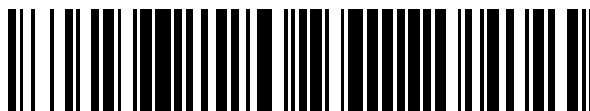


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 517**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2014** **E 14199725 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019** **EP 2924097**

54 Título: **Método para la conversión catalítica de cetoácidos e hidrotratamiento en hidrocarburos**

30 Prioridad:

26.03.2014 EP 14161793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LINDBLAD, MARINA;
IKONEN, ELIAS;
SELÄNTAUS, MAARIA y
KÄLDSTRÖM, MATS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 762 517 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 en hidrocarburos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a la conversión catalítica de cetoácidos, que incluye métodos de aumento del peso molecular de cetoácidos, así como al uso de dichos productos para la producción de hidrocarburos líquidos y/o gasolina o combustible diésel o componentes de aceite base.

10

Técnica anterior

Es de interés cada vez mayor la producción de hidrocarburos usados como combustibles o componentes de aceite base y productos químicos a partir de biomasa puesto 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 de biomasa. Se puede producir a partir de tanto pentosas como hexosas de material lignocelulósico (véase la Figura 1) a coste relativamente bajo. Algunas de las ventajas e inconvenientes del uso de ácido levulínico como molécula de plataforma se refieren al hecho de que se considera que es una molécula reactiva debido a tanto su funcionalidad ceto como ácido.

20

Se han sugerido los ésteres de ácido levulínico como componentes de combustible, así como aditivos de flujo en frío en combustibles diésel, y en particular se han usado los ésteres metílicos y etílicos como aditivos en combustible diésel. La gamma-valerolactona (GVL), que se puede obtener mediante reducción de ácido levulínico, se ha usado como un aditivo para combustible en gasolina. La reducción adicional de GVL en 2-metiltetrahydrofurano (MTHF) proporciona un producto que se puede mezclar con gasolina de hasta 60 %. También se han sugerido como biocombustibles los valeratos de alquilo producidos a partir de ácido levulínico.

25

El ácido levulínico también se ha usado para la producción de combustibles de hidrocarburo líquido por varias vías catalíticas, que incluyen un método de producción de una distribución de alquenos, la distribución centrada alrededor C_{12} , que implica convertir GVL acuosa en un primer sistema de reactor en butenos, seguido por la 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 C_9 (5-nonanona) reduciendo ácido levulínico en GVL sobre un catalizador de Ru/C en un reactor, seguido por reacción de 40 % en peso de GVL en agua y H_2SO_4 0,02 M en una disposición de doble lecho de Pd/Nb₂O₅ + óxido de cerio-óxido de circonio a 325-425 °C, 14 bares, WHSV = 0,8-0,5 h⁻¹ en otro reactor. Puede ser ventajoso el uso de múltiples reactores ya que puede ofrecer más control sobre el proceso en comparación con el uso de un único reactor. Sin embargo, los múltiples reactores aumentan el número de etapas de proceso, que aumenta el coste de capital del proceso.

35

40

El documento de patente US 2006/0135793 A1 (concedido a Blessing y Petrus) desvela la dimerización de ácido levulínico en una unidad C_{10} en presencia de hidrógeno, con un catalizador heterogéneo ácido fuerte, por ejemplo catalizador de resina de intercambio iónico, que comprende un metal de hidrogenación, a una temperatura en el intervalo desde 60 hasta 170 °C y una presión de 1 a 200 bares (absolutos). El ejemplo indica como productos principales dímeros de ácido levulínico (26 %) y ácido levulínico sin reaccionar (70 %). Se prefieren temperaturas de reacción relativamente bajas debido a la inestabilidad térmica de las resinas de intercambio iónico a temperaturas superiores a 150 °C. El documento de patente US 2013/0237728 desvela un método de aumento del peso molecular de un cetoácido.

45

50

Sumario de la invención

El uso de un único reactor en comparación con múltiples reactores puede ser ventajoso en que se reduce el número de etapas de proceso y, por tanto, aumenta la economía de proceso. Algunos de los inconvenientes asociados a la vías directas de mejora, por ejemplo usando reactores individuales, son que estas reacciones generan productos intermedios altamente reactivos con más de un grupo funcional, que pueden reaccionar adicionalmente en otras moléculas no deseadas. La reducción de las moléculas no deseadas por vías directas de mejora normalmente implica un menor rendimiento de la composición de producto deseado. Normalmente, la supresión de reacciones secundarias que producen moléculas no deseadas se lleva a cabo usando soluciones acuosas diluidas de ácido levulínico como materia prima. Por consiguiente, en algunas situaciones se puede preferir una vía indirecta de mejora de una materia prima usando múltiples reactores o múltiples lechos de catalizador en un único reactor en comparación con una vía directa de mejora.

55

60

Por consiguiente, existe una necesidad de procesos adicionales para mejorar el ácido levulínico y otros cetoácidos a compuestos de mayor peso molecular, que son adecuados para su uso como, por ejemplo, combustible o componentes de aceite base o productos químicos o como componentes en la producción de combustible o

65

componentes de aceite base o productos químicos. En particular, existe una necesidad de dichos procesos adicionales, que reducen los costes de procesamiento, entre otros, mejorando el rendimiento de los componentes deseados o productos químicos y/o reducen el consumo global de catalizador mejorando la vida útil del catalizador.

5 La presente invención se hizo en vista del estado de la técnica descrito anteriormente, y uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar métodos que permitan la mejora de los cetoácidos tales como ácido levulínico a compuestos de mayor peso molecular.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar la mejora de los cetoácidos a compuestos de mayor peso molecular con buen rendimiento y a bajos costes de procesamiento.

15 Para resolver el problema, la presente invención proporciona un método de aumento del peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método las etapas de proporcionar en un reactor una materia prima que comprende al menos un cetoácido, someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento C-C, en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan en presencia de un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico y en donde el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es al menos 30 % en peso. El sistema de catalizador comprende óxido de tungsteno, óxido de cerio o sílice soportada sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio u óxido de cromo.

20 En la etapa de someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento C-C, el al menos un cetoácido experimenta al menos una reacción de acoplamiento C-C con otro cetoácido o derivado de cetoácido presente en la materia prima para aumentar el peso molecular del cetoácido. Los cetoácidos que participan en la reacción de acoplamiento C-C pueden ser del mismo tipo teniendo la misma fórmula química o de un tipo diferente. El derivado de cetoácido incluye todos los compuestos directamente obtenibles del cetoácido mediante reacciones de acoplamiento C-C u otras reacciones. Los derivados de cetoácido se pueden seleccionar de la lista que consiste en lactonas y derivados de lactona de cetoácidos, y ácido pentanoico.

25 En una reacción de acoplamiento C-C, el al menos un cetoácido reacciona con otro reactante con formación de un nuevo enlace carbono-carbono en el producto. En otras palabras, el peso molecular del cetoácido aumenta usando el cetoácido como precursor directo (reacción de una etapa) y dentro de un único reactor o un único lecho de catalizador. Como era de esperar, pueden ocurrir reacciones de acoplamiento C-C adicionales de manera que aumente adicionalmente el peso molecular del producto de la reacción de acoplamiento C-C. Estas reacciones adicionales se realizan en el mismo (único) reactor o lecho de catalizador.

30 Es decir, los inventores de la presente invención en un primer aspecto de la invención encontraron que un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico cataliza múltiples tipos de reacciones de acoplamiento C-C de cetoácidos en una solución fuerte (al menos 30 % en peso) de cetoácidos que permite la producción de compuestos de mayor peso molecular de cetoácidos con un buen rendimiento y en un reactor.

35 El uso de soluciones fuertes de cetoácidos permite la alta probabilidad de reacciones de acoplamiento C-C entre dos cetoácidos, proporcionando así un alto rendimiento de productos deseados y bajas cantidades de productos secundarios. El disolvente de la solución (fuerte) puede ser cualquier cetoácido, preferentemente el "*al menos un cetoácido*". Además, se pueden usar agua y/o disolventes orgánicos. Preferentemente, el al menos un cetoácido actúa de disolvente.

40 El sistema de catalizador tiene preferentemente un área superficial específica de desde 10 hasta 500 m²/g. La superficie específica, en general, se determina por el método BET, que mide la isoterma de adsorción de nitrógeno (ASTM D-3663).

45 Preferentemente, el sistema de catalizador tiene una cantidad total de sitios de ácido en el intervalo de 30 y 500 μmol/g. El número total de sitios de ácido se puede medir con el método de NH₃-TPD, que es un método comúnmente usado para determinar el número de sitios de ácido y se ha desvelado, por ejemplo, en M. Lashdaf et al., Microporous and Mesoporous Materials 75 (2004) 149-158. En el método de NH₃-TPD, se usa la temperatura de adsorción de NH₃ de 200 °C.

50 En la presente invención, el al menos un cetoácido es preferentemente un γ-cetoácido, lo más preferentemente ácido levulínico. Además del al menos un cetoácido, se pueden emplear uno o más cetoácidos adicionales.

55 El reactor empleado en el método de la presente invención puede ser un reactor de flujo, preferentemente un reactor de flujo continuo, o un reactor discontinuo, preferentemente con agitación. Se prefiere un tipo de reactor de flujo desde el punto de vista de la eficiencia de producción. Cuando se usa un reactor de flujo, el sistema de catalizador se inmoviliza preferentemente en el reactor.

60 La invención proporciona un método para la producción a escala industrial de productos de mayor peso molecular de

cetoácidos y, por tanto, las reacciones de acoplamiento C-C se realizan usando una materia prima que tiene una alta concentración de cetoácidos. Preferentemente, el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es al menos 40 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, más preferentemente al menos 70 % en peso, incluso más preferentemente al menos 90 % en peso, e incluso más preferentemente al menos 95 % en peso. Si están presentes múltiples cetoácidos en la materia prima, el "contenido del al menos un cetoácido" se refiere al contenido total de todos los cetoácidos.

A este respecto, se debe observar que el término "materia prima" en la presente invención incluye todo el material alimentado al reactor, excepto el material que constituye el sistema de catalizador. Así, el cálculo del contenido del al menos un cetoácido en la materia prima no considera la cantidad de catalizador.

Se ha encontrado que el agua reduce la formación de precursores de coque durante las reacciones de acoplamiento C-C, pero también se ha encontrado que reduce la actividad del sistema de catalizador. El contenido de agua en la materia prima es preferentemente inferior a 5,0 % en peso, y más preferentemente inferior a 2,0 % en peso e incluso más preferentemente inferior a 1,0 % en peso. El cálculo del contenido de agua en la materia prima no considera la cantidad de catalizador.

Existen varios óxidos metálicos, que se pueden usar en el sistema de catalizador para catalizar las reacciones de acoplamiento C-C de cetoácidos. Preferentemente, el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de W, Be, B, Mg, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Bi, La, Ce, Th y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de Zr, Ti, Si, Al, V, Cr, o una combinación de estos, no siendo el primer óxido metálico el mismo que el segundo óxido metálico. Las combinaciones de óxidos metálicos incluyen mezclas de óxidos metálicos individuales (soluciones sólidas), óxidos metálicos mixtos y óxidos metálicos soportados.

El sistema de catalizador comprende una mezcla del primer óxido metálico y el segundo óxido metálico, en donde el segundo óxido metálico es al menos uno seleccionado de óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio, óxido de cromo, preferentemente óxido de circonio u óxido de titanio. El primer óxido metálico se soporta sobre el segundo óxido metálico.

En la presente invención, la mezcla de óxidos metálicos incluye óxidos metálicos soportados, donde el óxido metálico más activo se deposita sobre el óxido metálico que actúa de vehículo.

Se pueden usar diversos métodos para la preparación de mezclas de óxidos metálicos. En la preparación de óxidos metálicos mixtos, los precursores de óxido metálico se ponen juntos de la fase gaseosa o solución líquida antes de la transformación en forma de óxido. En la preparación de óxidos metálicos soportados, un precursor de óxido metálico se pone de la fase gaseosa o solución líquida sobre un soporte sólido en forma de óxido (o hidróxido) antes de la transformación del precursor de óxido metálico en forma de óxido.

El primer óxido metálico se soporta sobre un segundo soporte de óxido metálico, en donde el segundo óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio, óxido de cromo, preferentemente óxido de circonio u óxido de titanio.

Preferentemente, la densidad superficial de átomos metálicos del primer óxido metálico soportado sobre el segundo óxido metálico es desde 0,5 hasta 20 átomos metálicos/nm². La densidad superficial de átomos metálicos del primer óxido metálico en el sistema de catalizador se calcula basándose en el contenido de óxido metálico en el catalizador y el área superficial específica del sistema de catalizador.

El sistema de catalizador comprende óxido de tungsteno, óxido de cerio o sílice soportada sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio, óxido de cromo, preferentemente óxido de circonio u óxido de titanio. También se puede emplear un soporte constituido de múltiples óxidos seleccionados de los segundos óxidos metálicos anteriores.

Preferentemente, el primer óxido metálico es óxido de tungsteno, óxido de cerio o sílice, y el contenido del primer óxido metálico en el sistema de catalizador es 1,0 a 40,0 % en peso, preferentemente 2,0 a 30,0 % en peso, adicionalmente preferentemente 13,0 a 30,0 % en peso, calculado en peso del óxido metálico en relación con la masa total del catalizador. El contenido de óxido metálico se determina midiendo el contenido de metal en el catalizador y calculando el contenido de óxido metálico en el que el metal está presente en el mayor número de oxidación, si existen múltiples óxidos (estables) de un metal.

Preferentemente, la materia prima se introduce en el reactor en fase líquida, a diferencia de, por ejemplo, la fase gaseosa. Una de las ventajas de introducir la materia prima en el reactor en la fase líquida es que no se requiere calentar la materia prima para preparar una corriente gaseosa. Además, la presencia de componentes sólidos en la materia prima puede conducir a la obstrucción del catalizador. Por tanto, se prefiere que la materia prima esté en fase líquida y no incluya una cantidad considerable de material sólido, por ejemplo inferior a 4,0 % en peso, preferentemente inferior a 1,0 % en peso, más preferentemente inferior a 0,2 % en peso de material sólido. Aquí, el material sólido incluye material sólido suspendido o dispersado en una fase líquida.

La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se puede(n) controlar ajustando varios parámetros, que incluyen por selección de condiciones de reacción tales como: temperatura, presión, y velocidad espacial horaria en peso (WHSV) (kg de materia prima/kg de catalizador por hora).

La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realiza(n) preferentemente a una temperatura de 200-350 °C, preferentemente 210-300 °C, más preferentemente 220-280 °C e incluso más preferentemente 220-260 °C. Se encontró que este intervalo de temperatura era particularmente adecuado para obtener un alto grado de productos de reacción de peso molecular medio (C8-C25) mientras que se evitaba la excesiva polimerización y la coquización del catalizador.

Preferentemente, la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan a una presión de 0,5-100 bares, preferentemente 1,0-50 bares, más preferentemente 1,0-20 bares.

Las reacciones de acoplamiento C-C se realizan preferentemente a una velocidad espacial horaria en peso de 0,05 h⁻¹ a 2,0 h⁻¹, preferentemente 0,1 h⁻¹ a 1,8 h⁻¹, más preferentemente 0,2 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹, lo más preferentemente 0,25 h⁻¹ a 1,25 h⁻¹. La WHSV tiene una influencia sobre la composición del material resultante, puesto que determina el tiempo de contacto eficaz de reactivo y catalizador. Los intervalos anteriormente mencionados han mostrado proporcionar un alto grado de productos favorables.

La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se pueden realizar en presencia de hidrógeno. En este caso, el hidrógeno se alimenta al reactor como parte de la materia prima, o simultáneamente con el resto de la materia prima, o se introduce mediante una entrada separada dentro del reactor.

También es posible realizar la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C en ausencia de hidrógeno y recuperar el catalizador añadiendo hidrógeno a la reacción o en el transcurso de una mezcla de etapas de lavado de vez en cuando.

Las reacciones de acoplamiento C-C se pueden realizar a una relación de alimentación (H₂/materia prima líquida) de 100-3000 NI/I, preferentemente 200-2000 NI/I, más preferentemente 500-1800 NI/I y lo más preferentemente 500-1500 NI/I. Aquí, la materia prima líquida se refiere a materia prima, que está predominantemente en forma líquida en las condiciones de reacción.

Si la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan en presencia de hidrógeno, el sistema de catalizador también puede comprender al menos un metal de hidrogenación seleccionado del Grupo VIII de la Tabla periódica de elementos, preferentemente de Co, Ni, Ru, Rh, Pd y Pt.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de hidrocarburos a partir de una materia prima que comprende al menos un cetoácido.

Breve descripción de los dibujos

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

La Figura 2 muestra un esquema que ilustra algunos productos de reacción de ácido levulínico, que incluyen posibles precursores de coque y posibles precursores de acoplamiento C-C. La figura no pretende cubrir 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 de reducción de los precursores de coque de angelica-lactona por hidrogenación, y también ilustra que el éster intermolecular de ácido 4-hidroxipentanoico, GVL, puede estar en equilibrio con el propio ácido 4-hidroxipentanoico.

La Figura 3 muestra una visión general de un posible esquema de proceso para mejorar más los productos de las reacciones de acoplamiento C-C.

La Figura 4 muestra una visión general de un posible esquema de proceso para preparar y mejorar los productos de las reacciones de acoplamiento C-C.

Descripción detallada de la invención

Uno de los retos en aumentar el peso molecular de cetoácidos por reacciones de acoplamiento C-C es la alta reactividad de los productos intermedios, que da como resultado un grado de oligomerización demasiado alto de los componentes de partida.

Los inventores han encontrado que la oligomerización de un cetoácido, específicamente de ácido levulínico, en presencia de un catalizador de base sólido tal como K₂O/TiO₂, da como resultado la alta formación de coque y alquitrán, que envenenan el catalizador inhibiendo los sitios reactivos sobre la superficie del catalizador y con el

tiempo dan como resultado la obstrucción del reactor. Sin quedar ligado a teoría alguna, se sugiere que esto ocurre debido a las reacciones de ácido levulínico con precursores más reactivos tales como angelica-lactonas, que son conocidas por tener una alta una tendencia a polimerizar a temperaturas superiores a 200 °C.

5 Se intentaron reducir las reacciones de polimerización no deseadas y controlar las reacciones de oligomerización y coquización realizando las reacciones en soluciones acuosas diluidas. Sin embargo, se encontró que la adición de agua para suprimir las reacciones de coquización también redujo el rendimiento del catalizador de base dando como resultado rendimientos bajos de los productos de oligomerización deseados.

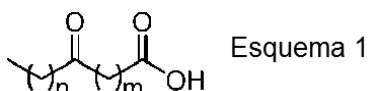
10 La invención se basa en el sorprendente hallazgo de que el peso molecular de los cetoácidos puede ser selectivamente elevado sometiendo los cetoácidos a reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico. Se ha encontrado que el uso de un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer y un segundo óxido metálico suprime la tendencia a la coquización de los productos de reacción y simultáneamente cataliza múltiples tipos de reacciones de acoplamiento C-C dando como resultado la formación de nuevos enlaces carbono-carbono entre los reactantes en soluciones.

Por consiguiente, es un aspecto de la presente invención un método de aumento del peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método las etapas de proporcionar en un reactor una materia prima que comprende al menos un cetoácido, someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento C-C, en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan en presencia de un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico y en donde el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es al menos 30 % en peso. El sistema de catalizador comprende óxido de tungsteno, óxido de cerio o sílice soportada sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio u óxido de cromo.

La presente invención también se refiere a un método de aumento del peso molecular de cetoácidos.

30 Los cetoácidos son moléculas orgánicas que tienen tanto una función ceto ($>C=O$) así como una función ácido carboxílico ($COOH$) o carboxilato (COO^-). En la presente memoria descriptiva, formas especiales de cetoácidos incluyen realizaciones donde la función ceto es un aldehído ($-CH=O$).

En la presente invención, el cetoácido puede ser, por ejemplo, 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 una funcionalidad ceto, y más de una función ácido carboxílico. Preferentemente, el cetoácido solo tiene una funcionalidad ceto y una funcionalidad ácido carboxílico.



40 El Esquema 1 ilustra a modo de ejemplo cetoácidos según la presente invención, por ejemplo donde n y m son números enteros cada uno seleccionado independientemente entre sí de la lista que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Preferentemente, el cetoácido es un gamma-cetoácido, preferentemente ácido levulínico ($m=2, n=0$).

45 Preferentemente, el peso molecular de los cetoácidos en la materia prima aumenta al menos 40 % o más. Preferentemente, el peso molecular aumenta para ser desde 150 hasta 1000 g/mol, tal como 160 a 500 g/mol. Donde el cetoácido es un cetoácido C4-C7, el peso molecular se puede aumentar a las moléculas correspondientes que tienen una cadena de carbono C7-C35, tal como una cadena de carbono C8-C30.

50 Por ejemplo, es preferible que más de 50 % en peso del producto de reacción pertenezca al grupo que contiene productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización de cetoácido. Por productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización se indican productos de reacción referentes a dos, tres, cuatro, cinco y seis moléculas de uno o más de cetoácidos que se acoplan juntas. En el caso de una materia prima que comprende derivados de cetoácidos, además de cetoácidos, los productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización pueden contener además productos de acoplamiento C-C mixtos que comprenden uno o más cetoácidos y/o sus derivados. Los productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización derivan de al menos un cetoácido, tal como al menos dos cetoácidos, al menos tres cetoácidos, al menos cuatro cetoácido, al menos cinco cetoácidos, al menos seis cetoácidos.

60 En la presente invención, el peso molecular de los cetoácidos aumenta mediante una o más reacciones de acoplamiento C-C. Se conocen en la técnica muchas reacciones de acoplamiento C-C, y el experto sería capaz de identificar dichas reacciones de acoplamiento C-C basándose en las condiciones de reacción proporcionadas. En particular, las reacciones de acoplamiento C-C pueden ser reacciones de cetonización o reacciones que avanzan a

través de un producto intermedio de enol o enolato. En la presente invención, las reacciones de acoplamiento C-C se pueden seleccionar de la lista que comprende: reacciones y condensaciones de tipo aldol, cetonizaciones, reacciones donde el acoplamiento C-C implica un alqueno, así como otras reacciones de oligomerización. Las reacciones de acoplamiento C-C pueden avanzar con dos tipos idénticos de moléculas (es decir, el mismo compuesto) o puede ser una reacción cruzada entre dos tipos diferentes de moléculas (es decir, entre diferentes compuestos).

La reactividad del catalizador depende del número de sitios activos sobre la superficie del catalizador y de la superficie específica del catalizador. Preferentemente, el sistema de catalizador tiene un área superficial específica de desde 10 hasta 500 m²/g. El sistema de catalizador que tiene un área superficial específica en estos intervalos ha mostrado proporcionar reactividad suficiente para obtener alto rendimiento de los productos deseados de la reacción de acoplamiento C-C tales como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros y hexámeros de un cetoácido, pero al mismo tiempo para minimizar las reacciones de cetoácidos a precursores de coque.

La reactividad de un sistema de catalizador ácido sólido también depende de la cantidad total de sitios ácidos, que preferentemente está en el intervalo de 30 a 500 μmol/g.

Preferentemente, la materia prima comprende como el principal componente uno o más cetoácidos. Por ejemplo, el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es al menos 40 % en peso, tal como al menos 50 % en peso, al menos 70 % en peso, al menos 90 % en peso, o al menos 95 % en peso.

Preferentemente, el contenido de agua en la materia prima es inferior a 5,0 % en peso, preferentemente inferior a 2,0 % en peso, más preferentemente inferior a 1,0 % en peso. Preferentemente, no está presente agua en la materia prima. Sin embargo, se puede producir agua interna en algunas reacciones de condensación.

Se encontró que la conversión de cetoácido en los productos deseados de la reacción de acoplamiento C-C aumentaba a medida que aumentaba el contenido de cetoácido en la materia prima. Se encontró que la presencia de agua reducía las reacciones de ácido levulínico a precursores de coque, pero la adición de agua también disminuyó la actividad de catalizador y se redujo el rendimiento de productos deseados de la reacción de acoplamiento C-C. El rendimiento de los productos de acoplamiento de C-C tiene que ser suficientemente alto para permitir un proceso económicamente factible para la producción de componentes de combustible y productos químicos a partir de cetoácidos.

La materia prima se puede obtener del procesamiento de material lignocelulósico, y dicho material procesado se puede usar directamente, o purificar a grados variables antes de ser usado como una materia prima en el método de la presente invención. El ácido levulínico se puede producir, por ejemplo, con el método de Biofine desvelado en el documento de patente US5608105.

Preferentemente, la materia prima comprende ácido levulínico y el ácido levulínico se puede combinar con uno o varios de otros cetoácidos o derivados de cetoácidos.

Los derivados de cetoácido se pueden seleccionar de la lista que consiste en lactonas y derivados de lactona de cetoácidos, y ácido pentanoico.

La materia prima puede comprender una mezcla de ácido levulínico en combinación con derivados de cetoácido, tales como al menos 30 % en peso de ácido levulínico y al menos 10 % en peso de derivado(s) de ácido levulínico basados en la masa total de materia prima.

Además de cetoácidos y derivados de cetoácido, la materia prima también puede contener aldehídos, tales como furfural o hidroximetilfurfural.

Preferentemente, el primer óxido metálico del sistema de catalizador usado en la invención comprende un óxido de uno de W, Be, B, Mg, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Bi, La, Ce, Th y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de Zr, Ti, Si, Al, V, Cr, o una combinación de estos, no siendo el primer óxido metálico el mismo que el segundo óxido metálico. Las combinaciones de óxidos metálicos según la invención son óxidos metálicos soportados.

El sistema de catalizador comprende óxido de tungsteno, óxido de cerio o sílice soportada sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio, óxido de cromo, preferentemente óxido de circonio u óxido de titanio. Aquí, el tungsteno, cerio u óxidos de silicio representan los óxidos metálicos que tienen mayor actividad. Estos óxidos han mostrado proporcionar buenas propiedades de reacción. Además, los vehículos mencionados anteriormente han mostrado proporcionar buenas propiedades de soporte sin afectar la función de la parte más activa, que incluye una interacción sinérgica. Además, las combinaciones mencionadas anteriormente permiten usar el catalizador durante un largo periodo de tiempo sin deterioro y/ o solución en el medio de reacción ácido y así permiten consumo de catalizador global reducido.

Preferentemente, el contenido del primer óxido metálico en el sistema de catalizador es 1,0 a 40,0 % en peso, preferentemente 2,0 a 30,0 % en peso, adicionalmente preferentemente 13,0 a 30,0 % en peso, calculado en peso del óxido metálico con respecto a la masa total del catalizador.

Preferentemente, la materia prima se proporciona en un único reactor, o único lecho de reactor. El reactor debe ser capaz de ser presurizado, y de acomodar la materia prima y el sistema de catalizador. El reactor debe tener medios tales como una o más entradas y/o salidas, para suministrar gases y añadir/extraer materia prima. Además, preferentemente están presentes medios de control de la presión y temperatura.

La materia prima se introduce preferentemente en el reactor en fase líquida, a diferencia de, por ejemplo, la fase gaseosa. Una de las ventajas de introducir la materia prima en el reactor en la fase líquida es que no se requiere calentar la materia prima para preparar una corriente gaseosa. Además, la presencia de componentes sólidos en la materia prima puede conducir a obstrucción del catalizador. Por tanto, se prefiere que la materia prima esté en fase líquida y no incluya una cantidad considerable de material sólido, por ejemplo inferior a 4,0 % en peso, preferentemente inferior a 1,0 % en peso, más preferentemente inferior a 0,2 % en peso de material sólido. Aquí, el material sólido incluye material sólido dispersado o suspendido en una fase líquida.

La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan predominantemente en la fase líquida, a diferencia de la fase gaseosa, que significa que la reacción está teniendo lugar al menos predominantemente sobre el catalizador en la fase líquida. La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se pueden realizar completamente en la fase líquida.

Los inventores encontraron que la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se pueden controlar ajustando varios parámetros, que incluyen la selección apropiada de condiciones de reacción tales como: temperatura, presión y velocidad espacial horaria en peso (WHSV) y tiempo de reacción/tiempo de residencia.

Se ha encontrado que la temperatura de reacción tiene un efecto significativo sobre la distribución de producto. A temperaturas inferiores a 200 °C, el rendimiento de los productos de acoplamiento C-C pueden ser demasiado bajo y a temperaturas superiores a 400 °C el rendimiento puede disminuir debido a la formación de coque y otros productos de polimerización no deseados. La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan preferentemente a una temperatura de 200-400 °C, preferentemente 210-300 °C, más preferentemente 220-280 °C e incluso más preferentemente 220-260 °C. Se encontró que los intervalos de temperatura anteriormente citados eran particularmente adecuados para obtener un alto grado de productos de reacción de peso molecular medio (C8-C30) mientras que evitaban la excesiva polimerización y coquización del catalizador.

Puesto que la mayoría de las reacciones de acoplamiento C-C tienen lugar en fase líquida, la presión y temperatura se seleccionan adecuadamente para mantener los reactantes en fase líquida. Ventajosamente, la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan a una presión de 0,5-100 bares, preferentemente 1,0-50 bares, más preferentemente 1,0-20 bares.

Las reacciones de acoplamiento C-C se realizan preferentemente a una velocidad espacial horaria en peso (kg de materia prima/kg de catalizador*hora) de 0,05 h⁻¹ a 2,0 h⁻¹, preferentemente 0,1 h⁻¹ a 1,8 h⁻¹, más preferentemente 0,2 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹, lo más preferentemente 0,25 h⁻¹ a 1,25 h⁻¹. La WHSV tiene una influencia sobre la composición del material resultante, puesto que determina el tiempo de contacto eficaz de reactivo y catalizador. Los intervalos anteriormente mencionados han mostrado proporcionar un alto grado de productos favorables.

La(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C puede(n) avanzar en presencia de hidrógeno que se alimenta en el reactor como parte de la materia prima. El hidrógeno se puede mezclar con uno o varios de otros gases, preferentemente un gas inerte tal como nitrógeno, argón, helio, u otro de los gases nobles, o gas que se comporta de forma inerte en las condiciones de reacción de la presente invención. Por que se comporta de forma inerte se considera que el gas no debe participar a un mayor grado como un miembro de reacción, y preferentemente el gas inerte debe participar tan poco como sea posible, tal como no participar en absoluto. Se encontró que el rendimiento del sistema de catalizador mejoraba adicionalmente mediante la adición de hidrógeno en la alimentación disminuyendo el grado de oligomerización y la conversión de cetoácido en componentes no deseados. La adición de hidrógeno no introducirá actividad de hidrogenación, a menos que el sistema de catalizador comprenda un metal de hidrogenación, pero se propone que modifica las propiedades superficiales del óxido metálico reducible que es parte del sistema de catalizador.

Las reacciones de acoplamiento C-C se pueden realizar a una relación de flujo (H₂/materia prima líquida) de 100-3000 NI/I, preferentemente 200-2000 NI/I, más preferentemente 500-1800 NI/I y lo más preferentemente 500-1500 NI/I.

Cuando se realiza la reacción en presencia de hidrógeno, el sistema de catalizador puede comprender al menos un metal de hidrogenación, además del primer y segundo óxidos metálicos. El metal de hidrogenación se selecciona preferentemente del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, preferentemente de Co, Ni, Ru, Rh, Pd y Pt.

Se encontró que un sistema de catalizador que comprende un metal de hidrogenación aumentaba adicionalmente la estabilidad del catalizador y suprimía las reacciones de oligomerización en componentes no adecuados para su uso como componentes combustibles o productos químicos.

5 A continuación, se desvela un producto de la reacción de acoplamiento C-C obtenible por el método según la presente invención. Este producto se puede usar directamente como combustible o componentes de aceite base o productos químicos o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de aceite base o productos químicos.

10 El producto de la reacción de acoplamiento C-C obtenible por los métodos de la presente invención se puede someter - si se desea - además a una etapa de hidrodesoxigenación (HDO) para retirar oxígeno, que preferentemente produce material completamente desoxigenado (es decir, compuestos de hidrocarburo que no tienen átomos de oxígeno). Los hidrocarburos producidos se pueden usar como combustible o componentes de aceite base o productos químicos o como componentes de partida en la producción de combustible o componentes de aceite base o productos químicos. Los productos hidrodesoxigenados también se pueden isomerizar adicionalmente en isoparafinas.

Una de las ventajas de la presente invención es que los cetoácidos producidos a partir de materiales renovables pueden mejorar a hidrocarburos de mayor peso molecular y/o derivados de hidrocarburo, que se pueden usar como combustible o componentes de aceite base o productos químicos o como componentes de partida en la producción de combustible o componentes de aceite base o productos químicos.

25 Los productos de la reacción de acoplamiento C-C se pueden fraccionar para retirar posibles monómeros de cetoácido sin reaccionar y otros componentes de bajo peso molecular tales como el agua y CO₂ formados en las reacciones de acoplamiento C-C del producto de reacción como se ilustra en la Figura 3. El fraccionamiento se puede realizar por cualquier medio convencional tal como destilación. Opcionalmente se puede recircular el monómero de cetoácido sin reaccionar y combinar con la alimentación del primer reactor.

30 Otro aspecto de la presente invención implica un método para la producción de hidrocarburos, comprendiendo el método las etapas de aumentar el peso molecular de un cetoácido usando el método de la presente invención para obtener un producto de la reacción de acoplamiento C-C y someter el producto de la reacción de acoplamiento C-C a una etapa de hidrodesoxigenación y opcionalmente a una etapa de isomerización.

35 El catalizador de HDO empleado en la etapa de hidrodesoxigenación puede comprender un metal de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador de HDO seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos. La etapa de hidrodesoxigenación se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 100-500 °C y a una presión de 10-150 bares.

40 Se pueden separar el agua y los gases ligeros del producto de HDO con cualquier medio convencional tal como destilación. Después de la retirada de agua y gases ligeros, el producto de HDO se puede fraccionar en una o más fracciones adecuadas para su uso como gasolina, combustible de aviación, diésel o componentes de aceite base. El fraccionamiento se puede realizar por cualquier medio convencional, tal como destilación. Opcionalmente, se puede recircular parte del producto de la etapa de HDO y combinar con la alimentación del reactor de HDO.

45 A continuación, se desvela una composición de hidrocarburo obtenible por el método según la presente invención. Este producto se puede usar como combustible o componentes de aceite base o productos químicos o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de aceite base o productos químicos.

50 La composición de hidrocarburo que es obtenible por el método según la presente invención puede ser una composición de hidrocarburo que comprende al menos 30 % en peso de parafinas, al menos 50 % en peso de naftenos, menos de 10 % en peso de aromáticos, y en donde al menos 70 % en peso de los hidrocarburos tienen un número de carbonos desde 8 hasta 10. Preferentemente, esta composición de hidrocarburo se usa como combustible de gasolina o como componente de combustible de gasolina.

55 La composición de hidrocarburo que es obtenible por el método según la presente invención puede ser una composición de hidrocarburo que comprende al menos 60 % en peso de hidrocarburos alifáticos, al menos 30 % en peso de aromáticos, y en donde al menos 70 % en peso de los hidrocarburos tienen un número de carbonos desde 9 hasta 24. Preferentemente, esta composición de hidrocarburo se usa como combustible diésel o como componente de combustible diésel.

60 El producto de la etapa de hidrodesoxigenación también se puede someter a una etapa de isomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador de isomerización. Tanto la etapa de hidrodesoxigenación como la etapa de isomerización se pueden realizar en el mismo reactor. El catalizador de isomerización puede ser un catalizador bifuncional de metal noble, por ejemplo catalizador de Pt-SAPO o Pt-ZSM. La etapa de isomerización se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 200-400 °C y a una presión de 20-150 bares.

Se prefiere que solo una parte del producto de HDO se someta a una etapa de isomerización, en particular la parte de producto de HDO que se somete a isomerización puede ser la fracción pesada que hierve a o por encima de la temperatura de 300 °C.

- 5 El producto de hidrocarburo obtenible de la etapa de hidrodesoxigenación y/o isomerización se puede usar como combustible o componentes de aceite base o productos químicos o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de aceite base o productos químicos.

- 10 Generalmente, la elección de someter el producto de HDO a isomerización es altamente dependiente de las propiedades deseadas de los productos finales. En caso de que el producto de HDO contenga una alta cantidad de n-parafinas, el producto de HDO se puede someter a la etapa de isomerización para convertir al menos parte de las n-parafinas en isoparafinas para mejorar las propiedades en frío del producto final.

Ejemplos

15

Materiales

- 20 Como catalizadores de ejemplo, se usaron WO_3/ZrO_2 , $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ con las composiciones presentadas en la Tabla 1 en las reacciones de acoplamiento C-C de ácido levulínico. Los catalizadores están disponibles de Saint-Gobain NORPRO.

Tabla 1. Composición de los catalizadores

	WO_3/ZrO_2	$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$
Tipo	SZ 6*143	SZ 6*191	SZ 6*152
Área superficial, m ² /g	130	110	140
WO_3 , % en peso	18		
CeO_2 , % en peso		18	
SiO_2 , % en peso			3,3
Densidad atómica	3,6 W/nm ²	5,7 Ce/nm ²	2,4 Si/nm ²

- 25 Se calculan los porcentajes en peso de los óxidos respectivos por masa total de catalizador. Se han calculado las densidades atómicas del metal de los primeros óxidos metálicos basándose en las áreas superficiales específicas de los catalizadores y el contenido de óxido metálico respectivo en el catalizador.

- 30 Las áreas superficiales específicas proporcionadas por el fabricante del catalizador se han determinado por el método BET, que mide la isoterma de adsorción de nitrógeno (ASTM D-3663).

Ejemplo 1

Aumento del peso molecular de ácido levulínico por reacciones de acoplamiento C-C con el sistema de catalizador WO_3/ZrO_2

35

Se evaluó el rendimiento del catalizador de WO_3/ZrO_2 (muestra SZ 6*143) en un ensayo en reactor de flujo tubular continuo realizado con ácido levulínico de calidad comercial (97 %, Sigma-Aldrich) como materia prima.

- 40 Las reacciones de acoplamiento C-C se realizaron a temperaturas que variaban desde aproximadamente 200 °C hasta aproximadamente 240 °C y bajo una presión de aproximadamente 20 bares, usando una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,25, 0,5 y 1,0 h⁻¹. Las reacciones se realizaron en flujo de nitrógeno o hidrógeno (50 ml/min) para estudiar el efecto del hidrógeno añadido a la alimentación. Se calculó WHSV a partir de la cantidad de ácido levulínico alimentado en el recipiente.

- 45 Para reacciones a diversas condiciones, se determinó la cantidad de gas formado a partir del rendimiento de líquido (gas = 100 - producto líquido). El producto líquido consiste en la fase orgánica que incluye agua formada en la reacción. Se obtuvo una estimación aproximada de la cantidad de agua en el producto líquido por análisis termogravimétrico (TGA).

- 50 Se determinó la cantidad cuantitativa de LA (ácido levulínico) y GVL (γ-valerolactona) en producto líquido por análisis de HPLC. Se obtuvo la cantidad relativa de dímeros y oligómeros en la fase orgánica a partir de cromatogramas de GPC. Se calculó la composición de la fase orgánica, que incluye LA sin reaccionar, con respecto al producto líquido seco (sin la cantidad de agua).

- 55 Se presentan los rendimientos de producto y las composiciones de la fase orgánica para la conversión de ácido levulínico sobre el sistema de catalizador de WO_3/TiO_2 en flujo de nitrógeno e hidrógeno en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Condiciones de proceso y rendimientos de producto con catalizador de WO_3/ZrO_2 .

Condiciones de proceso				Rendimientos de producto			Experimento
Temp.	Presión	Flujo de gas	WHSV	Gas	Agua	Orgánico	
°C	bares		h^{-1}	% en peso	% en peso	% en peso	
200	20	N ₂	0,5	0,5	3,8	~96	EX 1
220	20	N ₂	0,5	2,3	6,2	~92	EX 2
220	20	N ₂	0,25	7,6	7,6	~85	EX 3
240	20	N ₂	0,25	8,5	12	~80	EX 4
240	20	N ₂	1,0	0,5	6,6	~93	EX 5
220	20	H ₂	0,25	1,1	8,7	~90	EX 6
240	20	H ₂	0,25	13	12	~76	EX 7
240	20	H ₂	0,25	12	2,4	~86	EX 8

Tabla 3. Distribución de producto en la fase orgánica con catalizador de WO_3/ZrO_2 .

Composición de fase orgánica				Experimento
LA	GVL	Dímeros	Oligómeros	
% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	
92	0,0	8,0	0,4	EX 1
77	0,7	19	3,1	EX 2
58	0,3	28	14	EX 3
29	0,2	30	41	EX 4
79	0,0	18	3,4	EX 5
63	0,4	28	8,4	EX 6
40	0,9	31	28	EX 7
41	0,0	35	24	EX 8

- 5 En EX 8, se retiró continuamente agua de la mezcla de reacción durante el experimento y así la cantidad de agua en el producto es más baja que en los otros experimentos. Se usó el producto de EX 8 como materia prima del producto de la reacción de acoplamiento C-C para experimentos de hidrodesoxigenación en el Ejemplo 3.

Ejemplo 2

- 10 **Aumento del peso molecular de ácido levulínico por reacciones de acoplamiento C-C con sistemas de catalizadores de WO_3/ZrO_2 , $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$**

- 15 Se comparó el rendimiento de WO_3/ZrO_2 , $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ en las series de ensayos de reactor discontinuo con ácido levulínico de calidad comercial (97 %, Sigma Aldrich) como alimentación. Los catalizadores se secaron a 120 °C en flujo de nitrógeno durante la noche antes cargarse en el reactor. El reactor se cargó con 5 g de catalizador y 50 g de ácido levulínico. Se llevaron a cabo series de ensayo a 200 °C y 20 bares bajo nitrógeno. Se analizaron las muestras líquidas retiradas después de 2 horas a 200 °C para su composición por el método de GPC.

- 20 **Tabla 4. Distribuciones de producto en la fase orgánica**

Catalizador	LA, % de área	Dímeros, % de área	Oligómeros, % de área
WO_3/ZrO_2	68	26	6
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	60	31	9
$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$	64	30	6

El contenido de ácido levulínico, dímero y oligómero en la Tabla 4 se basa en las áreas de los picos en el cromatograma de GPC.

- 25 **Ejemplo 3**

Hidrodesoxigenación de las fracciones de producto de la reacción de acoplamiento C-C para producir hidrocarburos

- 30 En este ejemplo, se sometió el producto de la reacción de acoplamiento C-C del Experimento 8 en el Ejemplo 1 a una etapa de hidrodesoxigenación (HDO) para retirar heteroátomos (en particular oxígeno) y para estabilizar el producto de aceite.

- 35 El producto de la reacción de acoplamiento C-C usado como alimentación al reactor de HDO contuvo 24 % en peso de oligómeros, 35 % en peso de dímeros y 41 % en peso de ácido levulínico sin reaccionar, que no se retiró antes de alimentar a la etapa de HDO.

Se llevó a cabo la hidrodesoxigenación en un reactor de flujo tubular en presencia de catalizador sulfurado de

NiMo/Al₂O₃ a temperatura de 310 °C y bajo una presión de 80 bares usando la reacción entre hidrógeno y alimentación (H₂/alimentación) de 3300 NI/I y velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,3 h⁻¹. Se calcula WHSV y la relación entre hidrógeno e hidrocarburo a partir de la cantidad de aceite probado alimentado en el recipiente.

Se determinó la distribución de productos de HDO presentada en la Tabla 5 por destilaciones simuladas de GC y se evaluó el éxito de la retirada de oxígeno de los espectros de FTIR.

Se destiló el producto de HDO en fracciones de gasolina y diésel. Se determinó la composición química de la fracción de gasolina por análisis de CG-EM y PIONA. En el análisis de PIONA, se cuantifican los compuestos presentes en la muestra y se agrupan en parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y oxigenatos. El análisis de componentes se presenta en función del número de carbonos. Para la fracción de diésel, se determinó la cantidad de compuestos aromáticos y polares.

Tabla 5. Rendimientos de productos de hidrotratamiento.

Producto	Rendimiento, % en peso
Agua	31
Fase gaseosa	35
CO ₂ (CO)	11
C ₁ -C ₄	7
C ₅ -C ₉	16
Fase líquida	35
Gasolina	7
Diésel	17
Más pesada	11

El LA sin reaccionar presente en la alimentación de HDO se convirtió parcialmente en pentano y esto se observa en el rendimiento de C₅-C₉ relativamente alto en fase gaseosa.

Se puede retirar oxígeno como H₂O en las reacciones de deshidratación y HDO, y como CO₂ en las reacciones de descarboxilación. La cantidad de oxígeno retirada (40 % en peso) se corresponde bien con el contenido de oxígeno en LA (41 % en peso).

El análisis de PIONA de la fracción de gasolina mostró que contuvo 37,4 % en peso de parafinas (principalmente isoparafinas), 58,2 % en peso de naftenos (principalmente naftenos parafínicos) y 4,1 % en peso de aromáticos. También se observó una pequeña cantidad de oxigenatos (0,2 % en peso). Se identificó que los oxigenatos eran pentil éter (0,1 % en peso) y acetona (0,1 % en peso). Los compuestos de la fracción de gasolina se distribuyen principalmente en el intervalo C₈-C₁₀. El contenido de carbono era 85,3 % en peso y el contenido de hidrógeno 14,6 % en peso correspondiente a una relación molar H/C de 2,0.

Se analizó el contenido de compuestos aromáticos y polares en la fracción de diésel por el método de HPLC que mostró que el diésel contuvo 37,6 % en peso de aromáticos y 0,1 % en peso de compuestos polares. El resto (62,3 % en peso) de la fracción de diésel era hidrocarburos alifáticos.

Los ejemplos muestran que es posible aumentar el peso molecular de ácido levulínico por reacciones de acoplamiento C-C realizadas en presencia de un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico. Los ejemplos también muestran que el producto de la reacción de acoplamiento C-C de ácido levulínico se puede procesar adicionalmente a hidrocarburos que tienen un intervalo de punto de ebullición de componentes típicos de combustible tales como gasolina y componentes de diésel sometiendo el producto de la reacción de acoplamiento C-C de ácido levulínico a reacciones de hidrodesoxigenación en presencia de un catalizador típico de HDO y hidrógeno.

La presente invención se refiere a la conversión catalítica de cetoácidos, que incluye métodos de aumento del peso molecular de cetoácidos, comprendiendo el método las etapas de proporcionar en un reactor una materia prima que comprende al menos un cetoácido. La materia prima se somete entonces a una o más reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un sistema de catalizador que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método las etapas de
 - 5 proporcionar en un reactor una materia prima que comprende al menos un cetoácido, someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento C-C, en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realiza(n) en presencia de un sistema de catalizador ácido sólido que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico y en donde el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es al menos del 30 % en peso, y
 - 10 en donde el sistema de catalizador comprende óxido de tungsteno, óxido de cerio o sílice soportada sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, sílice, óxido de vanadio u óxido de cromo.
 2. El método según la reivindicación 1, en donde el sistema de catalizador tiene un área superficial específica de
 - 15 desde 10 hasta 500 m²/g.
 3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la cantidad total de los sitios ácidos del sistema de catalizador oscila entre 30 y 500 µmol/g.
 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un cetoácido es un γ-cetoácido, preferentemente ácido levulínico.
 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido del al menos un cetoácido en la materia prima es al menos el 40 % en peso, preferentemente al menos el 50 % en peso, más preferentemente al
 - 25 menos el 70 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 90 % en peso, y lo más preferentemente al menos el 95 % en peso, y/o el contenido de agua en la materia prima es inferior al 5,0 % en peso, preferentemente inferior al 2,0 % en peso, más preferentemente inferior al 1,0 % en peso.
 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de W, Be, B, Mg, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Bi, La, Ce, Th y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de Zr, Ti, Si, Al, V, Cr, o una combinación de estos, no siendo el primer óxido metálico el mismo que el segundo óxido metálico.
 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el primer óxido metálico se soporta sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte es óxido de circonio u óxido de titanio.
 8. El método según la reivindicación 7, en donde la densidad superficial de átomos metálicos del primer óxido metálico soportado sobre el segundo óxido metálico es desde 0,5 hasta 20 átomos metálicos/nm².
 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el sistema de catalizador comprende óxido de tungsteno u óxido de cerio soportada sobre un soporte de óxido metálico, en donde el soporte es óxido de circonio u óxido de titanio.
 10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el contenido del primer óxido metálico en el sistema de catalizador es del 1,0 al 40,0 % en peso, preferentemente del 2,0 al 30,0 % en peso, adicionalmente preferentemente del 13,0 al 30,0 % en peso calculado en peso de óxido metálico con respecto a la masa total del catalizador.
 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la materia prima se introduce en el reactor en fase líquida.
 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realiza(n) a una temperatura de 200-400 °C, preferentemente 210-300 °C, más preferentemente 220-280 °C y lo más preferentemente 220-260 °C; y/o
 - 55 en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realizan a una presión de 0,5-100 bares, preferentemente 1,0-50 bares, más preferentemente 1,0-20 bares; y/o en donde las reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una velocidad espacial horaria en peso (kg de materia prima/kg de catalizador*h) de 0,05 h⁻¹ a 2,0 h⁻¹, preferentemente 0,1 h⁻¹ a 1,8 h⁻¹, más preferentemente 0,2 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹, lo más preferentemente 0,25 h⁻¹ a 1,25 h⁻¹.
 13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realiza(n) en presencia de hidrógeno, en donde la(s) reacción (reacciones) de acoplamiento C-C se realiza(n) preferentemente a una relación entre hidrógeno y alimentación (H₂/materia prima líquida) de 100-3000 NI/I, preferentemente 200-2000 NI/I, más preferentemente 500-1800 NI/I y lo más preferentemente 500-1500 NI/I; y/o en donde el sistema de catalizador comprende preferentemente además al menos un metal de hidrogenación seleccionado de Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, preferentemente de Co, Ni, Ru, Rh, Pd y Pt.

14. Un método para producir hidrocarburos, comprendiendo el método las etapas de aumentar el peso molecular de un cetoácido usando el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para obtener un producto de la reacción de acoplamiento C-C y someter el producto de la reacción de acoplamiento C-C a una etapa de hidredesoxigenación y opcionalmente a una etapa de isomerización.
- 5

Figura 1 – Conversión de material lignocelulósico en ácido levulínico

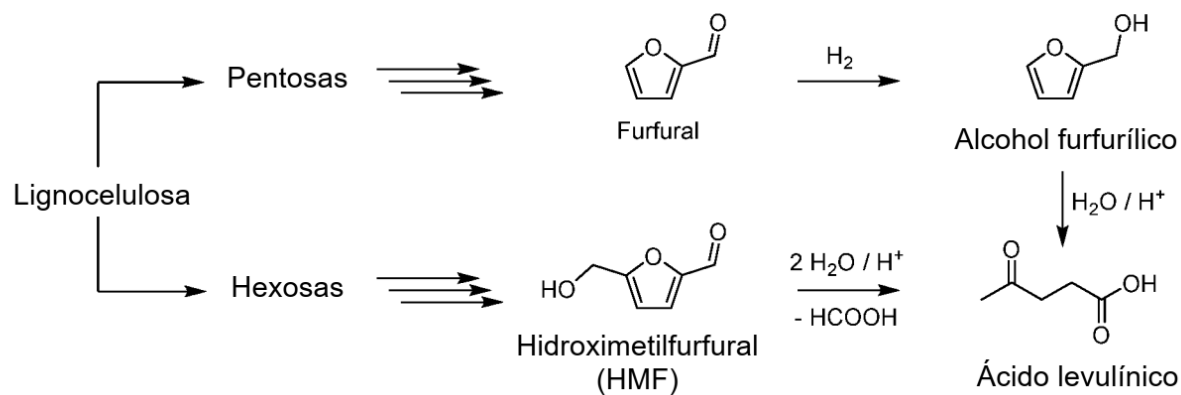


Figura 2 – Productos de reacción de ácido levulínico

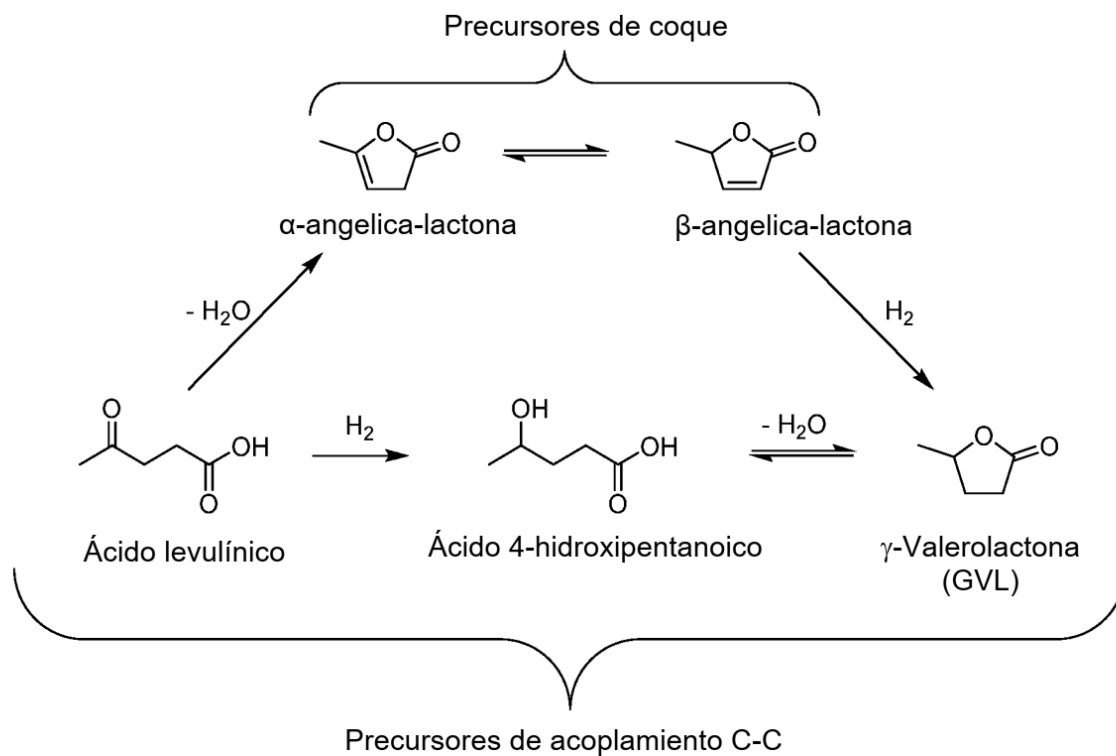


Figura 3 – Esquema de proceso para mejorar las reacciones de acoplamiento C-C

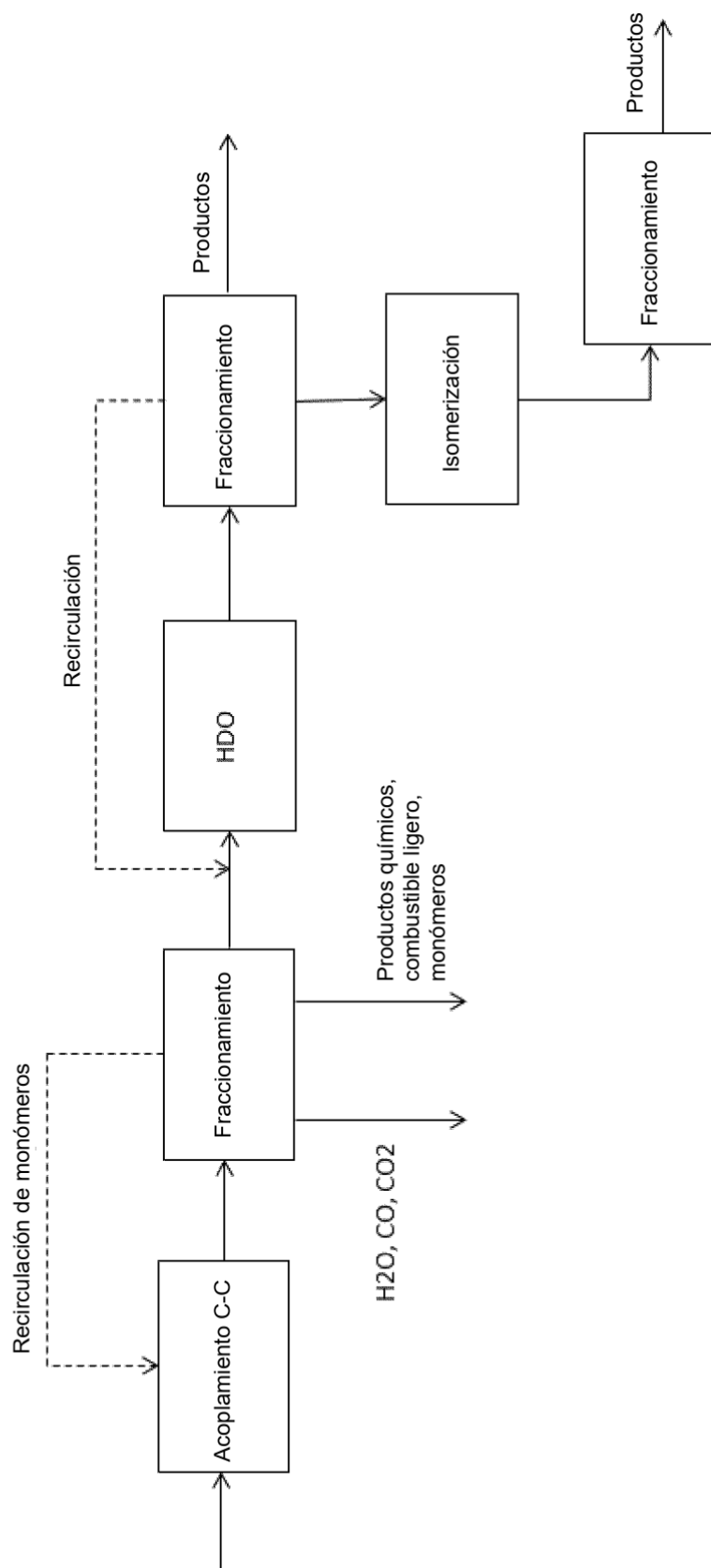


Figura 4 – Esquema de proceso

