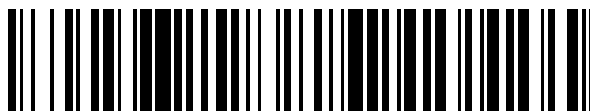


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 083**

51 Int. Cl.:

C07C 51/353 (2006.01)

C10G 45/58 (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 15153266 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3050868**

54 Título: **Método para la conversión catalítica de cetoácidos e hidrot ratamiento para obtener 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 y
KARVINEN, ESKO

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 083 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la conversión catalítica de cetoácidos e hidrotratamiento para obtener 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 productos para la producción de hidrocarburos líquidos y/o gasolina o combustible diésel o componentes de base oleosa.

Técnica anterior

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.

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.

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 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 alrededor de C₁₂, 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 C₉-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 H₂SO₄ 0,02 M en una disposición de doble lecho de Pd/Nb₂O₅ + ceria-circonia a 325-425 °C, 14 bares (1,4 MPa), WHSV = 0,8-0,5 h⁻¹ en otro reactor. El uso de múltiples reactores puede ser ventajoso ya que proporciona mayor control sobre el proceso en comparación con el uso de un reactor individual. Sin embargo, múltiples reactores aumentan el número de etapas de proceso, lo que aumenta el gasto de capital del proceso.

El documento US 2006/0135793 A1 (de Blessing y Petrus) divulgan la dimerización del ácido levulínico a una unidad C₁₀ en presencia de hidrógeno, con un catalizador heterogéneo fuertemente ácido, por ejemplo, un catalizador de resina de intercambio iónico, que comprende un metal de hidrogenación, a una temperatura en el intervalo de 60 a 170 °C y a una presión de 1 a 200 bar (absoluta, 0,1 a 20 MPa). El ejemplo indica que los productos principales son los dímeros de ácido levulínico (26 %) y el 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 US 2012/203043 A1 divulga un método, en el que una materia de partida que comprende una sal de ácido levulínico se mezcla con una sal de ácido fórmico y la mezcla se somete a una reacción de desoxigenación térmica a una temperatura de 200-600 °C para obtener vapor de hidrocarburos, que se condensa a hidrocarburos líquidos

El documento WO 2006/056591 A1 divulga un proceso para la dimerización del ácido levulínico, en el que una fase orgánica que comprende ácido levulínico se pone en contacto con un catalizador heterogéneo fuertemente ácido.

Sumario de la invención

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, aumenta la economía del proceso. Algunos de los inconvenientes asociados a las rutas de mejora, por ejemplo, usando reactores individuales, y que estas reacciones generan productos intermedios muy reactivos con más de un grupo funcional, que pueden reaccionar adicionalmente con otras moléculas no deseadas. La reducción de las moléculas no deseadas mediante rutas de mejora directas

conlleva un menor rendimiento de la composición de producto deseado. Normalmente, la supresión de las reacciones secundarias que producen moléculas no deseadas se lleva a cabo usando soluciones acuosas diluidas de ácido levulínico como materia de partida. Por consiguiente, una ruta de mejora indirecta de una materia de partida utilizando múltiples reactores o múltiples 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 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.

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 compuestos de peso molecular más alto producidos con el método de la presente invención son especialmente adecuados para su uso como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o como materiales de partida en la producción de los mismos.

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 más reacciones de condensación catalizadas con base, el al menos un cetoácido experimenta al menos una reacción de condensación con otro cetoácido o derivado de cetoácido presente en la materia de partida de forma que el peso molecular del cetoácido aumenta. Los cetoácidos que participan en la una o más reacciones de condensación pueden ser del mismo tipo (que tienen la misma fórmula química) o de un tipo diferente. El derivado de cetoácido incluye todos los compuestos que se pueden obtener directamente a partir de un cetoácido mediante reacciones de condensación. Los derivados de cetoácido se pueden seleccionar entre la lista que consiste de lactonas, derivados de lactona de cetoácidos, y cetoácidos diméricos y oligoméricos obtenidos a partir de los cetoácidos mediante reacciones de condensación.

En una reacción de condensación catalizada con base, el al menos un cetoácido reacciona con otro reactivo con la formación de un nuevo enlace carbono-carbono en el producto. La reacción de condensación catalizada con base se puede seleccionar de una lista que comprende condensaciones de tipo aldol, adición de Michael, y reacciones entre ésteres y diésteres tales como la condensación de Claisen o la condensación de Dieckmann. En otras palabras, el peso molecular del cetoácido aumenta usando el cetoácido como un precursor directo (reacción en una etapa) en un reactor. Naturalmente, se pueden producir otras reacciones de condensación catalizadas con base de forma que se aumente adicionalmente el peso molecular del producto de la reacción de condensación. Estas reacciones adicionales se llevan a cabo, preferentemente, el mismo (único) reactor.

El al menos un cetoácido es preferentemente un γ -cetoácido, con máxima preferencia ácido levulínico. El al menos un cetoácido puede ser una mezcla de diferentes cetoácidos.

El reactor utilizado en el método de la presente invención puede ser un reactor tanque agitado, preferentemente un reactor tanque agitado continuo o un reactor de flujo tubular, preferentemente un reactor de flujo continuo. Se prefiere un reactor tanque agitado desde el punto de vista de la eficacia de producción.

Existen diferentes bases, que se pueden usar en las reacciones de condensación catalizadas con base de los cetoácidos. Preferentemente la base es un hidróxido, carbonato o fosfato de un metal alcalinotérreo o de un metal alcalinotérreo, preferentemente un hidróxido, carbonato o fosfato de uno de Na, Li, Be, Mg, K, Ca, Sr, o Ba o cualquier combinación de los mismos.

Preferentemente, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, la base es una mezcla de hidróxido de sodio, potasio o litio y un hidróxido metálico adicional.

La una o más reacciones de condensación catalizadas con base se pueden controlar ajustando varios parámetros, entre los que se incluyen la selección de condiciones de reacción tales como la temperatura y la presión.

Preferentemente, las reacciones de condensación catalizadas con base se realizan a una temperatura de al menos 65 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70 a 195 °C, más preferentemente a una temperatura

en el intervalo de 80 a 160 °C, incluso más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 140 °C y con máxima preferencia a una temperatura comprendida en el intervalo de 100 a 120 °C. Se ha descubierto que este intervalo de temperatura es especialmente adecuado para obtener un alto grado de productos de reacción de peso molecular intermedio tales como cetoácidos triméricos.

5 Preferentemente, las reacciones de condensación catalizadas con base se realizan a una presión en el intervalo de 1,00-30,0 bar (0,1-3,0 MPa), preferentemente 1,05-20,0 bar (0,1-2 MPa), más preferentemente 1,10-10,0 bar (absolutos, 0,11-1 MPa).

10 La cantidad necesaria de la base depende del contenido de cetoácido(s) en la materia de partida. Preferentemente, el contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que el pH de la materia de partida es al menos 8,0, preferentemente al menos 10,0, más preferentemente al menos 12,0.

15 Preferentemente, la relación molar del contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que el número de grupos aceptores de protones proporcionados por la base al número de grupos ácido carboxílico proporcionados por el al menos un cetoácido esté en el intervalo de 1,0:1,0 a 5,0:1,0, preferentemente de 1,05:1,0 a 2,0:1,0. Si la materia de partida comprende dos o más bases, "el contenido de la base" se refiere al contenido total de todas las bases.

20 Preferentemente, la relación molar entre el contenido de la base en la materia de partida y el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida está en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 3,00:1,00, incluso más preferentemente de 1,10:1,00 a 2,00:1,00. Para calcular la relación molar, la cantidad molar de la base se calcula como la cantidad molar de la correspondiente base monohidratada. Por ejemplo, para calcular la relación molar entre el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la materia de partida y el contenido de cetoácido, la cantidad molar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se multiplica por dos debido a la presencia de dos grupos hidróxido en cada molécula de la base.

25 Los inventores de la presente invención han descubierto que las reacciones de condensación catalizadas con base entre cetoácidos comienzan a transcurrir cuando la mayoría de los grupos ácido carboxílico de los cetoácidos se han desprotonado con la base presente en la materia de partida. Preferentemente, el contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que más del 90 % (en moles), preferentemente más del 95 %, más preferentemente más del 99 %, de los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida están desprotonados.

30 Preferentemente, los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida se convierten en grupos de sal metálica de ácido.

35 La invención proporciona un método para una producción a escala industrial de productos de peso molecular más alto a partir de cetoácidos y, por lo tanto, las reacciones de condensación catalizadas con base preferentemente se realizan usando una materia de partida que tiene una elevada concentración de cetoácidos. Preferentemente, el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida es al menos un 5 % en moles, preferentemente al menos un 10 % en moles, más preferentemente al menos un 15 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 20 % en moles. Si en la materia de partida están presentes múltiples cetoácidos, el "contenido del al menos un cetoácido dimérico" se refiere al contenido total de todos los cetoácidos.

40 A este respecto, se debe resaltar que, en la presente invención, el término "materia de partida" incluye todo material alimentado al reactor. Así, el cálculo del contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida no tiene en cuenta la cantidad de compuestos formados en cualesquiera reacciones después de preparar la materia de partida.

45 El contenido de agua en la materia de partida es preferentemente al menos un 1 % en moles, preferentemente al menos un 10 % en moles, más preferentemente al menos un 20 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 30 % en moles.

50 Se ha descubierto que la presencia de agua en la materia de partida aumenta el rendimiento de los productos de la reacción de acoplamiento C-C deseados y disminuye las reacciones para dar compuestos poliméricos de elevado peso molecular, que no se pueden usar en aplicaciones de combustibles, aceite de base o sustancias químicas.

55 Preferentemente, la materia de partida comprende un 5,0-40,0 % en moles de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, preferentemente un 1,0-70,0 % en moles de agua y, preferentemente un 5,0-40,0 % en moles del al menos un cetoácido.

60 En la presente invención, la base se utiliza para convertir los grupos ácido carboxílico del al menos un cetoácido a su forma salina. Sin pretender imponer ninguna teoría, esto se sugiere para evitar la esterificación interna y la prevención de grupos lactona no reactivos en los cetoácidos. Se sugiere que la base cataliza las reacciones de condensación, especialmente las reacciones de condensación de aldol del grupo carbonilo del al menos un cetoácido. En la presente invención, el catalizador de base es, de manera adecuada, un catalizador de catálisis homogénea.

65

Preferentemente, se usa como base una mezcla de al menos dos compuestos básicos.

Preferentemente, el método de la presente invención comprende además una etapa de preparar la materia de partida mezclando el al menos un cetoácido, la base y opcionalmente el agua antes de someter la materia de partida a la una o varias reacciones de condensación catalizadas(s) con base. La etapa de preparar la materia de partida se realiza preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 10 °C a 55 °C, preferentemente de 15 °C a 45 °C. La temperatura se refiere a la temperatura inicial, es decir, al principio de la operación de mezclado. La materia de partida se puede calentar hasta una temperatura de reacción deseada antes de someterla a las reacciones de condensación catalizadas con base.

Tras realizar la una o varias reacciones de condensación catalizadas(s) con base, el producto de reacción producido que comprende dímeros, trímeros y otros oligómeros de cetoácido(s) sigue estando en forma de sal. Los iones metálicos se eliminan preferentemente de los productos de reacción antes de la utilización posterior del producto de reacción como combustible, componentes de base oleosa, o como materiales de partida en la producción de los mismos.

Preferentemente, el método de la presente invención comprende una etapa adicional de acidificar el producto de reacción de la una o varias reacciones de condensación por adición de un ácido. El ácido se añade al producto de reacción en al menos cantidad suficiente para convertir al menos un 95 % (en moles), preferentemente un 100 % de los grupos de sal metálica de ácido carboxílico en grupos ácido carboxílico.

En la etapa de acidificación se puede usar un ácido orgánico o un ácido orgánico.

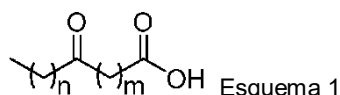
Preferentemente, se utiliza un ácido orgánico, más preferentemente ácido fórmico o ácido acético.

Preferentemente, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio y el ácido orgánico es ácido fórmico.

Preferentemente, el método de la presente invención comprende una etapa adicional de purificar los productos de la reacción de acoplamiento C-C acidificados por extracción, precipitación o cristalización, preferentemente por extracción líquido-líquido usando un disolvente.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir hidrocarburos a partir de una materia de partida 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 proporcionar a un reactor una materia de partida que comprende al menos un cetoácido, agua y una base, y someter la materia de partida a una o más reacciones de condensación catalizadas(s) con base. El cetoácido se representa mediante el siguiente 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 cetoácido sea un γ -cetoácido, preferentemente ácido levulínico.

En la presente invención, se prefiere además que la base sea un hidróxido, carbonato o fosfato de un metal alcalinotérreo o de un metal alcalinotérreo, preferentemente un hidróxido, carbonato o fosfato de uno de Na, Li, Be, Mg, K, Ca, Sr, o Ba o una combinación de los mismos.

En la presente invención, se prefiere además que la base sea hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, o una combinación de los mismos.

En la presente invención, se prefiere además que las reacciones de acoplamiento C-C se lleven a cabo a una temperatura de al menos 65 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70 a 195 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C, incluso más preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 90 a 140 °C y con máxima preferencia a una temperatura comprendida en el intervalo de 100 a 120 °C.

En la presente invención, se prefiere además que las reacciones de acoplamiento C-C se lleven a cabo a una presión de 1,00-30,00 bar (0,1-3,00 MPa), preferentemente 1,05-20,00 bar (0,1-2 MPa), más preferentemente 1,10-

10,00 bar (0,1-1 MPa).

5 En la presente invención, se prefiere además que el contenido de la base en la materia de partida se ajuste de forma que el pH de la materia de partida sea de al menos 8,0, preferentemente al menos 10,0, más preferentemente al menos 12,0.

10 En la presente invención, se prefiere además que el contenido de la base en la materia de partida se ajuste de forma que la relación del número de grupos aceptores de protones proporcionados por la base al número de grupos ácido carboxílico proporcionados por el al menos un cetoácido esté en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 2,00:1,00.

15 En la presente invención, se prefiere además que la relación molar entre el contenido de la base en la materia de partida y el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida está en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 3,00:1,00, e incluso más preferentemente de 1,10:1,00 a 2,00:1,00.

20 En la presente invención, se prefiere además que el contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que más del 90 % (en moles), preferentemente más del 95 %, más preferentemente más del 99 %, de los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida están desprotonados.

20 En la presente invención, se prefiere además que los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida se convierten en grupos de sal metálica de ácido.

25 En la presente invención, se prefiere además que el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida sea al menos el 5,0 % en peso, preferentemente al menos un 10,0 % en moles, más preferentemente al menos un 15,0 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 20,0 % en moles.

30 En la presente invención, se prefiere además que el contenido de agua en la materia de partida sea de al menos un 1,0 % en moles, preferentemente al menos un 10,0 % en moles, más preferentemente al menos un 20,0 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 30,0 % en moles.

30 En la presente invención, se prefiere además que la materia de partida comprenda 5,0-40,0 % en moles de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalinotérreo, preferentemente un 1,0-70,0 % en moles de agua y, preferentemente un 5,0-40,0 % en moles del al menos un cetoácido.

35 En la presente invención, se prefiere además que se use como base una mezcla de al menos dos compuestos básicos.

40 En la presente invención, se prefiere además que el método comprenda además una etapa de preparar la materia de partida por mezclado del al menos un cetoácido, la base y opcionalmente el agua antes de someter la materia de partida a la una o más reacciones de condensación catalizadas(s) con base.

En la presente invención, se prefiere además que la etapa de preparar la materia de partida se realice a una temperatura comprendida en el intervalo de 10 °C a 55 °C, preferentemente de 15 °C a 45 °C.

45 En la presente invención, se prefiere además que el método comprenda una etapa adicional de acidificar el producto de reacción de la una o varias reacciones de condensación por adición de un ácido.

En la presente invención, se prefiere además que el ácido sea un ácido inorgánico o un ácido orgánico.

50 En la presente invención, se prefiere además que el ácido sea un ácido orgánico, preferentemente ácido fórmico o ácido acético.

55 En la presente invención, se prefiere además que la base sea hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio y el ácido sea ácido fórmico.

En la presente invención, se prefiere además que el método comprenda una etapa adicional de purificar el producto de reacción acidificado mediante extracción, precipitación o cristalización, preferentemente por extracción líquido-líquido usando un disolvente.

60 La presente invención también se refiere además a un método para producir hidrocarburos, comprendiendo el método las etapas de 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 hidrodeshidrogenación y, opcionalmente, a una etapa de isomerización.

65 **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 una posible ruta de reacción utilizada en la presente invención. No se pretende que la figura abarque todos los productos de la reacción de condensación de ácido levulínico. En la ruta de reacción de la Figura 2, el hidróxido de sodio se utiliza como la base y el producto de la reacción de condensación se acidifica con ácido sulfúrico.

La Figure 3 muestra una descripción general de un posible esquema de proceso para la preparación y mejora adicional de los productos obtenidos mediante las reacciones de condensación catalizadas con base.

La Figure 4 muestra una descripción general de otro posible esquema de proceso para la preparación y mejora de los productos obtenidos mediante las reacciones de condensación catalizadas con base.

Descripción detallada de la invención

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.

Los inventores han descubierto que la oligomerización de un cetoácido, específicamente del ácido levulínico, en presencia de un catalizador de cetonización normal tal como K_2O/TiO_2 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 elevadas superiores a 200 °C necesarias para la catálisis heterogénea utilizando un catalizador de cetonización.

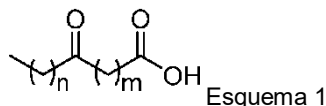
La invención se basa en el hallazgo sorprendente de que el peso molecular de los cetoácidos se puede aumentar selectivamente por conversión de la mayoría de los grupos ácido carboxílico en grupos de sales metálicas y sometiendo posteriormente los cetoácidos a una o una o varias reacciones de condensación en presencia de agua y una base. Sin pretender imponer ninguna teoría, se sugiere que la conversión de los grupos ácido carboxílico en grupos de sal metálica evita la esterificación interna de los cetoácidos a lactonas y disminuye la formación de grupos lactona no reactivos. Se ha descubierto que la saponificación de los grupos ácido carboxílico aumenta la selectividad de las reacciones de condensación catalizadas con base de cetoácidos a trímeros y otros oligómeros adecuados para su uso como combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas o materias de partidas para la producción de los anteriores. Se ha descubierto que los cetoácidos con grupos ácido carboxílico saponificados forman trímeros y otros oligómeros deseados en presencia de un catalizador de base.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método las etapas de proporcionar a un reactor una materia de partida que comprende al menos un cetoácido, agua y una base y someter la materia de partida a una o más reacciones de condensación catalizadas(s) con base.

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^-).

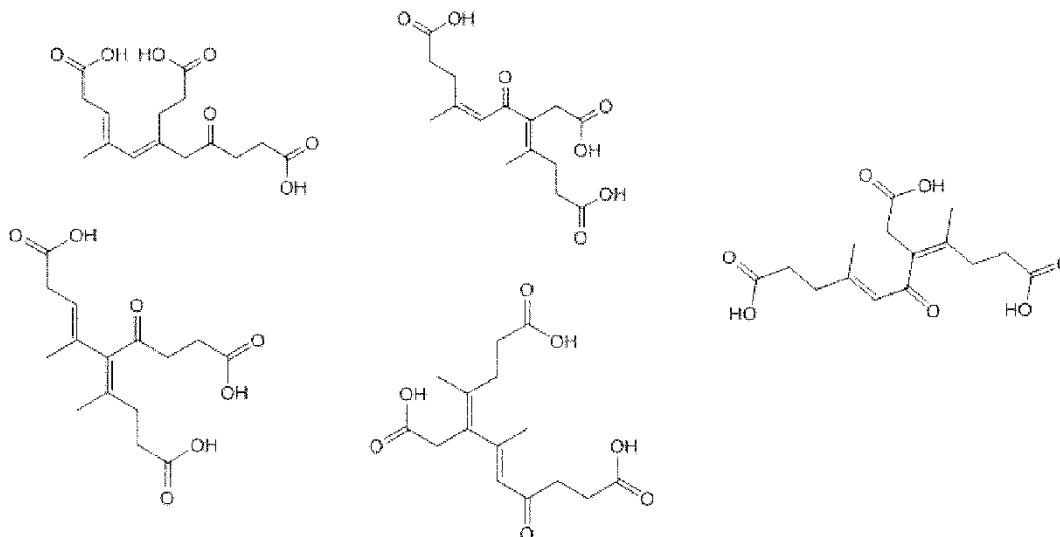
El cetoácido puede ser, por ejemplo, un alfa-cetoácido (tal como ácido pirúvico), beta-cetoácido (tal como ácido acetoacético), gamma-cetoácido (tal como ácido levulínico) o delta-cetoácido. El cetoácido tiene una funcionalidad ceto y una funcionalidad de ácido carboxílico.



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. Preferentemente, el cetoácido es un gamma cetoácido, más preferentemente ácido levulínico ($m = 2, n = 0$).

Preferentemente, el peso molecular de los cetoácidos en la materia de partida se aumenta en al menos un 80 % o más por el método de la presente invención. Preferentemente, el peso molecular se aumenta de 150 hasta 1000 g/mol, tal como de 160 a 800 g/mol. Cuando el cetoácido es un cetoácido C4-C7, el peso molecular se puede aumentar a las correspondientes moléculas que tienen una cadena de carbono C8-C35, tal como una cadena de carbono C8-C30.

Preferentemente, más del 40 % en pes del producto de la reacción pertenece al grupo que contiene productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización de cetoácido. Por productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización se entienden productos relacionados con dos, tres, cuatro, cinco y seis moléculas de uno o más cetoácido que quedan acopladas entre sí, respectivamente. En el caso de una materia de partida que comprenden derivados de cetoácidos además de los cetoácidos, los productos de dimerización, trimerización, tetramerización, pentamerización y hexamerización pueden contener adicionalmente productos de condensación mixtos que comprenden uno o más cetoácidos y/o derivados de los mismos. En las siguientes fórmulas se muestran ejemplos de cetoácidos triméricos de acuerdo con la invención, utilizando trimeros de ácido levulínico como ejemplos:



En la presente invención, el peso molecular de los cetoácidos se aumenta en uno o más tipos de reacciones de condensación catalizadas(s) con base. Se conocen en la técnica muchos tipos de reacciones de condensación catalizadas con base, y el experto en la materia será capaz de identificar dichas reacciones de condensación basándose en las condiciones de reacción proporcionadas. En la presente invención, las reacciones de condensación catalizadas con base son predominantemente reacciones de condensación de aldol y reacciones de adición de Michael, pero también se pueden producir otras condensaciones tales como las de Claisen o Dieckmann. Las condensaciones de aldol y de Michael suelen producirse más frecuentemente en las condiciones de reacción utilizadas cuando la saponificación del grupo ácido carboxílico evita reacciones en las que participan los grupos ácidos.

Las reacciones de condensación catalizadas con base pueden producirse entre dos tipos de moléculas idénticas (es decir, el mismo compuesto) o bien puede ser una reacción cruzada entre dos tipos de moléculas diferentes (es decir, entre diferentes compuestos).

El al menos un cetoácido contiene preferentemente un γ -cetoácido, con máxima preferencia ácido levulínico. Además, se pueden emplear uno o más cetoácidos y/o derivados de cetoácidos adicionales.

La materia de partida puede comprender una mezcla de ácido levulínico junto con derivados de cetoácidos, tal como al menos un 30 % en moles de ácido levulínico y al menos un 10 % en moles de derivado(s) de ácido levulínico basado en la cantidad molar total de materia de partida.

Además de los cetoácidos y derivados de cetoácidos, la materia de partida también puede contener aldehídos, tal como furfural o hidroximetilfurfural.

La materia de partida 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 de partida en el método de la presente invención. El ácido levulínico se puede producir mediante, por ejemplo, el método Biofine divulgado en el documento US5608105.

Preferentemente, se materia de partida se proporciona a un único reactor. El reactor deberá poder presurizarse y aceptar la materia de partida. 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, están preferiblemente presentes medios para controlar la presión y la temperatura.

Existen varias bases que se pueden usar en las reacciones de condensación catalizadas con base de los cetoácidos. Preferentemente la base es un hidróxido, carbonato o fosfato de un metal alcalinotérreo o de un metal alcalinotérreo, preferentemente un hidróxido, carbonato o fosfato de uno de Na, Li, Be, Mg, K, Ca, Sr o Ba o una combinación de los mismos.

5 Preferentemente, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, o una combinación de los mismos. Se ha descubierto que estas bases son especialmente adecuadas para obtener un alto grado de productos de la reacción de condensación catalizada con base de peso molecular intermedio (C15-C30) a las temperaturas de reacción utilizadas en la presente invención. Se utiliza más de una sustancia básica como la base, la sustancia
10 básica usada para desprotonar el cetoácido es preferentemente un hidróxido metálico, más preferentemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hexametildisilazida de litio, y la sustancia básica usada para la basificación (adicional) de la materia de partida puede ser cualquier otra sustancia básica diferente de la sustancia básica utilizada para el cetoácido, preferentemente un hidróxido metálico.

15 Si como dicha base se usa una combinación de una primera y una segunda sustancia básica, la primera sustancia básica se puede usar para desprotonar los grupos ácido de la materia de partida después de lo cual, la segunda sustancia básica se puede añadir a la materia de partida como catalizador de base. Preferentemente, la relación molar del contenido de la primera sustancia básica a la segunda sustancia básica está en el intervalo de 10,0:1,0 a 1,0:10, más preferentemente de 5,0:1,0 a 1,5:1,0, incluso más preferentemente de 3,0:1,0 a 2,0:1,0.

20 Preferentemente, las reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una temperatura de al menos 65 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70 a 195 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C, incluso más preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 90 a 140 °C y con máxima preferencia a una temperatura comprendida en el intervalo de 100 a 120 °C. Se ha descubierto que este intervalo de temperatura es especialmente adecuado para obtener un alto grado de productos de reacción de peso molecular intermedio (C10-C30) evitando al mismo tiempo una polimerización excesiva de los intermedios reactivos.

25 Preferentemente, las reacciones de acoplamiento C-C se realizan a una presión de 1,00-30,00 bar (0,10-3,00 MPa), preferentemente 1,05-20,00 bar (0,1-2 MPa), más preferentemente 1,10-10,00 bar (0,1-1 MPa).

30 La cantidad necesaria de la base en la materia de partida depende del contenido de cetoácido(s) en la materia de partida. Preferentemente, el contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que el pH de la materia de partida es al menos 8,0, preferentemente al menos 10,0, más preferentemente al menos 12,0.

35 Preferentemente, el contenido de la base en la materia de partida se ajuste de forma que la relación del número de grupos aceptores de protones proporcionados por la base al número de grupos ácido carboxílico proporcionados por el al menos un cetoácido esté en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 2,00:1,00.

40 Preferentemente, la relación molar entre el contenido de la base en la materia de partida y el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida está en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 3,00:1,00, e incluso más preferentemente de 1,10:1,00 a 2,00:1,00.

45 Preferentemente, el contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que más del 90 % (en moles), preferentemente más del 95 %, más preferentemente más del 99 %, de los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida están desprotonados.

50 Preferentemente, los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida se convierten en grupos de sal metálica de ácido.

55 Se ha descubierto que la conversión del cetoácido en los productos de la reacción de condensación deseados aumenta a medida que aumenta el contenido de cetoácido en la materia de partida. El rendimiento de los productos de condensación catalizada con base debe ser lo 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.

60 Preferentemente, el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida es al menos un 5 % en moles, preferentemente al menos un 10 % en moles, más preferentemente al menos un 15 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 20 % en moles.

El contenido de agua en la materia de partida es preferentemente al menos un 1,0 % en moles, preferentemente al menos un 10,0 % en moles, más preferentemente al menos un 20,0 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 30,0 % en moles.

65 Preferentemente, la materia de partida comprende un 5,0-40,0 % en moles de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, preferentemente un 1,0-70,0 % en moles de agua y, preferentemente un 5,0-40,0 % en

moles del al menos un cetoácido.

5 En la etapa de preparar la materia de partida, la base se puede alimentarse a un reactor que ya contiene el al menos un cetoácido y/o agua. La base se puede añadir al reactor como un sólido en forma de gránulos, copos o material granulado o en forma de solución acuosa. Preferentemente, la base se añade al reactor en forma de solución acuosa. Si la base se añade al reactor en una forma sólida, este preferentemente se disuelve en el agua presente en la materia de partida antes de someter la materia de partida a la una o varias reacciones de condensación catalizadas(s) con base.

10 Preferentemente, la etapa de preparar la materia de partida se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de 10 °C a 55 °C, preferentemente de 15 °C a 45 °C. La materia de partida se puede calentar hasta una temperatura de reacción deseada antes de someterla a la una o varias reacciones de condensación catalizadas(s) con base. Puesto que la disolución de una base sólida tal como hidróxido de sodio en agua es una reacción exotérmica que produce una considerable cantidad de calor, la materia de partida puede alcanzar la temperatura de reacción deseada con o sin una cantidad muy pequeña de calentamiento externo.

15 Preferentemente, el método de la presente invención comprende una etapa adicional de acidificar el producto de reacción de la una o varias reacciones de condensación por adición de un ácido. El ácido se añade al producto de reacción en al menos una cantidad suficiente para convertir al menos un 95 % (en moles), preferentemente un 20 100 % de los grupos de sal metálica de ácido carboxílico en grupos ácido carboxílico. Si el producto de reacción se utiliza como material de partida para la producción de hidrocarburos, todos los grupos de sal metálica de ácido carboxílico preferentemente se desaponifican antes de la eliminación del oxígeno ya que el catalizador de hidrodeseoxigenación es propenso a la desactivación en presencia de metales.

25 En la etapa de acidificación se puede usar un ácido orgánico o un ácido orgánico.

Preferentemente, se utiliza un ácido orgánico, más preferentemente ácido fórmico o ácido acético.

30 Preferentemente, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio y el ácido orgánico es ácido fórmico.

35 Tras la acidificación, el producto de reacción debe separarse de la mezcla. Preferentemente, el método de la presente invención comprende una etapa adicional de purificar el producto de reacción acidificado mediante extracción, precipitación o cristalización, preferentemente por extracción líquido-líquido usando un disolvente.

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

45 El producto de reacción purificado que se puede obtener por el método de la presente se puede someter -si se desea- adicionalmente a una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) para eliminar 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 componente 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 hidrodeseoxigenados también se pueden isomerizar adicionalmente para producir isoparafinas.

50 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 componente de base oleosa o sustancias químicas o como componentes intermedios en la producción de combustible o componentes de base oleosa o sustancias químicas.

55 Los monómeros de cetoácido sin reaccionar y otros componentes de bajo peso molecular tales como agua y CO₂ formado en la una o varias reacciones de condensación se pueden separar del producto de reacción acidificado tal como se ilustra en la Figura 3. La separación se puede llevar a cabo por cualquier medio convencional tal como destilación. El monómero de cetoácido sin reaccionar se recircula preferentemente y se combina con la materia de partida del reactor.

60 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 purificado y someter el producto de reacción a una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) y, opcionalmente, a una etapa de isomerización.

65 El catalizador HDO utilizado en la etapa de hidrodeseoxigenación puede comprender 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 hidrodeshidrogenación se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 100-500 °C y a una presión de 10-150 bar (absolutos, 1-15 MPa).

5 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.

10 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.

15 El producto de la etapa de hidrodeshidrogenación también se puede someter a una etapa de isomerización en presencia de hidrógeno y de un catalizador de isomerización, tal como se ilustra en la Figura 4. Tanto la etapa de hidrodeshidrogenación 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, 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 bar (absolutos, 2-15 MPa).

25 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 punto de ebullición en o por encima de una temperatura de 300 °C.

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.

30 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.

35 Ejemplos

Materiales

40 El NaOH de calidad comercial usado en los Ejemplos fue proporcionado por J.T. Baker y el ácido levulínico de calidad comercial (97 %) fue proporcionado por Sigma-Aldrich.

Ejemplo 1

45 **Aumento del peso molecular del ácido levulínico mediante reacciones de condensación catalizadas con base en presencia de NaOH.**

50 El comportamiento del NaOH se evaluó en un ciclo de ensayo con un reactor discontinuo con una materia de partida que comprendía 56 partes en peso de ácido levulínico y 22 partes en peso de agua y 22 partes en peso de NaOH. Gránulos de NaOH y agua se mezclaron en una relación de 1:1 en peso y la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución de NaOH resultante se transfirió al reactor, que ya contenía el LA. A continuación, la materia de partida se calentó en el reactor discontinuo hasta la temperatura de reacción proporcionada en la Tabla 1.

55 Las reacciones de condensación se realizaron a temperaturas de 100 °C y 120 °C y con una presión manométrica de 0,2 bar (0,02 MPa), y 0,5 (0,05 MPa) (1,2 bar (0,12 MPa) y 1,5 bar (0,15 MPa) de presión absoluta). La mezcla de reacción se agitó continuamente para permitir temperaturas uniformes en la totalidad del recipiente de reacción. La reacción se dejó continuar durante 3 horas en ambos experimentos. Después del ensayo, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente. En ambos casos, el rendimiento de líquido fue del 97-100 % (es decir de 3 al 0 % en masa de los productos de reacción eran gaseosos o sólidos).

60 La cantidad cuantitativa de LA en el producto líquido se determinó mediante análisis por GPC. La muestra recogida se acidificó antes del análisis por GPC. El agua producida durante la reacción y el agua presente en la materia de partida no se incluyó en los análisis. Las estructuras de los dímeros y trímeros se confirmaron por GC-MS.

65 Las condiciones de proceso y las composiciones de los productos de la fase orgánica (líquida) en las reacciones de condensación catalizadas con base de ácido levulínico con NaOH se presentan en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Condiciones de proceso y rendimiento de producto con NaOH.

Condiciones de proceso				Experimento
Temp.	Presión	Agitación	Tiempo de reacción	
°C	bar	rpm	horas	
100	1,2	400	3	EX 1
120	1,5	400	3	EX 2

Tabla 2. Distribución de productos en la fase orgánica con NaOH.

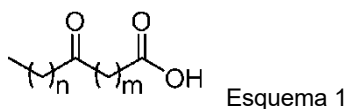
Composición de la fase orgánica				Experimento
LA	Dímeros	Trímeros	Oligómeros	
% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	
36	14	47	3	EX 1
24	9	61	6	EX 2

5 De los resultados anteriores, se puede confirmar que una o varias reacciones de condensación catalizadas(s) con base de cetoácidos producen cetoácidos triméricos y otros oligómeros con buena selectividad y con alto rendimiento. Los productos resultantes tienen una distribución de pesos moleculares adecuada para una conversión adicional a combustible o componentes de base oleosa y/o sustancias químicas.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar el peso molecular de un cetoácido, comprendiendo el método proporcionar a un reactor una materia de partida, que comprende al menos un cetoácido representado mediante el siguiente Esquema 1, agua y una base, y someter la materia de partida a una o más reacciones de condensación catalizadas(s) con una base;



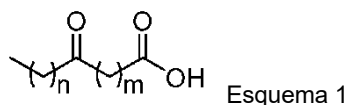
- en donde, en el Esquema 1, n y m son números enteros seleccionados independientemente cada uno de ellos entre sí de la lista que consiste en 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un cetoácido es γ -cetoácido, preferentemente ácido levulínico ($m = 2$, $n = 0$).
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que las reacciones de acoplamiento C-C catalizadas con base se realizan a una temperatura de al menos 65 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70 a 195 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C, incluso más preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 90 a 140 °C, y con máxima preferencia a una temperatura comprendida en el intervalo de 100 a 120 °C.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la base es un hidróxido, carbonato o fosfato de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, preferentemente un hidróxido, carbonato o fosfato de uno de Na, Li, Be, Mg, K, Ca, Sr o Ba o una combinación de los mismos, más preferentemente, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, o una combinación de los mismos.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de la base en la materia de partida se ajusta de forma que el pH de la materia de partida es al menos 8,0, preferentemente al menos 10,0, más preferentemente al menos 12,0.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se ajusta el contenido de la base en la materia de partida de forma que la relación del número de grupos aceptores de protones, proporcionados por la base, al número de grupos ácido carboxílico, proporcionados por el al menos un cetoácido, esté en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 2,00:1,00.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar entre el contenido de la base la materia de partida y el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida está en el intervalo de 1,00:1,00 a 5,00:1,00, preferentemente de 1,05:1,00 a 3,00:1,00, e incluso más preferentemente de 1,10:1,00 a 2,00:1,00.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se ajusta el contenido de la base en la materia de partida de forma que más del 90 % (en moles), preferentemente más del 95 %, más preferentemente más del 99 % de los grupos ácidos del al menos un cetoácido de la materia de partida están desprotonados.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que los grupos ácidos del al menos un cetoácido en la materia de partida se convierten en grupos de sal metálica de ácido carboxílico.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido del al menos un cetoácido en la materia de partida es al menos 5,0 % en moles, preferentemente al menos un 10,0 % en moles, más preferentemente al menos un 15,0 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 20,0 % en moles; y/o en donde el contenido de agua en la materia de partida es al menos un 1,0 % en moles, preferentemente al menos un 10,0 % en moles, más preferentemente al menos un 20,0 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 30,0 % en moles.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se usa como base una mezcla de al menos dos compuestos básicos.
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el método comprende además una etapa de preparar la materia de partida mezclando al menos un cetoácido, la base y, opcionalmente, el agua antes de someter la materia de partida a la una o más reacciones de condensación catalizadas(s) con base, y en donde la etapa de preparar la materia de partida se realiza preferentemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 10 °C a 55 °C, más preferentemente de 15 °C a 45 °C.

5 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el método comprende una etapa adicional de acidificar el producto de reacción de la una o varias reacciones de condensación por adición de un ácido, preferentemente un ácido inorgánico o un ácido orgánico, más preferentemente ácido fórmico o ácido acético.

10 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el método comprende una etapa adicional de purificar el producto de reacción acidificado mediante extracción, precipitación o cristalización, preferentemente por extracción líquido-líquido, usando un disolvente.

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



20 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

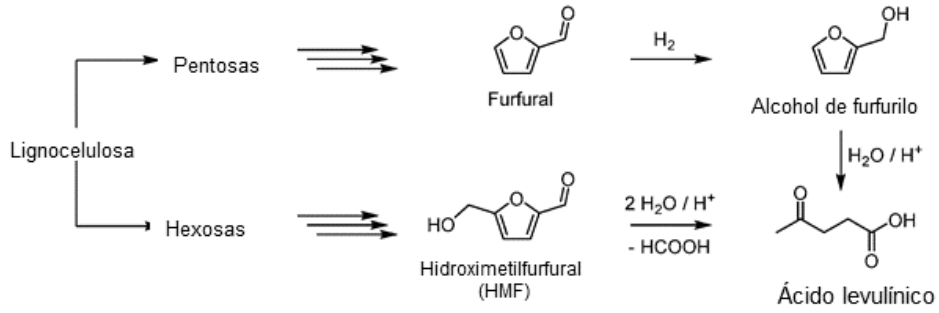


Figura 2- Productos de reacción del ácido levulínico

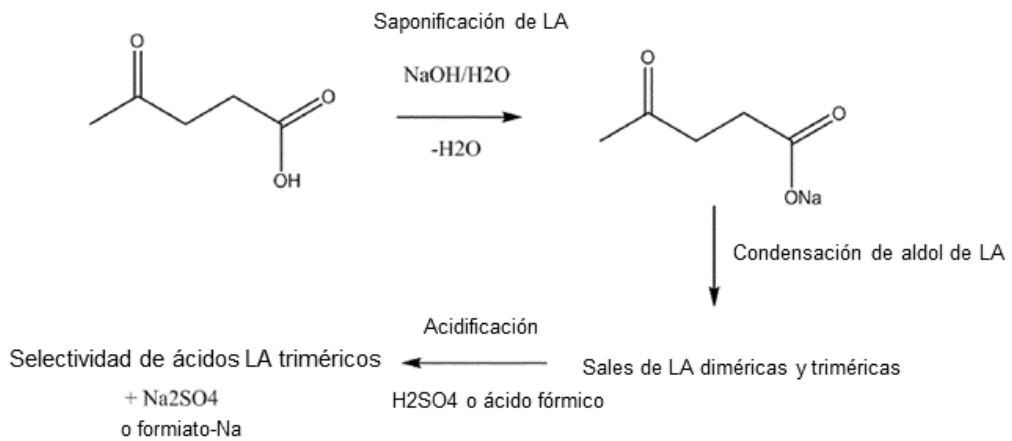


Figura 3 - Esquema de proceso para mejorar las reacciones de acoplamiento C-C

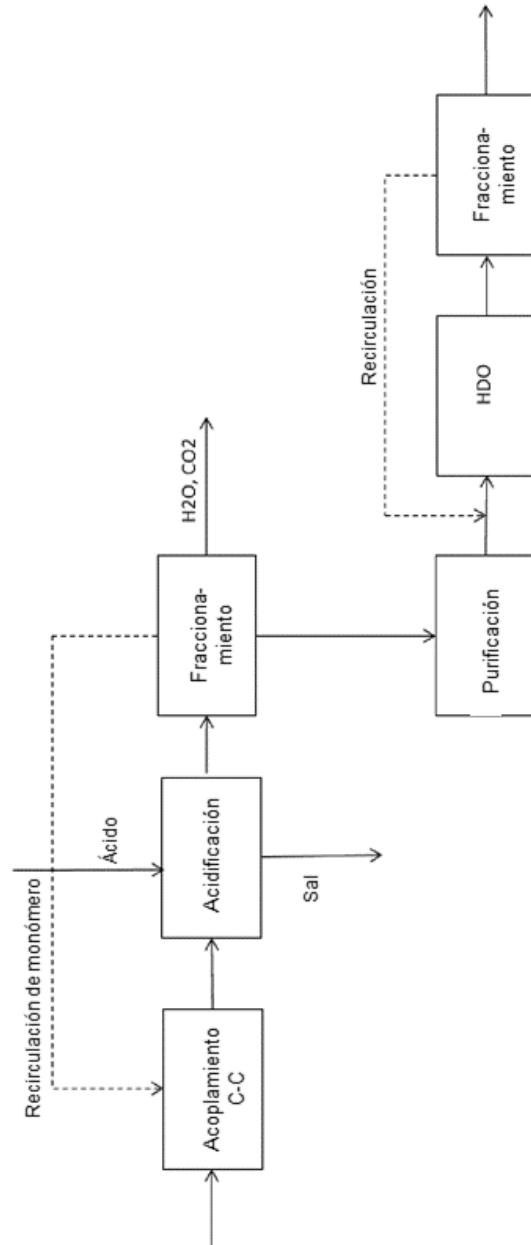


Figura 4 - Esquema de proceso

