actividad de hidrogenación y en donde el catalizador de metal noble y el catalizador de metal de transición se seleccionan entre el grupo que consiste en: Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W, o combinaciones de los mismos.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la carga de alimentación se introduce en el reactor en fase líquida.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en un solo reactor.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el sistema catalítico es una mezcla de uno o más catalizadores que tienen una actividad de hidrogenación y uno o más catalizadores que tienen una actividad de acoplamiento de C-C.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la carga de alimentación que se va a someter a la una o más reacciones de acoplamiento de C-C tiene un contenido de agua de un 15 % en peso o inferior.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el sistema catalítico comprende K_2O/TiO_2 y $NiMo/Al_2O_3$.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una temperatura de entre 240 - 400 °C, preferentemente de entre 250 - 350 °C.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una presión de entre 1 MPa - 6 MPa (10 - 60 bares), preferentemente de entre 1,5 MPa - 4,5 MPa (15 - 45 bares).

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la carga de alimentación comprende ácido levulínico.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que al menos un 60 % en peso de la carga de alimentación comprende un cetoácido.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo a una proporción de hidrógeno con respecto a hidrocarburo de 100 a 600 NI/l.

Figura 1 - Conversión de material lignocelulósico en ácido levulínico

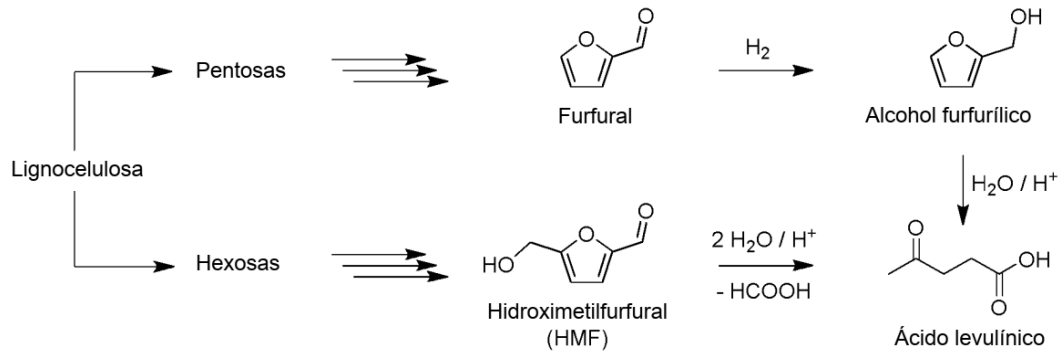


Figura 2 -Productos de reacción del ácido levulínico

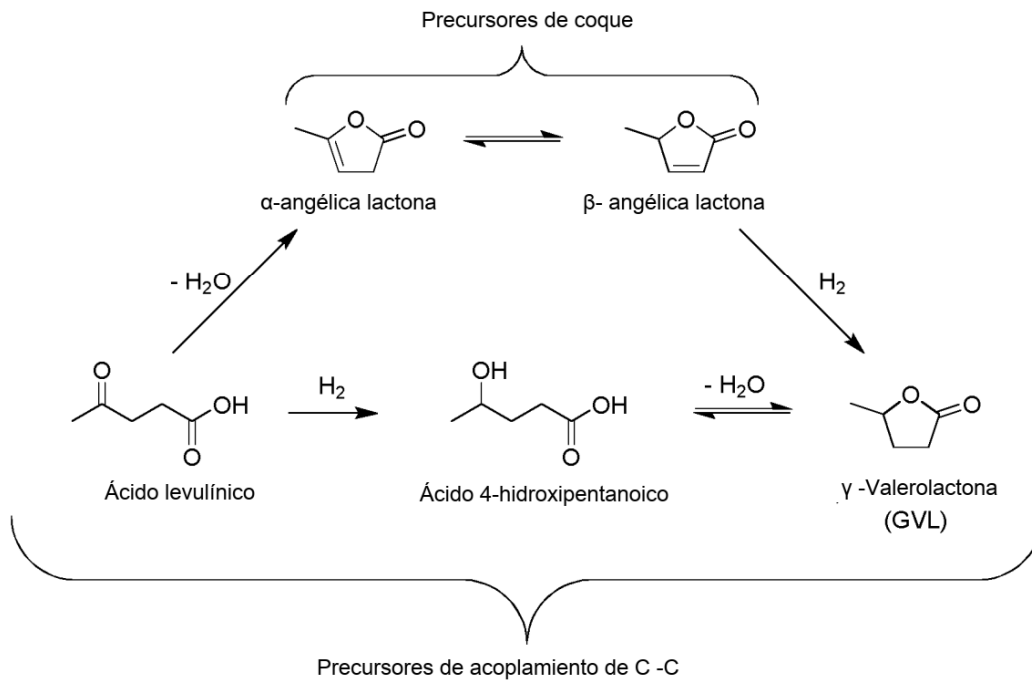


Figura 3 - Esquema del proceso para actualizar las reacciones de acoplamiento de C-C

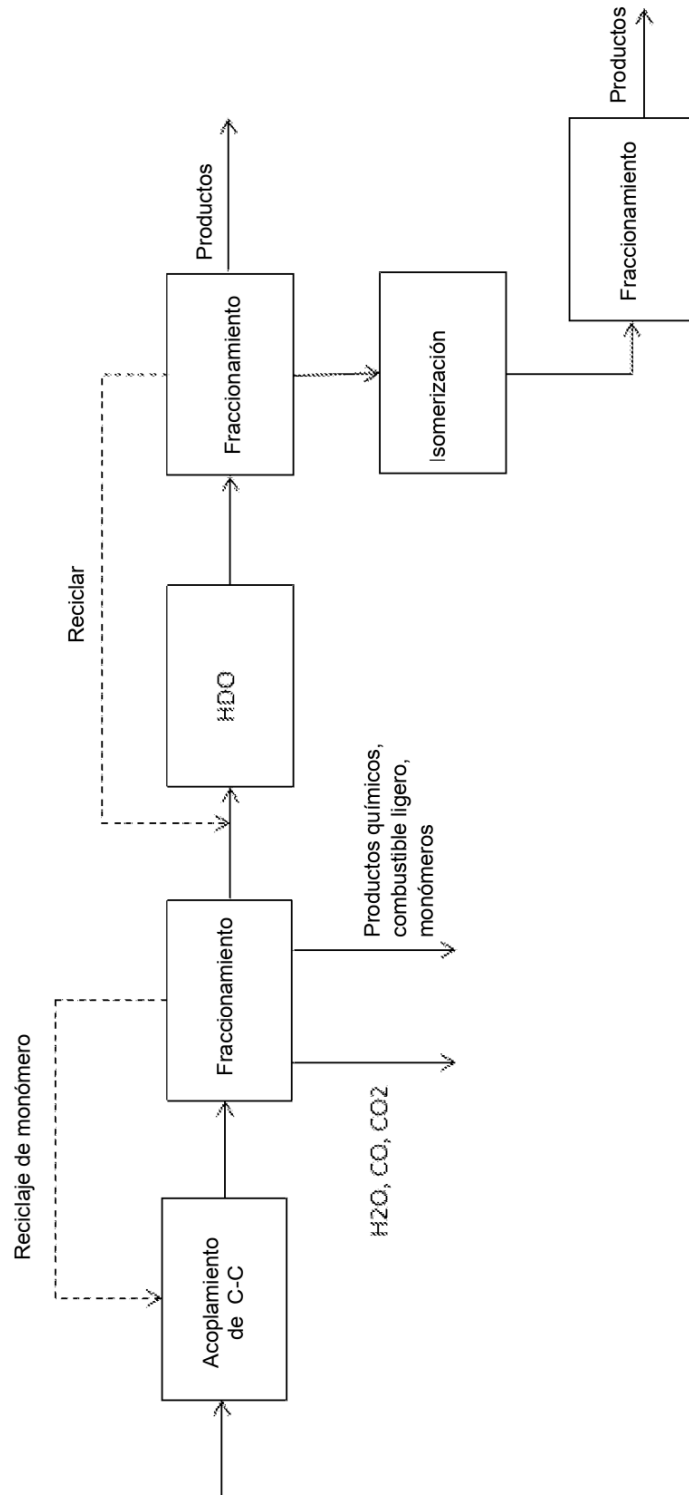


Figura 4 - Esquema del proceso

