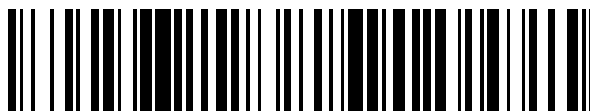


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 081**

51 Int. Cl.:

C07C 51/353 (2006.01)

C07C 51/367 (2006.01)

C10G 45/58 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

C10M 105/00 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2015** **E 15153265 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3050867**

54 Título: **Método para la conversión catalítica de cetoácidos mediante un intermedio de cetoácido dimérico e hidrotratamiento de hidrocarburos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MYLLYOJA, JUKKA;
PIILOLA, RAMI;
SELÄNTAUS, MAARIA;
KÄLDSTRÖM, MATS;
LINDBLAD, MARINA y
IKONEN, ELIAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 081 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 mediante un intermedio de cetoácido dimérico e hidrotratamiento de hidrocarburos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a la conversión catalítica de cetoácidos, incluidos métodos para aumentar el peso molecular de los cetoácidos, productos que se pueden obtener por dichos métodos, así como al uso de dichos
10 productos para la producción de hidrocarburos líquidos y/o gasolina o combustible diésel o componentes de base oleosa.

Técnica anterior

15 La producción de hidrocarburos utilizados como componentes de combustible o de aceite base y compuestos químicos a partir de biomasa es de creciente interés puesto que se producen a partir de una fuente sostenible de compuestos orgánicos.

20 El cetoácido ácido levulínico (LA, ácido 4-oxopentanoico) es una de las muchas moléculas plataforma que se pueden derivar de la biomasa. Se pueden producir a partir de pentosas y 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 plataforma se refieren al hecho de que se considera como una molécula reactiva debido a su funcionalidad ceto y ácido.

25 Se han sugerido ésteres de ácido levulínico como componentes de combustible, y también como aditivos de flujo en frío para combustibles diésel, y en particular, los ésteres de metilo y etilo se han utilizado como aditivos en el combustible diésel. La gamma-valerolactona (GVL), que se puede obtener por reducción del ácido levulínico, se ha utilizado como aditivo de combustible en gasolinas. Una reducción adicional de la GVL a 2-metiltetrahydrofurano (MTHF) proporciona un producto que se puede combinar con la gasolina hasta en un 60 %. Los valeratos de alquilo
30 producidos a partir de ácido levulínico también se han sugerido como biocombustibles.

El ácido levulínico también se ha utilizado en la producción de combustibles de hidrocarburos líquidos mediante numerosas rutas catalíticas, incluido un método para producir una distribución de alquenos, centrada la distribución
35 alrededor de C_{12} , que implica convertir una solución acuosa de GVL en un primer sistema reactor en butenos, seguido de oligomerización en un segundo reactor sobre un catalizador ácido (por ejemplo, Amberlyst® 70).

Serrano-Ruiz et al. (Appl. Catal., B, 2010, 100, 184) que produce una C_9 -cetona (5-nonanona) por reducción del ácido levulínico a GVL en un catalizador de Ru/C en un reactor seguido por la reacción de un 40 % en peso de GVL en agua y H_2SO_4 0,02 M en una disposición de doble lecho de Pd/Nb₂O₅ + ceria-circonia a 325-425 °C, 14 bareses
40 (1,4 MPa), WHSV = 0,8-0,5 h⁻¹ en otro reactor.

El documento US 2006/0135793 A1 (de Blessing y Petrus) divulgan la dimerización del ácido levulínico a una unidad C_{10} en presencia de hidrógeno, con un catalizador heterogéneo fuertemente ácido, por ejemplo, un catalizador de resina de intercambio iónico.
45

El documento WO 2006/056591 A1 divulga un proceso para la dimerización del ácido levulínico.

Sumario de la invención

50 La mejora del ácido levulínico y otros cetoácidos a compuestos de peso molecular más alto se puede conseguir a través de rutas de reacción que implican una sola o varias etapas de reacción, ambos de los cuales tienen ciertas ventajas e inconvenientes. El uso de un solo reactor en comparación con múltiples reactores puede ser ventajoso porque se reduce el número de procesos y, por tanto, se mejora la economía del proceso. Algunos de los inconvenientes asociados con las rutas de mejora, por ejemplo, mediante el uso de reactores individuales, y que
55 estas reacciones generan productos intermedios muy reactivos con más de un grupo funcional, que pueden reaccionar adicionalmente con otras moléculas no deseadas dando como resultado la desactivación del catalizador. La supresión de las reacciones secundarias habitualmente conlleva un menor rendimiento de los productos deseados debido a las temperaturas más bajas, soluciones diluidas de reactivos o catalizadores menos reactivos. Por consiguiente, una ruta de mejora indirecta de una materia prima utilizando múltiples reactores o múltiples
60 lechos de catalizador en un único reactor se puede preferir, en algunas situaciones, en comparación con una ruta de mejora directa.

Por tanto, existe la necesidad de procesos adicionales para la mejora del ácido levulínico y otros cetoácidos a compuestos de peso molecular más alto, que sean adecuados para su uso como, por ejemplo, combustible o
65 componentes de base oleosa o como componentes en la producción de combustibles o componentes de base oleosa o de sustancias químicas. En particular, existe una necesidad de dichos procesos adicional, que reduzcan los

costes de procesamiento mediante, por ejemplo, mejora del rendimiento de los componentes o productos químicos deseados y/o reducir el consumo total de catalizador mejorando la vida útil del catalizador.

La presente invención se llevó a la práctica a la vista de la técnica anterior anteriormente descrita, y uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar métodos que permitan la mejora de cetoácidos mediante rutas mejoradas para conseguir compuestos de peso molecular más alto.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar la mejora de cetoácidos a compuestos de peso molecular más alto con buen rendimiento y bajo coste de procesamiento.

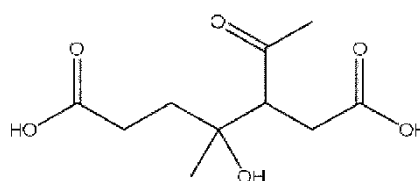
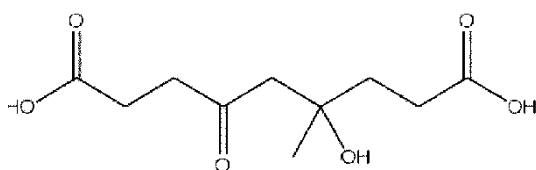
Los inventores de la presente invención han descubierto que los desafíos relacionados con la formación de productos intermedios reactivos y la desactivación del catalizador se pueden paliar mediante conversión selectiva de cetoácidos en cetoácidos diméricos en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico y la posterior conversión de los cetoácidos diméricos mediante reacciones de acoplamiento C-C a compuestos de peso molecular más alto a temperaturas de 200 °C o superiores.

Se ha descubierto también que los cetoácidos diméricos obtenidos mediante reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico (RIE) son especialmente adecuados para la conversión a compuestos de peso molecular más alto mediante reacciones de acoplamiento C-C. Sin pretender imponer ninguna teoría, se considera que el catalizador RIE cataliza las reacciones de condensación de aldol del ácido levulínico produciendo dímeros de ácido levulínico que comprenden dos grupos ácido carboxílico. La presencia de grupos ácido carboxílico en los dímeros de ácido levulínico obtenidos con el catalizador RIE los convierte en fuertemente reactivos a temperaturas superiores a 200 °C.

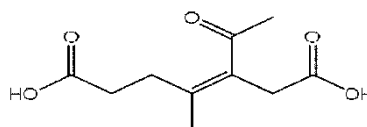
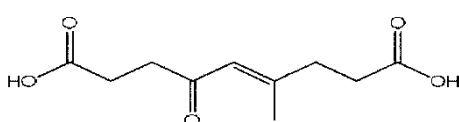
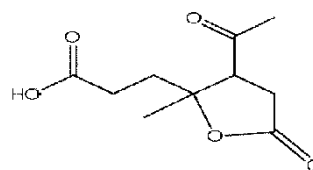
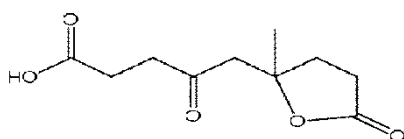
Los componentes de peso molecular más alto producidos con el método de la invención son adecuados para su uso, por ejemplo, como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o como componentes de la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido como se define en la reivindicación 1.

En la etapa de someter la materia de partida a una o varias reacciones de acoplamiento C-C secundarias, el al menos un cetoácido dimérico experimenta al menos una reacción de acoplamiento C-C con otro cetoácido dimérico, derivado de cetoácido dimérico, cetoácido o derivado de cetoácido presente en la materia de partida de forma que se aumente el peso molecular del cetoácido dimérico. Los cetoácidos diméricos que participan en la reacción de acoplamiento C-C pueden ser del mismo tipo (tienen la misma fórmula química) o de un tipo diferente. El derivado de cetoácido dimérico incluye todos los compuestos que se pueden obtener directamente a partir del cetoácido dimérico mediante reacciones de acoplamiento C-C u otras reacciones tales como lactonización y deshidroxilación. En las siguientes fórmulas se muestran ejemplos de cetoácidos diméricos de acuerdo con la invención, utilizando dímeros de ácido levulínico como ejemplo:



En las siguientes fórmulas se muestran ejemplos de derivados de cetoácidos diméricos de acuerdo con la invención, utilizando dímeros de ácido levulínico como ejemplo:



El derivado de cetoácido incluye todos los compuestos que se pueden obtener directamente a partir de un cetoácido mediante reacciones de acoplamiento C-C o lactonización y deshidroxilación. Los derivados de cetoácido se pueden seleccionar de la lista que consiste en lactonas y derivados de lactona de cetoácidos, y ácido pentanoico.

5 En la una o más reacciones de acoplamiento C-C secundarias, el al menos un cetoácido dimérico reacciona con otros reactivos con la formación de un nuevo enlace carbono-carbono en el producto. En otras palabras, el peso molecular del cetoácido dimérico se aumenta usando el cetoácido dimérico como precursor directo (reacción de una etapa) y dentro de un único reactor o único lecho de catalizador. Naturalmente, se pueden producir reacciones de
10 acoplamiento C-C posteriores para aumentar adicionalmente el peso molecular del producto de la reacción de acoplamiento C-C. Preferentemente, estas reacciones adicionales se realizan en el mismo (único) reactor o lecho de catalizador.

15 El al menos un cetoácido dimérico es preferentemente un dímero de un γ -cetoácido, más preferentemente un dímero de ácido levulínico. El al menos un cetoácido dimérico puede ser una mezcla de diferentes cetoácidos diméricos.

Preferentemente, la primera y segunda reacciones de acoplamiento C-C se realizan en un primera y segundo reactor, respectivamente. A este respecto, se resalta que el término "un reactor" de la presente invención se refiere a un recipiente de reacción, que puede comprender uno o más lechos de catalizador o un único lecho de catalizador
20 dentro del recipiente de reacción que comprenden uno o más lechos de catalizador.

Por consiguiente, el método de la presente invención es un método en dos etapas en el que, en primer lugar, se produce un cetoácido dimérico y, a continuación, el cetoácido dimérico producido se somete adicionalmente a la segunda reacción de acoplamiento C-C. Las dos etapas de la presente invención no se llevan a cabo como reacción
25 en un solo recipiente, es decir, no en el mismo líquido de reacción al mismo tiempo. En su lugar, las reacciones están separadas en el espacio y/o en el tiempo, es decir, espacial y/o cronológicamente. Esto es, la reacción en dos etapas no abarca la producción del producto intermedio (temporal) de los cetoácidos diméricos que inmediatamente se someten adicionalmente a la segunda reacción de acoplamiento C-C, sino que se lleva a cabo la primera reacción de acoplamiento C-C, después, las condiciones de reacción se cambian (por ejemplo, aumentando la temperatura
30 del líquido de reacción y/o llevando el líquido de reacción a un reactor diferente o a una parte diferente de un reactor de flujo) y, posteriormente, se lleva a cabo la segunda reacción de acoplamiento C-C.

El primer y segundo reactor utilizados en el método de la presente invención puede ser un reactor de flujo, preferentemente un reactor de flujo continuo. Como alternativa, el primer y/o segundo reactor puede ser un reactor discontinuo, preferentemente con agitación. Un tipo de reactor de flujo se prefiere desde el punto de vista de la
35 eficacia de producción. Se forma más preferible, la segunda reacción de acoplamiento C-C se lleva a cabo corriente abajo de la primera reacción de acoplamiento C-C. Cuando se utiliza un reactor de flujo, el sistema catalizador está preferiblemente inmovilizado dentro del reactor.

40 La segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se llevan a cabo, preferentemente, en soluciones concentradas de cetoácidos diméricos en la materia de partida. Preferentemente, el contenido del al menos un cetoácido dimérico en la materia de partida es al menos del 30 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 55 % en peso, e incluso más preferentemente al menos el 60 % en peso. Si en la materia de partida están presentes múltiples
45 cetoácidos diméricos, el "contenido del al menos un cetoácido dimérico" se refiere al contenido total de todos los cetoácidos diméricos.

A este respecto, se debe resaltar que, en la presente invención, el término "materia de partida" incluye todo material alimentado al reactor, salvo por el material que constituye el sistema catalizador, si está presente. Por tanto, el
50 cálculo del contenido del al menos un cetoácido dimérico en la materia de partida no considera la cantidad de catalizador si la reacción se realiza en presencia de un catalizador.

El uso de soluciones concentradas de cetoácidos diméricos permite una elevada probabilidad de las reacciones de acoplamiento C-C entre dos cetoácidos diméricos, proporcionando así un alto rendimiento de los productos
55 deseados y bajas cantidades de productos secundarios. El disolvente de la solución (concentrada) puede ser cualquier cetoácido o cetoácido dimérico. Además, se puede usar agua y/o disolventes orgánicos.

El contenido de agua en la materia de partida es preferentemente inferior al 10,0 % en peso, y más preferiblemente inferior al 5,0 % en peso y aún más preferiblemente inferior al 2,0 % en peso. El cálculo del contenido de agua en la
60 materia de partida no tiene en cuenta la cantidad de catalizador, si está presente. Se sabe que la primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C de los cetoácidos en presencia del catalizador de resina de intercambio iónico se produce en al menos cierta extensión a través de las reacciones de condensación de aldol, en las que se forma agua. El agua formada durante las primeras reacciones de acoplamiento C-C en el primer reactor se puede eliminar al menos parcialmente proporcionando la materia de partida al segundo reactor.

65 En la etapa de someter la materia prima a una o varias reacciones de acoplamiento C-C primeras, 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 de manera que se produce un cetoácido dimérico. Los cetoácidos que participan en la reacción de acoplamiento C-C pueden ser del mismo tipo y tener la misma fórmula química o de un tipo diferente.

5 En la primera reacción de acoplamiento C-C, el al menos un cetoácido reacciona con otro cetoácido o derivado de cetoácido con la formación de un nuevo enlace carbono-carbono en el producto. En otras palabras, el peso molecular del cetoácido se aumenta usando el cetoácido como precursor directo (reacción de una etapa) y dentro de un único reactor o único lecho de catalizador.

10 Preferentemente, el al menos un cetoácido de la materia prima es un γ -cetoácido, preferentemente ácido levulínico.

Preferentemente, el diámetro de poro promedio del catalizador de resina de intercambio iónico en el intervalo de 150 Å-300 Å, preferentemente 200-250 Å. El diámetro de poro promedio del catalizador de resina de intercambio iónico se puede medir con el método BET, que mide la adsorción isoterma de nitrógeno (norma ASTM D-3663-03(2008)).

15 La superficie específica se determina generalmente por método BET, que mide la adsorción isoterma de nitrógeno (norma ASTM D-3663-03(2008)).

20 Preferentemente, la materia prima se somete a una primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C a una temperatura de 100-190 °C, preferentemente 120-160 °C, más preferentemente 120-140 °C. Se ha descubierto que este intervalo de temperatura es especialmente adecuado para obtener un alto rendimiento de los cetoácidos diméricos adecuados para usar como el al menos un cetoácido dimérico en la siguiente etapa del método.

25 También se ha descubierto que la estabilidad del catalizador de intercambio iónico y el rendimiento de los dímeros se puede mejorar si la materia prima se somete a reacciones de acoplamiento C-C en presencia de hidrógeno y si el catalizador de resina de intercambio iónico comprende un metal de hidrogenación. Preferentemente, el metal de hidrogenación se selecciona entre el grupo que consiste de Ni, Mo, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, o una combinación de los mismos.

30 La materia de partida se puede someter a segundas reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un catalizador o sin un catalizador, en cuyo caso, las segundas reacciones de acoplamiento C-C se realizan mediante reacciones térmicas. Las reacciones térmicas son favorables desde un punto de vista económico, ya que la realización de las reacciones de acoplamiento C-C sin catalizador disminuye los costes de proceso y aumenta la viabilidad económica del proceso.

35 Los inventores han descubierto también que la materia de partida se puede someter a las segundas de acoplamiento C-C en presencia de un sistema catalizador de óxido metálico sólido, que preferentemente comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico. El sistema catalizador que comprende un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico es adecuado para catalizar múltiples tipos de reacciones de acoplamiento C-C de cetoácidos diméricos que permiten la producción de compuestos de peso molecular más alto de cetoácidos con buen rendimiento y en un único reactor.

45 La selección entre una segunda reacción de acoplamiento C-C catalítica y no catalítica depende del tipo de compuestos de producto deseados. Se ha descubierto que las reacciones térmicas de cetoácidos diméricos producen una amplia variedad de productos de la reacción de acoplamiento C-C que son adecuados para su uso como componentes de combustible, componentes de base oleosa y sustancias químicas. Se ha descubierto que las reacciones de acoplamiento C-C catalíticas de cetoácidos diméricos producen una distribución de productos algo más estrecha, que también es adecuada para su uso como componentes de combustible, componentes de base oleosa y sustancias químicas.

50 Preferentemente, el sistema catalizador de óxido metálico sólido comprende una mezcla del primer óxido metálico y el segundo óxido metálico.

El sistema catalizador tiene preferentemente un área de superficie específica de 10 a 500 m²/g. La superficie específica se determina generalmente por método BET, que mide la adsorción isoterma de nitrógeno (norma ASTM D-3663).

60 En la presente invención, la mezcla de óxidos metálicos incluye una mezcla de materiales de óxidos metálicos individuales, por ejemplo, en forma de polvo, óxidos metálicos mixtos, donde los óxidos metálicos forman una matriz común, y óxidos metálicos soportados, donde el óxido metálico más activo se deposita sobre el óxido metálico que actúa como portador.

Se pueden usar varios métodos para preparar mezclas de óxidos metálicos. En la preparación de óxidos metálicos mixtos, los precursores de óxido metálico se pueden juntar a partir de una fase gaseosa o solución líquida antes de su transformación en forma de óxidos. En la preparación de óxidos metálicos soportados, un óxido de metal se puede llevar desde la fase gaseosa o solución líquida hasta la superficie de un soporte sólido en forma de óxido (o hidróxido) antes de la transformación del precursor de óxido metálico en su forma de óxido.

Preferentemente, el sistema catalizador de óxido metálico sólido comprende un primer óxido metálico soportado sobre un segundo óxido metálico como portador.

Preferentemente, la densidad superficial de los átomos metálicos del primer óxido metálico soportado sobre el segundo óxido metálico es de 0,5 a 20 átomos metálicos/nm². La densidad superficial de los átomos metálicos del primer óxido metálico del sistema catalizador se calcula basándose en el contenido de óxido metálico del catalizador y el área de superficie específica del sistema catalizador. Por ejemplo, el catalizador K₂O/TiO₂ usado en la invención tiene un contenido de K₂O del 2.4 % en peso y el catalizador tiene una superficie específica de X [m²/g], por tanto, la densidad de átomos de K es $(2 \cdot 0,024 \text{ [g/g]} / 94,2 \text{ [g/mol]}) \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ [átomos/mol]} / X \text{ [m}^2/\text{g}] \cdot 10^{18} \text{ [nm}^2/\text{m}^2]$ (si X = 100 m²/g) = 3,06 átomos/nm².

Existen diversos óxidos metálicos que se pueden utilizar en el sistema catalizador para catalizar las reacciones de acoplamiento C-C de cetoácidos diméricos. Preferentemente, el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th, y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th o una combinación de los mismos, no siendo el primer óxido metálico el mismo que el segundo óxido metálico.

Preferentemente, el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sr, y Ba y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de Ti, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th, o una combinación de los mismos.

Preferentemente, el sistema catalizador comprende óxido de potasio como el primer óxido metálico y óxido de titanio como el segundo óxido metálico.

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

Preferentemente, la materia de partida comprende además al menos un cetoácido, preferentemente un y-cetoácido, más preferentemente ácido levulínico.

Se ha descubierto que la reactividad de los cetoácidos diméricos en las reacciones de acoplamiento C-C térmicas o catalíticas se mejora por la adición de formas más reactivas de los cetoácidos (es decir, monómeros) a la materia de partida. Preferentemente, el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida es al menos del 1,0 % en peso, preferentemente al menos el 5,0 % en peso, más preferentemente al menos el 10,0 % en peso, o al menos un 20,0 % en peso. Si múltiples tipos de cetoácidos están presentes en la materia de partida, el "contenido del al menos un cetoácido" se refiere al contenido total de todos los cetoácidos (excluyendo los cetoácidos diméricos y otros cetoácidos oligoméricos).

Preferentemente, la relación de peso del al menos un cetoácido contenido respecto del al menos un cetoácido dimérico contenido en la materia de partida está en el intervalo de 1:5 a 10:1, preferentemente de 1:3 a 5:1.

Preferentemente, la materia de partida se introduce en el reactor en fase líquida, en oposición a, por ejemplo, la fase gaseosa. Una de las ventajas de introducir la materia de partida en el reactor en fase líquida es que no es necesario calentar el producto para preparar una corriente gaseosa. Además, la presencia de componentes sólidos en la materia de partida puede llevar a obstrucción del catalizador. Por tanto, se prefiere que la materia de partida está en fase líquida y que no incluya una cantidad considerable de material sólido, por ejemplo, menos del 4,0 % en peso, preferentemente, menos del 1,0 % en peso, más preferentemente menos del 0,2 % en peso de material sólido. En el presente documento, el material sólido incluye material sólido suspendido o disperso en una fase líquida.

La reacción o reacciones de acoplamiento C-C se pueden controlar ajustando varios parámetros, que incluyen la selección de condiciones de reacción tales como: temperatura, presión, y velocidad espacial basada en hora y masa (WHSV) (kg de materia de partida o materias primas/kg de catalizador por hora).

Preferentemente, la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una temperatura que es al menos 10 °C, más preferentemente al menos 20 °C, adicionalmente preferentemente al menos 40 °C mayor que la temperatura utilizada en la primera reacción de acoplamiento C-C.

La segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C para aumentar el peso molecular de los cetoácidos diméricos 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 ha descubierto que este intervalo de temperatura era especialmente adecuado para obtener un alto grado de productos de reacción que comprenden más de dos unidades de cetoácido (C13-C30) evitando al mismo tiempo una polimerización y coquización excesiva

del catalizador.

Preferentemente, la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una presión de 0,5-100 bares (0,05-10 MPa), preferentemente 1,0-50 bares (0,1-5 MPa), más preferentemente 1,0-20 bares (0,1-2 MPa).

Las segundas reacciones de acoplamiento C-C, cuando se utiliza un catalizador, se realizan preferentemente a una velocidad espacial basada en hora y masa de $0,05 \text{ h}^{-1}$ a $2,0 \text{ h}^{-1}$, preferentemente de $0,1 \text{ h}^{-1}$ a $1,8 \text{ h}^{-1}$, más preferentemente de $0,2 \text{ h}^{-1}$ a $1,5 \text{ h}^{-1}$, con máxima preferencia de $0,25 \text{ h}^{-1}$ a $1,25 \text{ h}^{-1}$. La WHSV afecta la composición del material resultante, ya que determina el tiempo de contacto eficaz entre el reactivo y el catalizador. Los intervalos anteriormente mencionados han mostrado proporcionar un alto grado de productos favorables.

La segunda reacción o 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 de partida. Es también posible llevar a cabo la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C en ausencia de hidrógeno y recuperar el catalizador añadiendo hidrógeno a la mezcla de reacción de vez en cuando.

Las segundas reacciones de acoplamiento C-C se pueden llevar a cabo en una reacción de materia de partida (H_2 /materia de partida líquida) de 100-3000 NI/l, preferentemente 200-2000 NI/l, más preferentemente 500-1800 NI/l y con máxima preferencia 500-1500 NI/l. En el presente documento, la materia de partida líquida se refiere a la materia de partida, que está predominantemente en forma líquida en las condiciones de reacción.

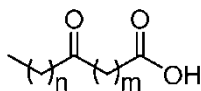
Si la reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan en presencia de hidrógeno, el sistema catalizador de óxido metálico también puede comprender al menos un metal de hidrogenación seleccionado entre el Grupo VIII de la Tabla periódica de elementos, preferentemente Co, Ni, Ru, Rh, Pd, y Pt.

La segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se pueden llevar a cabo bajo una corriente de nitrógeno. Se ha descubierto que la corriente de nitrógeno arrastra el agua y el CO_2 formados en las reacciones, mejorando de esta forma el rendimiento de producto. Preferentemente, la tasa de materia de partida del nitrógeno (N_2 /materia de partida líquida) es 100-3000 NI/l, preferentemente 200-2000 NI/l, más preferentemente 500-1800 NI/l y con máxima preferencia 500-1500 NI/l. El uso combinado de hidrógeno y nitrógeno parece proporcionar resultados especialmente favorables.

Las características de los dímeros de la materia de partida dependen del método utilizado para producir los dímeros. Preferentemente, el al menos un cetoácido dimérico se selecciona entre un grupo de ácido 4-hidroxi-4-metil-6-oxononanoico, ácido 3-acetil-4-hidroxi-4-metilheptanoico, ácido 5-(2-metil-5-oxotetrahydrofuran-2-il)-4-oxopentanoico, ácido (E)-4-metil-6-oxonon-4-enodioico, ácido 4-hidroxi-6-metilnonanoico, ácido (E)-6-hidroxi-4-metilnon-4-enodioico, ácido (Z)-3-acetil-4-metilhept-3-enodioico, ácido 3-(3-acetil-2-metil-5-oxotetrahydrofuran-2-il)propanoico, ácido (Z)-3-1(1-hidroxietil)-4-metilhept-3-enodioico, ácido 3-(1-hidroxietil)-4-metilheptanoico o una combinación de los mismos.

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

En resumen, la presente invención se refiere a un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método las etapas de proporcionar, a un reactor, una materia prima que comprende al menos un cetoácido y someter la materia prima a una primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico para producir al menos un cetoácido dimérico, proporcionar a un reactor una materia de partida que comprende el al menos un cetoácido dimérico, someter la materia de partida a segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C a una temperatura de al menos 200°C . El cetoácido se representa mediante la siguiente Esquema 1:



Esquema 1

En el Esquema 1, n y m son números enteros seleccionados independientemente cada uno de ellos entre sí de la lista que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

En la presente invención, se prefiere además que el al menos un cetoácido dimérico es un dímero de un γ -cetoácido, preferentemente un dímero de ácido levulínico.

En la presente invención, se prefiere además que la primera y segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan en un primer y segundo reactores, respectivamente.

En la presente invención, se prefiere además que el contenido del al menos un cetoácido dimérico en la materia de partida se al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 55 % en peso, e incluso más preferentemente al menos el 60 % en peso.

5 En la presente invención, se prefiere además que el contenido de agua en la materia de partida sea inferior al 15,0 % en peso, preferentemente inferior al 10,0 % en peso, más preferentemente inferior al 5,0 % en peso.

10 En la presente invención, se prefiere además que el al menos un cetoácido de la materia prima sea un γ -cetoácido, preferentemente ácido levulínico.

En la presente invención, se prefiere además que el diámetro promedio de poro del catalizador de resina de intercambio iónico esté en el intervalo de 150-300 Å, preferentemente 200-250 Å.

15 En la presente invención, se prefiere además que la primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una temperatura comprendida en el intervalo de 100-190 °C, preferentemente 120-160 °C, más preferentemente 120-140 °C.

20 En la presente invención, se prefiere además que la materia prima se someta a la primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C en presencia de hidrógeno.

25 En la presente invención, se prefiere además que el catalizador de resina de intercambio iónico comprenda al menos un metal de hidrogenación seleccionado entre el Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, preferentemente Co, Ni, Ru, Rh, Pd, y Pt, más preferentemente Pd.

En la presente invención, se prefiere además que la materia de partida se someta a las segundas de acoplamiento C-C en ausencia de catalizador.

30 En la presente invención, se prefiere además que la materia de partida se someta a la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un sistema catalizador de óxido metálico sólido que comprende un primer óxido metálico y el segundo óxido metálico.

35 En la presente invención, se prefiere además que el sistema catalizador tenga un área de superficie específica de 10 a 500 m²/g.

En la presente invención, se prefiere además que el sistema catalizador sólido comprenda una mezcla en la que el primer óxido metálico esté soportado sobre el segundo óxido metálico.

40 En la presente invención, se prefiere además que la densidad superficial de los átomos metálicos del primer óxido metálico soportado sobre el segundo óxido metálico es de 0,5 a 20 átomos metálicos/nm².

45 En la presente invención, se prefiere además que el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th y el segundo óxido metálico comprende uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th, o una combinación de los mismos, no siendo el primer óxido metálico el mismo que el segundo óxido metálico.

50 En la presente invención, se prefiere además que el primer óxido metálico comprenda un óxido de potasio y el segundo óxido metálico comprenda un óxido de titanio.

En la presente invención, se prefiere además que el primer óxido metálico comprenda un óxido de tungsteno o cerio y el segundo óxido metálico comprenda un óxido de circonio, titanio, silicio, vanadio o cromo, preferentemente un óxido de circonio o titanio.

55 En la presente invención, se prefiere además que el contenido del primer óxido metálico del sistema catalizador sea de 1,0 al 40,0 % en peso, preferentemente del 2,0 al 30,0 % en peso, más preferentemente del 13,0 al 30,0 % en peso, calculado sobre el peso de óxido metálico con respecto a la masa total del catalizador.

60 En la presente invención, se prefiere además que la materia de partida comprenda además un cetoácido, preferentemente un γ -cetoácido, más preferentemente ácido levulínico.

65 En la presente invención, se prefiere además que el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida sea al menos el 1,0 % en peso, preferentemente al menos el 5,0 % en peso, más preferentemente al menos el 10,0 % en peso, o al menos el 30,0 % en peso.

En la presente invención, se prefiere además que la relación de peso del al menos un cetoácido contenido en el al

menos un cetoácido dimérico contenido en la materia de partida [cetoácido: cetoácido dimérico] está en el intervalo de 1:5 a 10:1, preferentemente de 1:3 a 5:1.

En la presente invención, se prefiere además que la materia de partida se introduzca en el reactor en fase líquida.

5 En la presente invención, se prefiere además que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realicen a una temperatura comprendida en el intervalo de 200-400 °C, preferentemente 210-300 °C, más preferentemente 220-280 °C, y con máxima preferencia 220-260 °C.

10 En la presente invención, se prefiere además que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realicen a una presión comprendida en el intervalo de 0,5-150 bares (0,05-0,5 MPa), preferentemente 1,0-50 bares (0,1-5 MPa), más preferentemente 1,0-20 bares (0,1-2 MPa).

15 En la presente invención, se prefiere además que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realicen a una velocidad espacial basada en hora y masa (kg materia de partida/kg catalizador*h) en el intervalo de 0,05 h⁻¹ a 2,0 h⁻¹, preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 1,8 h⁻¹, más preferentemente de 0,2 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹, con máxima preferencia de 0,25 h⁻¹ a 1,25 h⁻¹.

20 En la presente invención, se prefiere además que la materia de partida comprenda al menos un ácido 4-hidroxi-4-metil-6-oxononanoico, ácido 3-acetil-4-hidroxi-4-metilheptanoico, ácido 5-(2-metil-5-oxotetrahidrofuran-2-il)-4-oxopentanoico, ácido (E)-4-metil-6-oxonon-4-enodioico, ácido 4-hidroxi-6-metilnonanoico, ácido (E)-6-hidroxi-4-metil-non-4-enodioico, ácido (Z)-3-acetil-4-metilhept-3-enodioico, ácido 3-(3-acetil-2-metil-5-oxotetrahidrofuran-2-il)propanoico, ácido (Z)-3-1(1-hidroxietil)-4-metilhept-3-enodioico y ácido 3-(1-hidroxietil)-4-metilheptanoico.

25 La presente invención también se refiere además a un método para producir hidrocarburos, comprendiendo el método etapas para aumentar el peso molecular de un cetoácido representado por el Esquema 1 anterior usando el método anteriormente descrito para obtener un producto de reacción y someter el producto de reacción a una etapa de hidrodesoxigenación y, opcionalmente, a una etapa de isomerización.

30 Breve descripción de los dibujos

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

35 La Figura 2 muestra un esquema que ilustra algunos productos de reacción de algunos dímeros de ácido levulínico. No se pretende que la figura abarque todos los productos de reacción de dímeros de ácido levulínico, ni tampoco se pretende que muestre todos los tipos de dímeros de ácido levulínico. La Figura 2 ilustra posibles reacciones de acoplamiento C-C de dímeros de ácido levulínico mediante cetonización y una reacción de condensación de aldol.

40 La Figure 3 muestra una descripción general de un posible esquema para la mejora adicional de los productos obtenidos mediante las reacciones de acoplamiento C-C.

La Figure 4 muestra una descripción general de un posible esquema para la preparación y mejora adicional de los productos obtenidos mediante las reacciones de acoplamiento C-C.

45

Descripción detallada de la invención

50 Uno de los desafíos para aumentar el peso molecular de los cetoácidos mediante reacciones de acoplamiento C-C es la elevada reactividad de los productos intermedios, que da como resultado un grado de oligomerización de los componentes de partida demasiado elevados.

55 Los inventores han descubierto que la oligomerización de un cetoácido, específicamente del ácido levulínico, en presencia de un catalizador sólido base tal como K₂O/TiO₂ da como resultado la formación de grandes cantidades de coque y alquitrán, que envenenan el catalizador bloqueando los sitios reactivos en la superficie del catalizador y finalmente dan como resultado la obstrucción del reactor. Sin pretender imponer ninguna teoría, se sugiere que esto se produce debido a reacciones del ácido levulínico para producir precursores más reactivos, tales como las lactonas angelica, conocidas por tener una elevada tendencia a polimerizar a temperaturas superiores a 200 °C.

60 Los inventores han descubierto también que la oligomerización del ácido levulínico en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico tal como Amberlyst 70 da como resultado la formación de dímeros de ácido levulínico, pero el rendimiento de los productos de peso molecular más elevado tales como trímeros, tetrámeros y pentámeros del ácido levulínico sigue siendo muy bajo. Uno de los motivos del bajo rendimiento del catalizador Amberlyst en la formación de compuestos de peso molecular más alto es la necesidad de temperaturas de reacción relativamente bajas puesto que el catalizador de intercambio iónico tiende a degradarse a temperaturas superiores a 200 °C.

65

Se intentó por primera vez reducir las reacciones de polimerización indeseadas y controlar las reacciones de

polimerización del ácido levulínico realizando las reacciones catalizadas por K_2O/TiO_2 en soluciones acuosas diluidas. La adición de agua para suprimir las reacciones de coquización resultó, sin embargo, que también disminuía el rendimiento del sistema catalizador dando como resultado un bajo rendimiento de los productos de oligomerización deseados.

La invención se basa en el hallazgo sorprendente de que el peso molecular de los cetoácidos se podía aumentar mediante la producción selectiva de cetoácidos diméricos en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico y la posterior oligomerización de los cetoácidos diméricos a compuestos de peso molecular más alto a una temperatura de al menos 200 °C. Sin pretender imponer ninguna teoría, se sugiere que los cetoácidos diméricos son menos propensos a la formación de productos intermedios reactivos a temperaturas superiores a 200 °C y esto permite aumentar el peso molecular de los cetoácidos diméricos mediante reacciones de acoplamiento C-C a la vez que se reduce significativamente la formación de coque y alquitrán y otros productos de la polimerización indeseados.

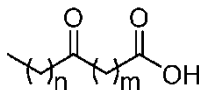
Los inventores han descubierto también que el catalizador de resina de intercambio iónico es especialmente adecuado para la producción de algunos tipos de cetoácidos diméricos, que se pueden convertir en cetoácidos triméricos, tetraméricos, hexaméricos y heptaméricos a una temperatura de al menos 200 °C.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido como se define en la reivindicación 1.

La presente invención se refiere también a un método para aumentar el peso molecular de cetoácidos.

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

El cetoácido puede ser un alfa-cetoácido (tal como ácido pirúvico), beta-cetoácido (tal como ácido acetoacético), gamma-cetoácido (tal como ácido levulínico) o delta-cetoácido. El cetoácido tiene una funcionalidad ceto y una funcionalidad de ácido carboxílico.



Esquema 1

El Esquema 1 ilustra cetoácidos de acuerdo con la presente invención, donde n y m son números enteros seleccionados independientemente cada uno de ellos entre sí de la lista que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. El cetoácido es preferentemente un gamma cetoácido, más preferentemente ácido levulínico ($m = 2$, $n = 0$).

Un cetoácido dimérico se refiere en la presente memoria a un producto de una reacción de dimerización, en la que dos moléculas de cetoácido se acoplan entre sí mediante una reacción de acoplamiento C-C.

Preferentemente, se puede determinar que más del 15 % en peso del producto de reacción de la reacción pertenece al grupo que contiene productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización del cetoácido. Por productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización se entienden productos relacionados con tres, cuatro, cinco y seis moléculas de una o más unidades de cetoácido que quedan acopladas entre sí, respectivamente. Se pueden producir reacciones entre cetoácidos diméricos o entre cetoácidos y cetoácidos diméricos como se muestra en la Figura 2. Habitualmente, la mayoría del resto de productos de reacción (es decir, excluidos los productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización del cetoácido) corresponden a material no reactivo.

En el caso de una materia de partida que comprende derivados de cetoácidos además de los cetoácidos diméricos y cetoácidos, los productos de trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización pueden contener adicionalmente productos de acoplamiento C-C mixtos que comprenden una o más unidades de cetoácidos y/o derivados de los mismos.

En la presente invención, el peso molecular de los cetoácidos y cetoácidos diméricos se aumenta mediante uno o más tipos de reacciones de acoplamiento C-C. Se conocen en la técnica muchos tipos de reacciones de acoplamiento C-C, y el experto en la materia será capaz de identificar dichas reacciones de acoplamiento C-C según las condiciones de reacción proporcionadas. En particular, las reacciones de acoplamiento C-C pueden ser reacciones de cetonzación o reacciones que se producen a través de un producto intermedio de enol o enolato. Preferentemente, las reacciones de acoplamiento C-C se selecciona de la lista que comprende: reacciones y condensaciones de tipo aldol, cetonzaciones, reacciones donde el acoplamiento C-C implica un alqueno, así como

otras reacciones oligomerización. Las reacciones de acoplamiento C-C pueden producirse entre dos moléculas idénticas o puede ser una reacción cruzada entre dos moléculas diferentes.

5 El al menos un cetoácido dimérico contiene preferentemente un γ -cetoácido dimérico, más preferentemente un dímero de ácido levulínico. Además, se pueden emplear uno o más cetoácidos diméricos adicionales.

Preferentemente, la primera y segunda reacciones de acoplamiento C-C se realizan en un primera y segundo reactor, respectivamente.

10 Preferentemente, la materia de partida comprende como componente mayoritario uno o más cetoácidos diméricos, por ejemplo, en algunas realizaciones, el contenido del al menos un cetoácido dimérico en la materia de partida es al menos el 30 % en peso tal como al menos el 40 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso o al menos el 60 % en peso.

15 Preferentemente, el contenido de agua en la materia de partida es menos del 5,0 % en peso, preferentemente menos del 2,0 % en peso, más preferentemente menos del 1,0 % en peso. En algunas realizaciones, no hay agua presente en la materia de partida, pero se puede producir agua interna en algunas de las reacciones de condensación.

20 Se ha descubierto que la conversión de los cetoácidos diméricos a los productos de reacción de acoplamiento C-C deseados aumenta a medida que aumenta el contenido de cetoácido dimérico en la materia de partida. Se ha descubierto que la presencia de agua disminuye las reacciones de los cetoácidos para producir precursores de coque, pero la adición de agua disminuye también la actividad del catalizador y el rendimiento de los productos de la reacción de acoplamiento C-C disminuye. El rendimiento de los productos de acoplamiento C-C debe ser lo
25 suficientemente alto como para permitir obtener un proceso económicamente viable para la producción de componentes de combustible y sustancias químicas a partir de los cetoácidos.

Además de los cetoácidos diméricos, la materia de partida también puede contener aldehídos, tales como furfural o hidroximetil-furfural.

30 En la etapa de someter la materia prima a una o varias reacciones de acoplamiento C-C primeras, 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 de manera que se produce un cetoácido dimérico.

35 Se ha descubierto que el catalizador de intercambio iónico es especialmente adecuado para obtener cetoácidos diméricos de alto grado, que se pueden mejorar a componentes de peso molecular más alto en presencia de un sistema catalizador base sólido.

Preferentemente, el al menos un cetoácido de la materia prima es un γ -cetoácido, preferentemente ácido levulínico.

40 La reactividad de un catalizador RIE con un reactivo concreto se determina mediante el diámetro de poro promedio del catalizador. Preferentemente, el diámetro de poro promedio del catalizador de resina de intercambio iónico está en el intervalo de 150-300 Å, preferentemente 200-250 Å.

45 Preferentemente, la materia prima se somete a una primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C a una temperatura de 100-190 °C, preferentemente 120-160 °C, más preferentemente 120-140 °C. Se ha descubierto que este intervalo de temperatura es especialmente adecuado para obtener un alto rendimiento de los cetoácidos diméricos adecuados para usar como el al menos un cetoácido dimérico en las segundas reacciones de acoplamiento C-C.

50 También se ha descubierto que la estabilidad del catalizador de intercambio iónico y el rendimiento de los dímeros se puede mejorar si la materia prima se somete a reacciones de acoplamiento C-C en presencia de hidrógeno y si el catalizador de resina de intercambio iónico comprende un metal de hidrogenación. Preferentemente, el catalizador de resina de intercambio iónico comprende un metal de hidrogenación seleccionados entre el grupo de Ni, Mo, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, o una combinación de los mismos.
55

Se ha descubierto que un sistema catalizador de óxido metálico sólido que comprende un primer y un segundo óxido metálico cataliza múltiples tipos de reacciones de acoplamiento C-C entre cetoácidos diméricos y monómeros de cetoácidos y para suprimir simultáneamente la tendencia a la coquización de los intermedios de reacción.

60 La reactividad de un catalizador depende del número de sitios activos en la superficie del catalizador y de la superficie específica del catalizador. De acuerdo con una realización, el catalizador sólido de base tiene un área de superficie específica de 10 a 500 m²/g. El sistema catalizador que tiene un área de superficie específica en dicho intervalo ha mostrado proporcionar suficiente reactividad con los cetoácidos diméricos para obtener un alto
65 rendimiento de los productos de reacción de acoplamiento C-C deseados tales como trímeros, tetrámeros, pentámeros, hexámeros y heptámeros de un cetoácido pero minimizando al mismo tiempo las reacciones de los

cetoácidos con los precursores del coque.

Preferentemente, el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th, y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th o una combinación de los mismos, 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.

Preferentemente, el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de K, W, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sr, y Ba y el segundo óxido metálico comprende un óxido de uno de Ti, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th, o una combinación de los mismos.

Se ha comprobado que estos óxidos proporcionan buenas propiedades de reacción para catalizar las segundas de acoplamiento C-C. Adicionalmente, se ha comprobado que los portadores anteriormente mencionados muestran buenas propiedades de transporte sin alterar el funcionamiento de la parte más activa, incluida una interacción sinérgica. Asimismo, las combinaciones anteriormente mencionadas permiten utilizar el catalizador durante un periodo de tiempo prolongado sin deterioro y/o disolución en el medio de reacción ácido y, por lo tanto, permiten un consumo reducido global del catalizador.

Preferentemente, el primer óxido metálico comprende óxido de potasio y el segundo óxido metálico comprende óxido de titanio, estando soportado preferentemente el óxido de potasio sobre un portador de óxido de titanio.

Preferentemente, el sistema catalizador comprende óxido de tungsteno o ceria soportado sobre un portador de óxido metálico, en el que el portador se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste de circonia, titania, sílice, óxido de vanadio, óxido de cromo, preferentemente circonia o titania.

Se ha sugerido que las segundas reacciones de acoplamiento C-C en presencia de K_2O/TiO_2 transcurren mediante reacciones de cetonización, en cuyas reacciones, el peso molecular del cetoácido dimérico se aumenta y simultáneamente se elimina una cantidad significativa de oxígeno. La pérdida de oxígeno en las segundas de acoplamiento C-C es favorable para la producción de hidrocarburos a partir de cetoácidos porque la eliminación de oxígeno en una etapa de hidroxigenación consume una gran cantidad de hidrógeno, lo que aumenta el coste del proceso y también disminuye la reducción de las emisiones de CO_2 en el caso de usar hidrógeno producido a partir de materia prima fósil. Además, se ha descubierto que los grupos ceto formados en las segundas reacciones de acoplamiento C-C se pueden hidrotroar con facilidad, lo que permite el uso de temperaturas de reacción más bajas durante la etapa de hidroxigenación. El uso de temperaturas de hidroxigenación más bajas también disminuye la tendencia a la ciclación de los productos de acoplamiento C-C.

Preferentemente, el contenido del primer óxido metálico del sistema catalizador es de 1,0 a 40,0 % en peso, preferentemente del 2,0 al 30,0 % en peso, preferentemente además del 13,0 al 30,0 % en peso, calculado en peso del óxido metálico con respecto a la masa total del catalizador. Preferentemente, la materia de partida comprende además al menos un cetoácido, preferentemente un γ -cetoácido, más preferentemente ácido levulínico.

Preferentemente, el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida es al menos del 1,0 % en peso, preferentemente al menos el 5,0 % en peso, más preferentemente al menos el 10,0 % en peso, o al menos el 30,0 % en peso.

Preferentemente, la relación de peso del contenido del al menos un cetoácido al contenido respecto del al menos un cetoácido dimérico de la materia de partida está en el intervalo de 1:5 a 10:1, preferentemente de 1:3 a 5:1.

Preferentemente, la materia de partida comprende una mezcla de un cetoácido dimérico junto con derivados de cetoácidos diméricos, tal como al menos un 30 % en peso de cetoácido dimérico y al menos un 10 % en peso de uno o varios derivados de cetoácidos diméricos, basado en la masa total de la materia de partida.

Preferentemente, la materia de partida se alimenta a un único reactor, o a un único lecho de reactor. El reactor debe poderse presurizar, y aceptar tanto la materia de partida como el sistema catalizador, si está presente. El reactor deberá tener medios, tales como una o más entradas y/o salidas, para suministrar gases y para añadir/retirar materia de partida. Además, preferentemente están presentes medios para controlar la temperatura o la presión y la temperatura.

Se ha descubierto que la temperatura de reacción tiene un efecto significativo sobre la distribución de productos. A temperaturas menores de 200 °C, el rendimiento de los productos de acoplamiento C-C de los cetoácidos diméricos en la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C es demasiado baja y a temperaturas superiores a 400 °C, el rendimiento puede disminuir debido a la formación de coque y otros productos de polimerización no deseados. Se prefiere que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realicen preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 200-400 °C, más preferentemente 210-300 °C, incluso más preferentemente 220-

280 °C y aún más preferentemente 220-260 °C. Se ha descubierto que los intervalos de temperatura anteriormente citados son especialmente adecuados para obtener un alto grado de productos de reacción que comprenden más de dos unidades de cetoácido (C13-C30) evitando al mismo tiempo una polimerización y coquización excesiva del catalizador.

Puesto que la mayoría de las segundas de acoplamiento C-C se producen en fase líquida, la presión y la temperatura se seleccionan de forma adecuada para mantener los reactivos en fase líquida. De acuerdo con una realización, la reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una presión de 0,5-100,0 bares (0,05-10,0 MPa), preferentemente 1,0-50 bares (0,1-5 MPa), más preferentemente 1,0-20 bares (0,1-2 MPa).

Preferentemente, las segundas de acoplamiento C-C se realizan a una velocidad espacial basada en hora y masa (kg de materia de partida/kg de catalizador*hora) de 0,05 h⁻¹ a 2,0 h⁻¹, preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 1,8 h⁻¹, más preferentemente de 0,2 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹, con máxima preferencia de 0,25 h⁻¹ a 1,25 h⁻¹. La WHSV afecta la composición del material resultante, ya que determina el tiempo de contacto eficaz entre el reactivo y el catalizador. Los intervalos anteriormente mencionados han mostrado proporcionar un alto grado de productos favorables.

La segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C pueden transcurrir en presencia de hidrógeno. El hidrógeno puede estar mezclado con uno o más otros gases adicionales, preferentemente un gas inerte tal como nitrógeno, argón, helio u otro de los gases nobles, o bien gas que se comporta de forma inerte en las condiciones de reacción de la presente invención. Al comportarse de forma inerte, se considera que el gas no debería participar en una parte considerable como elemento de reacción y, preferentemente, el gas inerte debería participar tan poco como sea posible, tal como no participar en absoluto. La adición de hidrógeno habitualmente no introducirá actividad de hidrogenación salvo que el sistema catalizador de óxido metálico sólido comprenda un metal de hidrogenación, pero se propone modificar las propiedades de superficiales del óxido metálico reducible que forma parte del sistema catalizador.

Preferentemente, las segundas de acoplamiento C-C se realizan con un caudal (H₂/materia de partida) de 100-3000 NI/l, preferentemente 200-2000 NI/l, más preferentemente 500-1800 NI/l y con máxima preferencia 500-1500 NI/l.

Preferentemente, la tasa de materia de partida del nitrógeno (N₂/materia de partida líquida) es 100-3000 NI/l, preferentemente 200-2000 NI/l, más preferentemente 500-1800 NI/l y con máxima preferencia 500-1500 NI/l. El uso combinado de hidrógeno y nitrógeno parece proporcionar resultados especialmente favorables.

Preferentemente, el sistema catalizador de óxido metálico sólido comprende un metal de hidrogenación además del primer y segundo óxidos metálicos. El metal de hidrogenación se selecciona preferentemente entre Ru, Rh, Pd y Pt o una combinación de los mismos. Se ha descubierto que un sistema catalizador que comprende un metal de hidrogenación aumenta adicionalmente la estabilidad del catalizador y suprime las reacciones de oligomerización de los cetoácidos diméricos para dar componentes no adecuados para su uso como componentes de combustible o sustancias químicas.

Preferentemente, el al menos un cetoácido dimérico se selecciona entre un grupo de ácido 4-hidroxi-4-metil-6-oxononanoico, ácido 3-acetil-4-hidroxi-4-metilheptanoico, ácido 5-(2-metil-5-oxotetrahidrofuran-2-il)-4-oxopentanoico, ácido (E)-4-metil-6-oxonon-4-enodioico, ácido 4-hidroxi-6-metilnonanoico, ácido (E)-6-hidroxi-4-metilnon-4-enodioico, ácido (Z)-3-acetil-4-metilhept-3-enodioico, ácido 3-(3-acetil-2-metil-5-oxotetrahidrofuran-2-il)propanoico, ácido (Z)-3-(1-hidroxietil)-4-metilhept-3-enodioico, ácido 3-(1-hidroxietil)-4-metilheptanoico o una combinación de los mismos.

La materia prima se puede obtener a partir del procesamiento de material lignocelulósico, y dicho material procesado se pueden usar directamente o bien se puede purificar en varios grados antes de utilizarse como materia prima en el método de la presente invención. El ácido levulínico se puede producir mediante, por ejemplo, el método Biofine divulgado en el documento US5608105.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona el producto de la reacción que se puede obtener por el método de acuerdo con la presente invención. Este producto se puede utilizar directamente como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas.

El producto de reacción que se puede obtener por el método de la presente se puede someter -si se desea- adicionalmente a una etapa de hidrodesoxigenación (HDO) para eliminar oxígeno, que, en algunas realizaciones, 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 base oleosa o sustancias químicas o como materiales de partida en la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas. Los productos hidrodesoxigenados también se pueden isomerizar adicionalmente para producir, por ejemplo, isoparafinas.

Una de las ventajas de la presente invención es que los cetoácidos producidos a partir de materiales renovables se

pueden mejorar a hidrocarburos de peso molecular más alto y/o a derivados de hidrocarburos, que se pueden usar como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o como materiales de partida en la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas.

- 5 Los productos de reacción procedentes de la primera y/o segunda reacciones de acoplamiento C-C se pueden fraccionar para eliminar monómeros de cetoácido potencialmente sin reaccionar y otros componentes ligeros tales como agua y CO₂ formados durante la primera y segunda reacciones de acoplamiento C-C a partir de los productos de reacción, tal como se ilustra en la Figura 3. El fraccionamiento se puede llevar a cabo por cualquier medio convencional tal como destilación. El monómero de cetoácido sin reaccionar se puede recircular opcionalmente y
10 combinarse con la materia de partida al primer reactor.

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

Preferentemente, el catalizador HDO utilizado en la etapa de hidrodesoxigenación comprende un metal de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador HDO seleccionado entre un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de los mismos. La etapa de hidrodesoxigenación se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 100-500 °C y a una presión de 10-150 bares (1-15 MPa).
20

El agua y los gases ligeros se pueden separar del producto HDO por cualquier medio convencional tal como la destilación. Tras eliminación del agua y de los gases ligeros, el producto HDO se puede fraccionar en una o más fracciones adecuadas para su uso como gasolina, combustible de aviación, diésel o componentes de base oleosa. El fraccionamiento se puede llevar a cabo por cualquier medio convencional, tal como destilación. Opcionalmente, una parte del producto de la etapa HDO se puede recircular y combinar con la materia de partida al reactor HDO.
25

Otro aspecto de la presente invención implica una composición de hidrocarburo que se puede obtener por el método de acuerdo con la presente invención. Este producto se puede utilizar como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas.
30

El producto de la etapa de hidrodesoxigenación también se puede someter a una etapa isomerización en presencia de hidrógeno y de un catalizador de isomerización. Tanto la etapa de hidrodesoxigenación como la etapa de isomerización se pueden realizar en el mismo reactor. En algunas realizaciones, el catalizador de isomerización es un catalizador bifuncional de metal noble, por ejemplo Pt-SAPO o un catalizador de 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 (2-15 MPa).
35

Se prefiere que solamente una parte del producto HDO se someta a una etapa de isomerización, en particular, la parte del producto HDO que se somete a isomerización puede ser la fracción pesada con un punto de ebullición en o por encima de una temperatura de 300 °C.
40

El producto de hidrocarburo que se puede utilizar como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas.
45

Por lo general, la elección de someter el producto HDO a isomerización depende en gran medida de las propiedades deseadas de los productos finales. Si el producto HDO contiene una gran cantidad de n-parafinas, el producto HDO se puede someter a una etapa de isomerización para convertir al menos una parte de las n-parafinas en isoparafinas para mejorar las propiedades en frío del producto final.
50

Ejemplos

55 Materiales

Como catalizadores de ejemplo, el catalizador Amberlyst CH 28, el catalizador K₂O/TiO₂ y el catalizador WO₃/ZrO₂ se usaron en la primera y segunda reacciones de acoplamiento C-C de ácido levulínico y dímeros de ácido levulínico, respectivamente. El catalizador K₂O/TiO₂ está disponible de BASF y el catalizador WO₃/ZrO₂ está disponible de Saint-Gobain NORPRO. La composición del catalizador K₂O/TiO₂ se muestra en la Tabla 1.
60

Tabla 1. Composición del catalizador K₂O/TiO₂

K ₂ O/TiO ₂	
Tipo	KEC25
TiO ₂ , % en peso	96,7
K ₂ O, % en peso	2,4
Nb ₂ O ₅ , % en peso	0,1
Ce ₂ O ₃ , % en peso	0,3
Otros, % en peso	0,5

El catalizador WO₃/ZrO₂ (tipo SZ 6*143) tiene un área de superficie de 130 m²/g y un contenido de WO₃ del 18 % en peso calculado según la masa total del catalizador. El catalizador Amberlyst CH 28 es un catalizador de resina de intercambio iónico dopado con Pd que tiene un diámetro promedio de poro de 260 Å y un contenido de Pd del 0,7 % en peso.

El área de superficie específica y el contenido en óxido de tungsteno del catalizador WO₃/ZrO₂ y el diámetro promedio de poro del catalizador RIE Amberlyst CH 28 fueron proporcionados por los fabricantes de los catalizadores.

Ejemplo 1

Aumento del peso molecular de los dímeros de ácido levulínico mediante segundas reacciones de acoplamiento C-C con el sistema catalizador K₂O/TiO₂

El comportamiento del catalizador K₂O/TiO₂ se evaluó en un ciclo de ensayo en el reactor con una materia de partida que comprendía 43 partes en peso de ácido levulínico y 55 partes en peso de dímeros de ácido levulínico y 2 partes en peso de oligómeros de ácido levulínico.

La materia de partida se obtuvo haciendo reaccionar ácido levulínico de calidad comercial (97 % en peso) en presencia del catalizador Amberlyst CH 28 (nombre comercial; resina de intercambio iónico dopada con Pd) a una temperatura de 130 °C, presión de 20 bares (2 MPa), WHSV de 0,2 h⁻¹ y relación de hidrógeno a materia prima de 1350 NI/l. La materia de partida se preparó en un reactor tubular. También se añadió de forma continuada un 2 % en peso de H₂O para estabilizar la actividad del catalizador. La WHSV y la relación entre el hidrógeno y el material orgánico se calculó a partir de la cantidad de materia prima líquida alimentada al reactor.

Las segundas reacciones de acoplamiento C-C para la materia de partida se llevaron a cabo en un reactor tubular continuo de lecho fijo a temperaturas comprendidas de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 250 °C y bajo una presión de aproximadamente 1 bares (0,1 MPa), usando una velocidad espacial basada en hora y masa (WHSV) de 0,7 h⁻¹. Las reacciones se realizaron con una corriente de nitrógeno (10 l/h) para estudiar el efecto del hidrógeno añadido a la materia de partida. La WHSV se calculó a partir de la cantidad de monómeros, dímeros y oligómeros (=materia de partida líquida) alimentados al recipiente de reacción.

Para las reacciones a diferentes condiciones, la cantidad de gas formado se determinó a partir del rendimiento de líquido (gas = 100 - producto líquido). El producto líquido consiste en la fase orgánica que incluye el agua formada durante la reacción.

La cantidad cuantitativa de LA en el producto líquido se determinó mediante análisis por HPLC. La cantidad relativa de dímeros y oligómeros en la fase orgánica se obtuvo a partir de cromatogramas GPC. La composición de la fase orgánica, - incluido el LA sin reaccionar, se calculó con respecto al producto líquido.

El rendimiento de producto y las composiciones de la fase líquida para la conversión del ácido levulínico sobre el sistema catalizador K₂O/TiO₂ en corriente de nitrógeno se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Condiciones de proceso y rendimientos de producto con el catalizador K₂O/TiO₂.

Condiciones de proceso				Rendimiento de producto		Experimento
Temperatura	Intervalo de presiones	Flujo de gas	WHSV	Gas	Rendimiento de líquido	
°C	bar	l/h	h ⁻¹	% en peso	% en peso	
220	1-3	10	0,7	3	97	EX 1
240	1-3	10	0,7	6	94	EX 2
250	1-3	10	0,7	9	91	EX 3

Tabla 3. Distribución de productos en la fase orgánica con el catalizador K_2O/TiO_2 determinada según las áreas de los picos GPC.

Composición de la fase orgánica				Experimento
LA	Dímeros de lactona	Dímeros de diácido	Oligómeros	
% área	% área	% área	% área	
28	17	52	3	MATERIA DE PARTIDA
27	32	26	15	EX 1
28	29	17	26	EX 2
26	27	13	35	EX 3

Ejemplo 2**Aumento del peso molecular de los dímeros de ácido levulínico mediante segundas reacciones de acoplamiento C-C con el catalizador de óxido metálico WO_3/ZrO_2**

El comportamiento del catalizador WO_3/ZrO_2 se evaluó en un ciclo de ensayo en el reactor con una materia de partida que comprendía 43 partes en peso de ácido levulínico y 53 partes en peso de dímeros de ácido levulínico y 2 partes en peso de oligómeros de ácido levulínico.

La materia de partida se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 1.

Las segundas reacciones de acoplamiento C-C para la materia de partida se llevaron a cabo en un microrreactor tubular continuo de lecho fijo a temperaturas comprendidas de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 270 °C y bajo una presión de aproximadamente 20 bares (2 MPa), usando una velocidad espacial basada en hora y masa (WHSV) de 0,5 h⁻¹. Las reacciones se llevaron a cabo con una corriente de nitrógeno (3 l/h) a temperaturas de 240 °C y con una corriente de hidrógeno (3 l/h) a temperaturas superiores a 240 °C. La WHSV se calculó a partir de la cantidad de monómeros, dímeros y oligómeros (=materia de partida líquida) alimentados al recipiente de reacción.

Para las reacciones a diferentes condiciones, la cantidad de gas formado se determinó a partir del rendimiento de líquido (gas = 100 - producto líquido). El producto líquido consiste en la fase orgánica que incluye el agua formada durante la reacción.

La cantidad cuantitativa de LA (ácido levulínico) en el producto líquido se determinó mediante análisis por HPLC. La cantidad relativa de dímeros y oligómeros en la fase orgánica se obtuvo a partir de cromatogramas GPC. La composición de la fase orgánica, - incluido el LA sin reaccionar, se calculó con respecto al producto líquido.

La composición de la fase orgánica se determinó mediante GPC (% de área).

El rendimiento de producto y las composiciones de la fase líquida para la conversión de dímeros de ácido levulínico sobre el sistema catalizador WO_3/ZrO_2 en corriente de nitrógeno e hidrógeno se presentan en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Condiciones de proceso y rendimientos de producto con el catalizador WO_3/ZrO_2 .

Condiciones de proceso				Rendimientos de gas y líquido		Experimento
Temperatura	Presión	Flujo de gas	WHSV	Fase gaseosa	Fase líquida	
°C	bar		h ⁻¹	% en peso	% en peso	
200	20	n ₂	0,5	-	100	EX 4
220	20	N ₂	0,5	-	100	EX 5
240	20	n ₂	0,5	5	95	EX 6
250	20	H ₂	0,5	5	95	EX 7
260	20	H ₂	0,5	10	90	EX 8
270	20	H ₂	0,5	10	90	EX 9

La fase líquida contiene oxigenatos orgánicos (= fase orgánica) y agua. No se determinó la cantidad de agua en la fase líquida.

Tabla 5. Distribución de productos en la fase líquida con el catalizador WO_3/ZrO_2 determinada según las áreas de los picos GPC.

Composición de la fase orgánica				Experimento
LA	Dímeros de lactona	Dímeros de diácido	Oligómeros	
% área	% área	% área	% área	
28	17	52	3	MATERIA DE PARTIDA
26	30	38	6	EX 4
24	33	33	10	EX 5
22	33	21	24	EX 6
26	35	20	19	EX 7
24	33	16	27	EX 8
23	29	15	34	EX 9

Ejemplo 3**Aumento del peso molecular de los dímeros de ácido levulínico mediante reacciones de acoplamiento C-C térmicas**

Se produjeron oligómeros de ácido levulínico sometiendo la misma materia de partida utilizada en los Ejemplos 1 y 2 a reacciones de acoplamiento C-C térmicas a temperaturas superiores a 200 °C y en ausencia de catalizador.

Las reacciones de acoplamiento C-C térmicas para la materia de partida se llevaron a cabo en un reactor tubular continuo a temperaturas comprendidas de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 250 °C y bajo una presión de aproximadamente 2 bares (0,2 MPa). Las reacciones se llevaron a cabo en 10 l/h de corriente de helio, nitrógeno o hidrógeno y también sin ninguna corriente de gas.

Para las reacciones a diferentes condiciones, la cantidad de gas formado se determinó a partir del rendimiento de líquido (gas = 100 - producto líquido). El producto líquido consiste en la fase orgánica que incluye el agua formada durante la reacción.

La cantidad cuantitativa de LA (ácido levulínico) en el producto líquido se determinó mediante análisis por HPLC. La cantidad relativa de dímeros y oligómeros en la fase orgánica se obtuvo a partir de cromatogramas GPC. La composición de la fase orgánica, incluido el LA sin reaccionar, se calculó con respecto al producto líquido.

El rendimiento de producto y las composiciones de la fase líquida para la conversión de dímeros de ácido levulínico con reacciones de acoplamiento C-C térmicas se presentan en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Condiciones de proceso y rendimiento de producto con las reacciones de acoplamiento C-C térmicas.

Condiciones de proceso			Rendimiento de producto		
Temperatura	Presión	Flujo de gas	Gas	Rendimiento de líquido	Experimento
°C	bar		% en peso	% en peso	
220	2	He	6,4	93,6	EX 10
240	2	He	7,8	92,2	EX 11
250	2	He	9,1	90,9	EX 12
220	2	n ₂	2,5	97,5	EX 13
240	2	n ₂	6,1	93,9	EX 14
250	2	n ₂	4,8	95,2	EX 15
220	2	h ₂	2,5	97,5	EX 16
240	2	h ₂	2,7	97,3	EX 17
250	2	h ₂	9,6	90,4	EX 18
220	2	Ninguna	0,0	100,0	EX 19
240	2	Ninguna	1,4	98,6	EX 20
250	2	Ninguna	5,0	95,0	EX 21

Tabla 7. Distribución de producto en la fase líquida con las reacciones de acoplamiento C-C térmicas determinada según las áreas de los picos GPC.

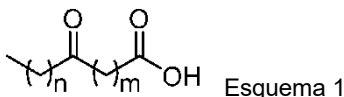
Composición de la fase orgánica				Experimento
LA	Dímeros de lactona	Dímeros de diácido	Oligómeros	
% área	% área	% área	% área	
28	17	52	3	MATERIA DE PARTIDA
25	33	26	16	EX 10
22	26	13	39	EX 11
19	19	10	52	EX 12
31	31	28	16	EX 13
27	27	14	34	EX 14
22	22	11	45	EX 15
28	32	33	8	EX 16
29	33	23	15	EX 17
29	30	18	24	EX 18
27	28	41	5	EX 19
27	33	34	7	EX 20
29	34	29	8	EX 21

En ninguno de los experimentos de los Ejemplos 1 a 3, se reconoció un grado significativo de coquización o formación de alquitrán después de 40 días de reacción continua. Adicionalmente, de los anteriores resultados, se puede confirmar que la oligomerización de los cetoácidos diméricos producida a baja temperatura a partir de monómeros de cetoácidos se produce a temperaturas de y superiores a 200 °C. Los productos resultantes tienen una distribución de pesos moleculares adecuada para su conversión adicional a combustible o componentes de base oleosa y/o sustancias químicas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método las etapas de

- 5 proporcionar a un reactor una materia prima que comprende al menos un cetoácido representado por el siguiente Esquema 1 y someter la materia prima a una primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico para producir al menos un cetoácido dimérico, proporcionar a un reactor una materia de partida que comprende el al menos un cetoácido dimérico, someter la materia de partida a una segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C a una temperatura de
10 al menos 200 °C;



- 15 en donde, en el Esquema 1, n y m son números enteros seleccionados independientemente cada uno de ellos entre sí de la lista que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un cetoácido dimérico es un dímero de un γ -cetoácido, preferentemente un dímero de ácido levulínico; y/o en el que el contenido del al menos un cetoácido dimérico en la materia de partida es al menos del 30 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 55 % en peso, e incluso más preferentemente al menos el 60 % en peso.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la primera y la segunda reacciones de acoplamiento C-C se realizan en un primer y un segundo reactor, respectivamente.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de agua en la materia de partida es menos del 15,0 % en peso, preferentemente, menos del 10,0 % en peso, más preferentemente inferior al 5,0 % en peso.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el al menos un cetoácido de la materia prima es un γ -cetoácido, preferentemente ácido levulínico (m = 2, n = 0).

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el diámetro de poro promedio del catalizador de resina de intercambio iónico está en el intervalo de 150-300 Å, preferentemente 200-250 Å; y/o en el que la primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una temperatura comprendida en el intervalo de 100-190 °C, preferentemente de 120-160 °C, más preferentemente de 120-140 °C.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la materia prima se somete a la primera reacción o reacciones de acoplamiento C-C en presencia de hidrógeno, en donde el catalizador de resina de intercambio iónico comprende preferentemente al menos un metal de hidrogenación seleccionado entre el Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, preferentemente Co, Ni, Ru, Rh, Pd y Pt, más preferentemente Pd.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la materia de partida se someta a las segundas reacciones de acoplamiento C-C en ausencia de catalizador.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la materia de partida se someta a la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C en presencia de un sistema catalizador de óxido metálico sólido que comprende un primer óxido metálico y el segundo óxido metálico.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el sistema catalizador tiene un área de superficie específica de 10 a 500 m²/g; y/o

en el que el sistema catalizador sólido comprende una mezcla en la que el primer óxido metálico esté soportado sobre el segundo óxido metálico; y/o

en el que la densidad superficial de los átomos metálicos del primer óxido metálico soportado sobre el segundo óxido metálico es de 0,5 a 20 átomos metálicos/nm²; y/o

en el que el primer óxido metálico comprende un óxido de uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th y el segundo óxido metálico comprende uno de K, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, W, Pb, Bi, La, Ce, Th, o una combinación de los mismos, no siendo el primer óxido metálico el mismo que el segundo óxido metálico; y/o en donde el primer óxido metálico comprende un óxido de potasio y el segundo óxido metálico comprende un óxido de titanio, o el primer óxido metálico comprende un óxido de tungsteno o de cerio y el segundo óxido metálico comprende un óxido de circonio, titanio, silicio, vanadio o cromo, preferentemente un

óxido de circonio o titanio; y/o

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

5 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la materia de partida comprende además al menos un cetoácido, preferentemente un γ -cetoácido, más preferentemente ácido levulínico.

10 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida es al menos del 1,0 % en peso, preferentemente al menos el 5,0 % en peso, más preferentemente al menos el 10,0 % en peso, o al menos el 30,0 % en peso; y/o
en donde la relación de peso del al menos un cetoácido contenido en el al menos un cetoácido dimérico contenido en la materia de partida [cetoácido: cetoácido dimérico] está en el intervalo de 1:5 a 10:1, preferentemente de 1:3 a 5:1.

15 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la materia de partida se introduce en el reactor en fase líquida; y/o

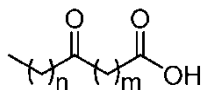
20 en el que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una temperatura comprendida en el intervalo de 200-400 °C, preferentemente de 210-300 °C, más preferentemente de 220-280 °C, y con máxima preferencia de 220-260 °C; y/o

en el que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una presión comprendida en el intervalo de 0,5-150 bares (0,05-15 MPa), preferentemente 1,0-50 bares (0,1-5 MPa), más preferentemente 1,0-20 bares (0,1-2 MPa); y/o

25 en el que la segunda reacción o reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una velocidad espacial basada en hora y masa (kg materia de partida/kg catalizador*h) en el intervalo de 0,05 h⁻¹ a 2,0 h⁻¹, preferentemente de 0,1 h⁻¹ a 1,8 h⁻¹, más preferentemente de 0,2 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹, con máxima preferencia de 0,25 h⁻¹ a 1,25 h⁻¹; y/o

30 en el que la materia de partida comprende al menos uno de ácido 4-hidroxi-4-metil-6-oxononanoico, ácido 3-acetil-4-hidroxi-4-metilheptanoico, ácido 5-(2-metil-5-oxotetrahydrofuran-2-il)-4-oxopentanoico, ácido (E)-4-metil-6-oxonon-4-enodioico, ácido 4-hidroxi-6-metilnonanoico, ácido (E)-6-hidroxi-4-metilnon-4-enodioico, ácido (Z)-3-acetil-4-metilhept-3-enodioico, ácido 3-(3-acetil-2-metil-5-oxotetrahydrofuran-2-il)propanoico, ácido (Z)-3-1(1-hidroxietil)-4-metilhept-3-enodioico y ácido 3-(1-hidroxietil)-4-metilheptanoico.

35 14. Un método para producir hidrocarburos, comprendiendo el método etapas para aumentar el peso molecular de un cetoácido representado por el siguiente Esquema 1 usando el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para obtener un producto de reacción y someter el producto de reacción a una etapa de hidrodesoxigenación y, opcionalmente, a una etapa de isomerización;



Esquema 1

40 en donde, en el Esquema 1, n y m son números enteros seleccionados independientemente cada uno de ellos entre sí de la lista que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

Figura 1- Conversión de material lignocelulósico en ácido levulínico

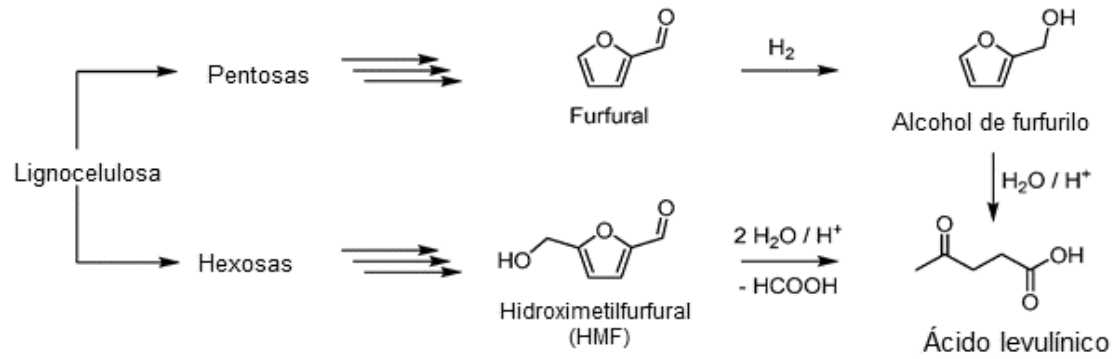


Figura 2- Productos de reacción de dímeros del ácido levulínico

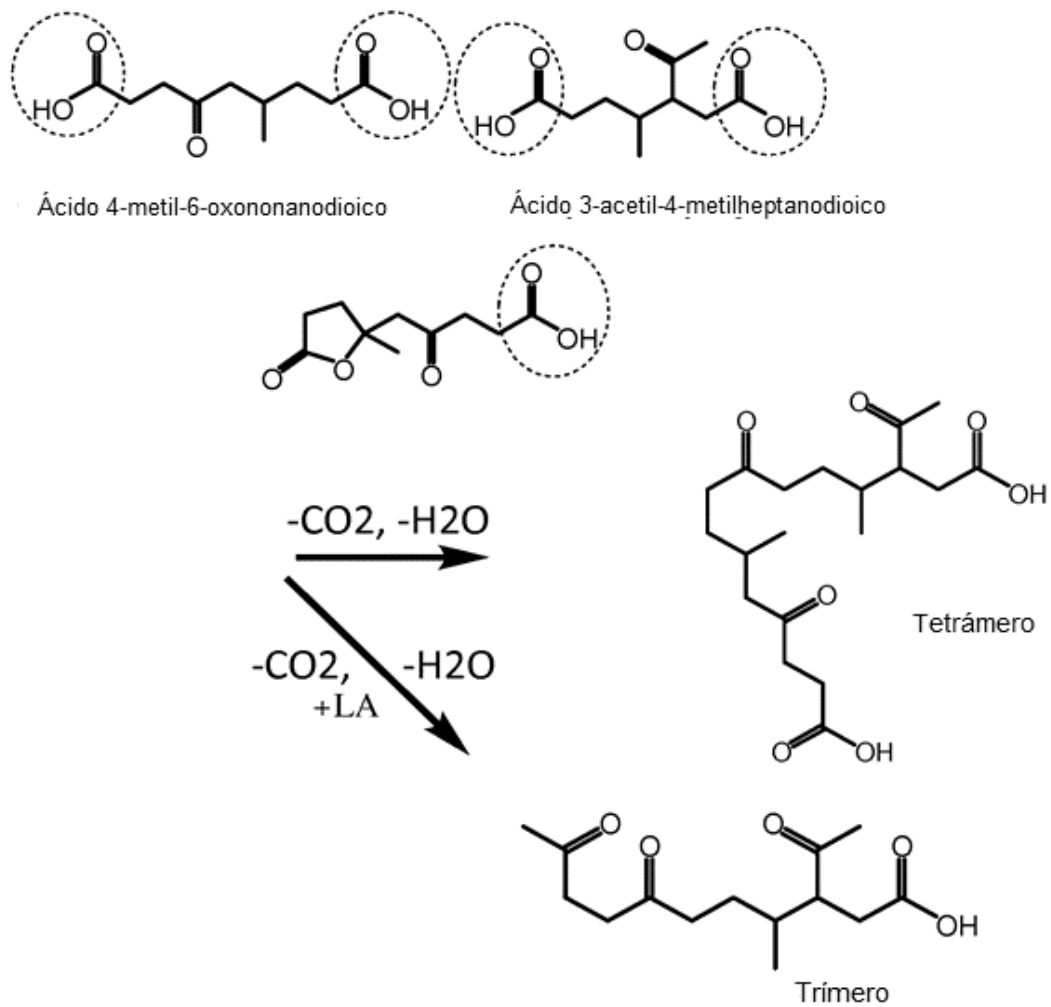


Figura 3 - Esquema de proceso para mejorar los productos de la segunda reacción de acoplamiento C-C

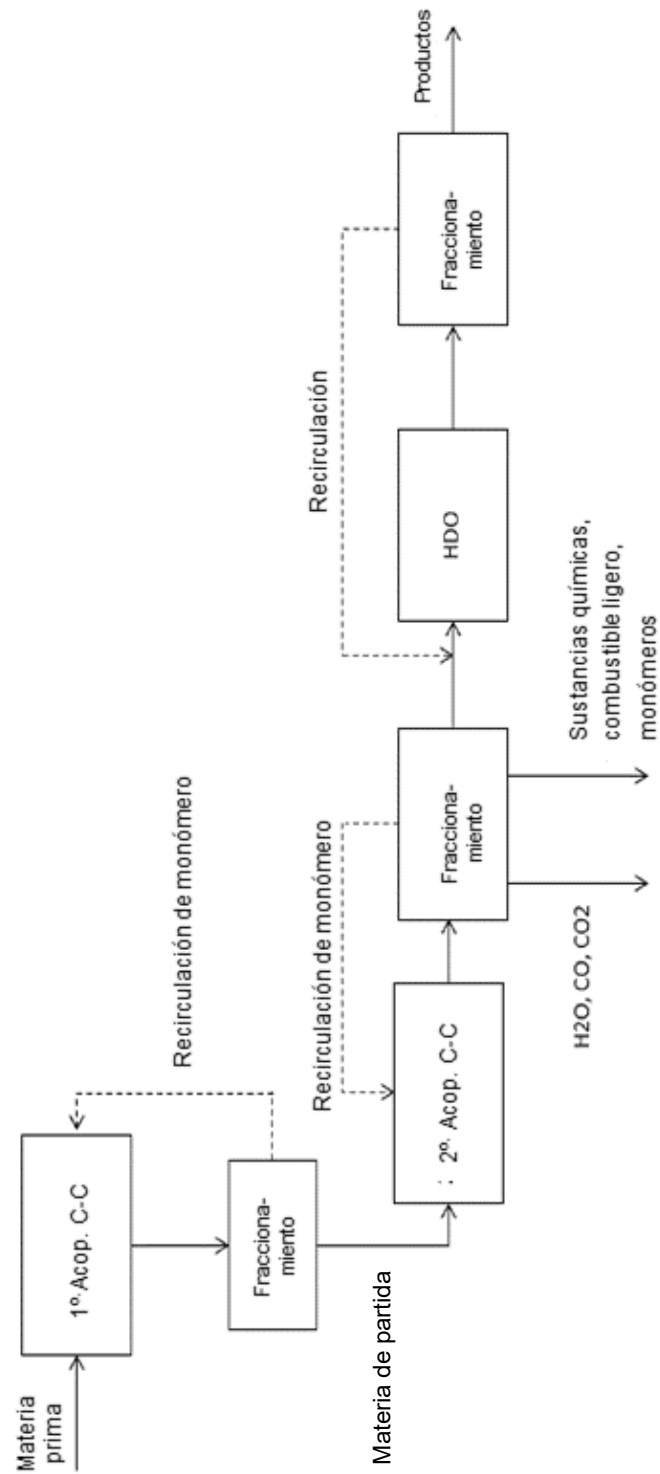


Figura 4- Esquema de proceso

