

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2011/157876 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
22 de diciembre de 2011 (22.12.2011)

PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
*C10G 3/00* (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2011/070372
- (22) Fecha de presentación internacional:  
23 de mayo de 2011 (23.05.2011)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P201030928 16 de junio de 2010 (16.06.2010) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

**Michael** [DE/ES]; Instituto de Tecnología Química, Campus Universitario Politécnico, Avenida de los Naranjos, s/n, E-46022 Valencia (ES). **DE LA TORRE ALFARO, Olalla** [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Campus Universitario Politécnico, Avenida de los Naranjos, s/n, E-46022 Valencia (ES).

- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **CORMA CANÓS, Avelino** [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Campus Universitario Politécnico, Avenida de los Naranjos, s/n, E-46022 Valencia (ES). **RENZ,**

(74) Mandatario: **UNGRÍA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

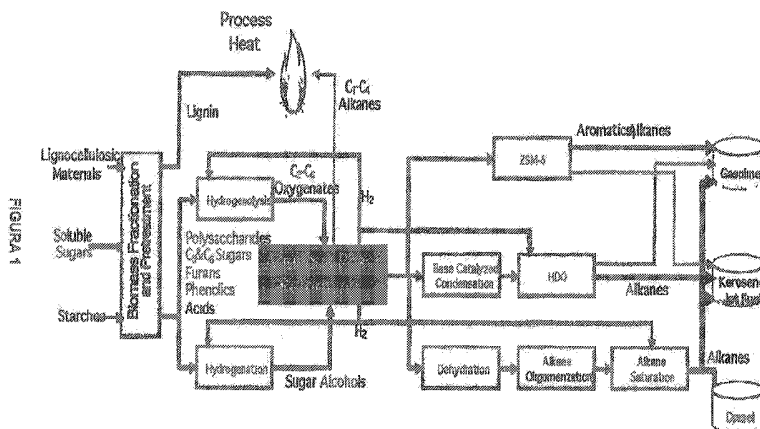
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING BIOMASS INTO LIQUID FUEL

(54) Título : PROCESO DE CONVERSIÓN DE BIOMASA EN COMBUSTIBLE LÍQUIDO



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing liquid fuel having a high alkane content and a low oxygenised compound content, said method comprising at least: a first step of treating 2-methylfuran with a catalyst and water in reaction conditions in order to form a mixture of products with at least ten carbon atoms; and a second step of catalytic hydrogenation and dehydration of the product or the mixture obtained in step 1, using suitable hydrogenation and dehydration catalysts.

(57) Resumen: La presente invención describe un procedimiento para la producción de combustible líquido, con un contenido alto en alcanos y bajo en compuestos oxigenados que comprende al menos: un primer paso de tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador y agua en condiciones de reacción para formar una mezcla de productos con al menos diez átomos de carbono; un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica del producto o de la mezcla obtenido en el paso 1, utilizando catalizadores de hidrogenación y de deshidratación adecuados.

WO 2011/157876 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

## **PROCESO DE CONVERSIÓN DE BIOMASA EN COMBUSTIBLE LÍQUIDO**

### **Campo de la invención**

- 5 Esta invención pertenece al campo de la conversión de biomasa vegetal en combustibles para transporte.

### **Estado del arte anterior a la invención**

- 10 Biocarburantes o biocombustibles son combustibles de origen vegetal, que tienen características parecidas a las de combustibles fósiles, lo que permite su utilización en motores apenas modificados. Estos combustibles tienen varias ventajas medio-ambientales. En el caso de que el biocombustible sea de origen vegetal, el balance de dióxido de carbono en su combustión es
- 15 teóricamente neutro ya que se puede considerar que esa misma cantidad de dióxido de carbono que se produce en dicha combustión, se ha consumido previamente del dióxido de carbono de la atmósfera a través de los ciclos de fotosíntesis (en un periodo de años). Además, los biocarburantes no contienen o contienen en bajas cantidades compuestos de nitrógeno y azufre. Así pues,
- 20 en su combustión no se producirán, o si se producen deberían ser en menores cantidades que en el caso de combustibles fósiles, óxidos de nitrógeno y de azufre que causan irritaciones y daños en el aparato respiratorio y que son el origen de la formación de ozono troposférico y del smog. Es conocido que estos óxidos fomentan la formación de la lluvia ácida siendo los óxidos de
- 25 azufre los principales causantes de la misma.

- La primera generación de biocarburantes se centró principalmente en el biodiesel (junto con el bioetanol). Hoy en día, con el nombre biodiesel (o FAMES) se denomina a los ésteres metílicos y etílicos de los ácidos grasos. El
- 30 biodiesel se obtiene por transesterificación de aceites vegetales con metanol o etanol. Este biocombustible tiene algunas desventajas que limitan su uso en los motores actuales a cantidades del orden del 6%. Otro inconveniente del

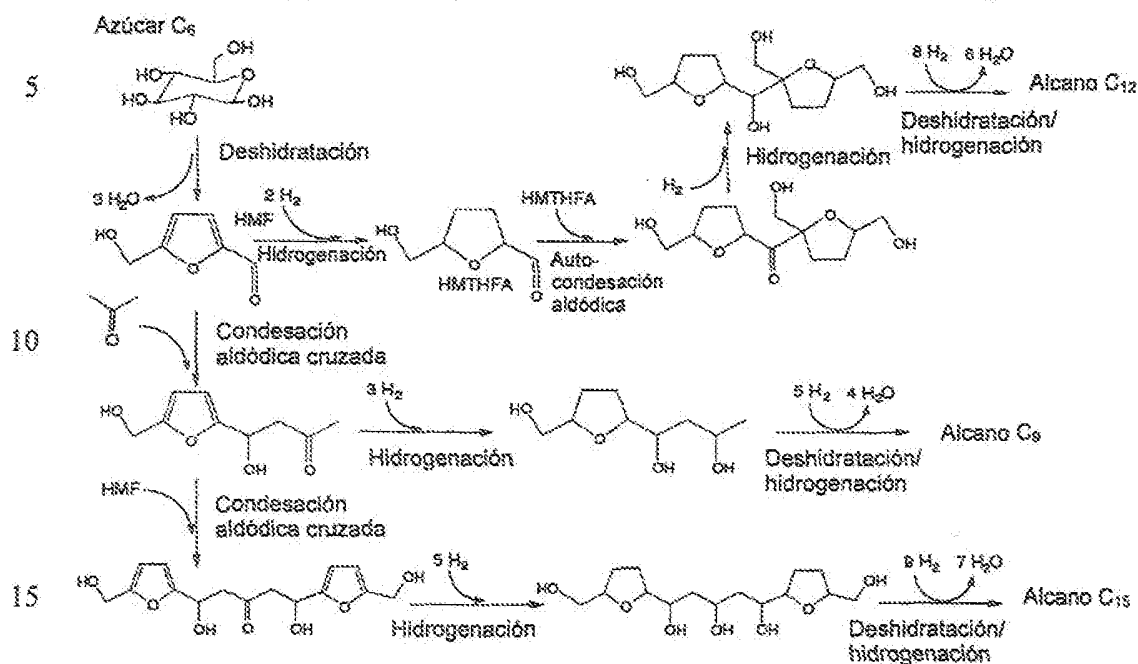
biodiesel es que un almacenamiento inadecuado o alargado puede favorecer su descomposición y liberar ácidos grasos. Estos ácidos no son completamente solubles en la mezcla y la formación de sólidos puede causar problemas en conductos y filtros, además de las posibles corrosiones causadas por sus propiedades ácidas. Sin embargo, la razón principal por la cual el biodiesel no puede sustituir en la actualidad al diesel convencional está relacionado con el hecho de que el aceite vegetal se obtiene principalmente de plantas de cultivo lo que hace que compita por superficie cultivable. Esto quiere decir que al final la producción del biodiesel compite con la producción de alimentos, llegando a aumentar considerablemente el precio de algunos alimentos básicos.

Para evitar la competencia con la producción de alimentos se ha desarrollado una segunda generación de biocombustibles, que debe evitar plantas, semillas, tubérculos, etc. que tengan uso directo como alimento y, en general, cualquier biomasa vegetal que requiere superficie cultivable. Sobre estas bases se pretende desarrollar biocombustibles de segunda generación a partir de celulosa o hemicelulosa que puede provenir de madera (virutas o serrín) pero también de cualquier tipo de residuo de biomasa vegetal.

Recientemente se han sugerido posibles soluciones al problema de la producción de biocarburantes de segunda generación. En el proceso descrito por J. A. Dumesic y col. (*Science* **2005**, *308*, 1446–1450; PTC Int. Appl. WO2008151178, **2008**; US Patent 20090124839, **2007**) se lleva a cabo la condensación aldólica de 5-hidroximetilfurfural (HMF; o de furfural) para conseguir moléculas con 9, 12 ó 15 átomos de carbono (ver esquema 1) que en pasos posteriores se pueden hidrogenar a sus correspondientes alcanos. Esta tecnología presenta varios inconvenientes. Por ejemplo el hecho de que la condensación aldólica necesita una segunda materia prima ya que una condensación aldólica del HMF o del furfural consigo mismo no es posible, por lo que es necesario realizar una condensación aldólica cruzada. Con este fin, Dumesic y colaboradores emplean acetona como conector de dos moléculas furánicas. Sin embargo, una condensación aldólica cruzada implica, por su

naturaleza, una selectividad más baja, ya que la acetona puede condensar consigo misma.

Esquema 1. (adaptado de *Science* 2005, 308, 1446–1450).



Esto tiene como consecuencia que si se emplean relaciones estequiométricas, lo que quiere decir 2 moles de furfural y 1 mol de acetona (ya que la acetona puede reaccionar por ambos extremos), se obtendría entre un 16 y un 37% de componentes con solamente 5 átomos de carbono que tiene un interés muy limitado como componentes para la gasolina (*Appl. Catal. B Environ.* 2006, 66, 111–118). En otras condiciones aparece un segundo producto con 8 átomos de carbono que suele ser un tercio de la mezcla. Este producto de condensación se hidrogena a n-octano que tampoco tiene una aplicación interesante, ni en gasolina por ser de cadena lineal, ni en diesel por el bajo peso molecular. Para aumentar la selectividad a un 85% con un rendimiento de 71% se tiene que llevar a cabo la condensación en una fase acuosa, y la hidrogenación en hexadecano como disolvente a 120 °C lo que supone un encarecimiento de proceso (*Appl. Catal. B Environ.* 2006, 66, 111–118). Los propios autores se dieron cuenta de las desventajas causadas por la selectividad y propusieron como alternativa la hidrogenación del anillo furánico a tetrahidrofurano ya que estos derivados son capaces de efectuar una condensación aldólica consigo

mismo lo que garantizaría una alta selectividad. Sin embargo, la hidrogenación quimioselectiva de, por ejemplo, furfural a tetrahidrofurfural en un paso es aun un reto y actualmente se lleva a cabo en varias etapas. En cualquier caso, si se acepta un proceso multietapa, se pueden conseguir moléculas con un total de  
5 10 átomos de carbono (*Science* 2005, 308, 1446–1450) igual que por la formación de furfural.

Una solución alternativa para la producción de biocarburantes de segunda generación se describe en R. D. Cortright, WO2008109877, 2007; *Int. Sugar J.*  
10 2008, 110, 672–679 (Figura 1), produciendo en un primer paso mezclas de compuestos con 4 átomos de carbono o más a partir de compuestos oxigenados en una solución acuosa en presencia de un catalizador de desoxigenación y uno de condensación (Aqueous Phase Reforming). Con el fin de obtener altos niveles de alcanos los inventores utilizan catalizadores básicos  
15 para condensar cetonas y aldehídos como en el caso de Dumesic o la oligomerización de alquenos. Sin embargo la manera que tienen de combinar moléculas con bajo número de carbonos no es suficiente para dar moléculas con un número de átomos de carbono suficientemente alto para ser utilizadas como Diesel. Así, el contenido en los productos crudos de moléculas con diez  
20 átomos de carbono o más está por debajo del 50%. La Figura 1 ilustra el proceso de Cortright.

25

30

Otra contribución interesante de Dumesic (*Science* **2010**, *327*, 1110–1114) propone la conversión de gama-valerolactona en buteno, agua y dióxido de carbono en un primer paso. En un segundo paso el buteno es oligomerizado. El sustrato empleado, la gama-valerolactona, había sido identificada recientemente como molécula de plataforma que se puede obtener por hidrogenación de ácido levulínico, que es a su vez molécula de plataforma producido a partir de residuos agrícolas. Con su nuevo proceso Dumesic consigue convertir la lactona en una mezcla de alquenos de ocho o más átomos de carbono con un rendimiento por encima del 75%. Sin embargo, las moléculas con solamente ocho átomos de carbono no son aptas para la fracción diesel y por esto el rendimiento a diesel se reduce en un veinte por ciento.

En otros intentos de convertir biomasa en carburantes se obtienen productos oxigenados. Estos no cumplen el requisito exigido para los biocombustibles de segunda generación para que puedan usarse en los motores actualmente en uso y podrían, quizás, utilizarse como aditivos que solamente se pueden añadir al combustible en concentraciones limitadas. Ejemplos de estos pueden ser 2,5-dimetilfurano (*Nature*, **2007**, *447*, 982–986), o éteres o ésteres de 5-hidroximetilfurfural (PCT Int. Appl. WO2009030510, **2007**).

Dumesic (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164–7183), además de los procesos explicados anteriormente, describe otros procesos tales como la deshidratación e hidrogenación de sorbitol o xilitol a alcanos lineales ligeros. Sin embargo, este último proceso no se puede considerar como una alternativa para producir hidrocarburos que aumente el número de átomos de carbono a más de los cinco o seis iniciales (véase también *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1549–1551).

En la presente invención se presenta un procedimiento para transformar productos derivados de la biomasa en diesel de buena calidad.

### Descripción de la invención

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

- 5 - un primer paso de tratamiento de 2-metilfurano (denominado comúnmente Sylvan) con un catalizador y agua en condiciones de reacción para formar una mezcla de productos con al menos diez  
10 átomos de carbono, preferentemente con al menos 15 átomos de carbono.
- 15 - un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica de la mezcla obtenida en el primer paso, utilizando preferentemente catalizadores de hidrogenación y de deshidratación adecuados.

Según la presente invención, en el primer paso se construyen moléculas con al menos 10 átomos de carbono, preferentemente con 15 o más átomos de carbono, que pueden estar conectados con al menos otros dos átomos de carbono con la excepción de los que constituyen el final de la molécula que son grupos metilos. Esta mezcla obtenida en el primer paso es preferentemente una mezcla de hidrocarburos oxigenados. Para construir estas moléculas se parte de una materia prima que proviene de monómeros de hidratos de carbono, lo que quiere decir a partir de biomasa. La gran ventaja de este tipo de moléculas construidas es que se pueden hidrogenar y deshidratar en un  
20 paso a alcanos, a alcanos ramificados o a alcanos cíclicos. Por el número de átomos de carbono que contienen estos productos (hidrogenados y deshidratados) su punto de ebullición está en el rango de los puntos de ebullición del diesel.

30

Cabe destacar que si se intenta convertir furfural o furfuril alcohol en condiciones ácidas no se puede conseguir un producto aprovechable parar



carburantes ya que ambas moléculas en condiciones de reacción tienden a polimerizar formando productos de alto peso molecular (ver por ejemplo *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, *13*, 517–523). Para evitar estas polimerizaciones empleando biomasa en condiciones de alquilación/hidroalquilación, en la presente invención se emplea el 2-  
5 metilfurano.

El compuesto de partida 2-metilfurano o "Sylvan" se puede obtener, por ejemplo, como sub-producto en la producción de furfural alcohol hidrogenando furfural en fase vapor a 135 °C empleando un catalizador de cromita de cobre  
10 (K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Elsevier, Amsterdam, **2000**, p. 229). También se puede obtener 2-metilfurano con el mismo catalizador aumentando la temperatura de reacción a 250 °C y aumentando la relación hidrógeno a furfural a 6 : 1. En estas  
15 condiciones se puede obtener hasta un 92.5% de rendimiento de 2-metilfurano (L. E. Schniepp, H. H. Geller, R. W. von Korff, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 672–674).

Esta síntesis directa de 2-metilfurano a partir de pentosas (o furfural) convierte  
20 esta molécula en una materia prima adecuada para la elaboración de biocombustibles de segunda generación tal y como se describe en la presente invención.

En el primer paso de la presente invención se mezcla el 2-metilfurano con un  
25 catalizador y agua obteniéndose una mezcla de productos con al menos 10 átomos de carbono, preferentemente al menos 15 átomos de carbono. De manera preferente esta mezcla es una mezcla de hidrocarburos oxigenados. Según una realización particular, la mezcla de productos obtenidos comprende, al menos, un oligómero del 2-metilfurano. De manera preferente este oligómero  
30 está presente en la mezcla en al menos un 20% en peso.

El segundo paso del procedimiento de la presente invención, trata de una hidrogenación/deshidratación de la mezcla obtenida tras el tratamiento de 2-metilfurano (paso 1) para dar hidrocarburos que pueden contener una o varias ramificaciones.

5

Según otra realización particular de la presente invención, el oligómero obtenido en el paso 1 es un trímero del 2-metilfurano.

Según una realización particular de la presente invención, el oligómero obtenido en el primer paso se puede convertir, en las condiciones de reacción, en otros productos que son aptos para ser empleados en el segundo paso. De manera preferente estos productos se pueden formar, por ejemplo, por adición de agua o por arilación con una o más moléculas de 2-metilfurano o por una combinación de ambos.

15

Según una realización preferente, el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido.

Además de manera preferente el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido mineral y más preferentemente en presencia de ácido sulfúrico. Es importante destacar que el uso de ácido sulfúrico como catalizador conlleva una gran ventaja económica ya que se trata de un ácido muy accesible y barato.

Según otra realización preferente de la presente invención el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido insoluble en el medio.

Según otra realización particular de la presente invención el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo en presencia de una resina ácida, por ejemplo con grupos sulfónicos.

Según una realización preferente, el tratamiento del paso 1 se lleva a cabo a una temperatura entre 0 °C y 200 °C, más preferentemente entre 0 °C y 100 °C, mientras que la hidrogenación/deshidratación del paso 2 se lleva a cabo

preferentemente a una temperatura entre 180 °C y 450 °C, más preferentemente entre 220 °C y 400 °C.

Además de manera preferente la hidrogenación del paso 2 se lleva a cabo a una presión de hidrógeno entre 0.1 bar y 60 bar, preferentemente entre 3 bar y  
5 50 bar.

En la presente invención, el catalizador de hidrogenación utilizado en el paso 2 puede contener de manera preferente una función metálica y una función deshidratante. De manera preferente el catalizador del segundo paso  
10 comprende al menos uno de los elementos seleccionados entre Re, Pd, Ru, Pt, Rh, Ni, o Cu que se soportan preferentemente sobre un soporte seleccionado entre carbón activo y óxidos inorgánicos. Según una realización particular, los óxidos inorgánicos poseen acidez Lewis y/o Brönsted y están seleccionados preferentemente entre alumina, zirconia, titania, sílice, y combinaciones de los  
15 mismo.

Las ventajas principales del procedimiento según la presente invención son: la accesibilidad de la materia prima a gran escala industrial por hidrogenación de furfural, la alta selectividad del proceso de oligomerización de 2-metilfurano  
20 (Sylvan) en el primer paso, la alta selectividad del proceso de la hidrodeshidrogenación en el segundo paso y la eficacia química y energética del proceso global. Es importante destacar que no es necesario ningún paso extra de purificación de la mezcla de productos obtenidos en el primer paso, evitando así un gasto energético extra con el consiguiente ahorro económico y en  
25 tiempo. De manera global se transforma biomasa celulósica en un diesel en el que el producto mayoritario es, de manera preferente, una mezcla de hidrocarburos con suficientes átomos de carbono para que se pueda añadir al diesel actualmente vendido en las estaciones de servicio.

30 Otra ventaja adicional del presente procedimiento desde el punto de vista económico y ecológico es que no se necesita ningún disolvente para su

realización. Además, el único subproducto que se forma en la hidrogenación/deshidratación es agua.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

10

## **EJEMPLOS**

A continuación se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

### **15 Ejemplo 1: Preparación de un catalizador A de hidrogenación/deshidratación.**

Se impregna partículas de carbón activo de Norit de 0.425 a 0.850 mm con una solución de ácido hexacloruro de platino hexahidratado en agua desionizada a volumen de poro para obtener un catalizador con una concentración de platino al tres por cien en peso. Se seca el material a 60 °C durante 12 h en una estufa.

20

### **Ejemplo 2: Reactor para una reacción de hidrogenación/deshidratación.**

En un tubo de acero inoxidable de un diámetro interno de 1.11 cm y de una longitud de 18 cm se coloca en el siguiente orden: 1.0 g de carburo de silicio, como lecho catalítico 6.50 g de catalizador A y después 1.0 g de carburo de silicio.

25

### **Ejemplo 3: Síntesis de un trímero de 2-metilfurano (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>).**

En un matraz de tres bocas de un litro, equipado con agitador mecánico y refrigerante, se agitó y se calentó a 60 °C una mezcla de 328 g de 2-metilfurano, 78.7 g de ácido sulfúrico (98%) y 249 g de agua durante 16 horas.

30

Se separaron las fases, la fase orgánica fue destilada en vacío (140 °C/ 2.9 Torr) y se obtuvo un compuesto con una masa de 246, que coincide con la fórmula de  $C_{15}H_{18}O_3$ , con un rendimiento de un 76%.

5  $^{13}C$  RMN (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 208.3, 153.2, 151.0, 106.7, 106.0, 41.3, 38.1, 30.0, 26.9, 13.6.

#### **Ejemplo 4: Síntesis de una mezcla de productos.**

En un matraz de tres bocas de un litro, equipado con agitador mecánico y refrigerante, se agitó y se calentó a 60 °C una mezcla de 328 g de 2-  
10 metilfurano, 78.7 g de ácido sulfúrico (98%) y 249 g de agua durante 16 horas. Se separaron las fases, se filtró la fase orgánica y se obtuvo un 93% en peso de la fase orgánica.

#### **15 Ejemplo 5. Hidrogenación/deshidratación de un trímero de 2-metilfurano ( $C_{15}H_{18}O_3$ ).**

Se pasaron 238 g del compuesto orgánico preparado en el ejemplo 3 por el reactor preparado en ejemplo 2 a una presión de 50 bar de hidrógeno y a una temperatura de reacción de 350 °C con una velocidad de 0.15 mL/min. Se  
20 obtuvo un 93% en peso de un producto líquido que consistió en fase acuosa (19.3% en peso) y fase orgánica (81.7% en peso). La fase orgánica se analizó por cromatografía de gases en dos dimensiones (Agilent 7890A equipado con modulador de flujo y dos columnas, primera columna HP-5, 30 m, 0.25 mm diámetro interior, 0.5  $\mu$ m de película; segunda columna Innowax, 5 m, 0.25 mm  
25 diámetro interior, 0.15  $\mu$ m de película; tiempo de acumulación del modulador 1.0 s, tiempo de purga del tubo de acumulación del modulador 0.12 s, flujo de hidrógeno en la primera columna 1.26 mL/min, en la segunda columna 24 mL/min). El cromatograma obtenido se trató con el programa GC image de la empresa estadounidense Zoex corporation y se detectó un 90% de  
30 hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre nueve y quince, que pueden servir como diesel.

**Ejemplo 6. Hidrogenación/deshidratación de una mezcla de productos.**

Se pasaron 146 g de la fase orgánica preparado en el ejemplo 4 por el reactor preparado en ejemplo 2 a una presión de 50 bar de hidrógeno y a una temperatura de reacción de 350 °C con una velocidad de 0.12 mL/min. Se

5 obtuvo un 92% en peso de un producto líquido que consistió en fase acuosa (21% en peso) y fase orgánica (79% en peso). La fase orgánica se analizó por cromatografía de gases en dos dimensiones (condiciones como descrito en el ejemplo 5). El cromatograma obtenido se trató con el programa GC image de la empresa estadounidense Zoex corporation y se detectó un 88% de

10 hidrocarburos con un número de átomos de carbono de nueve o más, que pueden servir como diesel.

### Reivindicaciones

1. Un procedimiento para la producción de un combustible caracterizado por que comprende al menos:
  - 5 a) Un primer paso de tratamiento de 2-metilfurano con un catalizador y agua en condiciones de reacción para formar una mezcla de productos con al menos diez átomos de carbono.
    - b) Un segundo paso de hidrogenación y deshidratación catalítica de la mezcla de productos obtenida en a).
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el primer paso se forma una mezcla de hidrocarburos oxigenados.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el primer paso la mezcla de productos comprende, al menos, un oligómero del 2-metilfurano.
- 20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el oligómero obtenido está en un porcentaje de al menos 20% en peso.
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos del primer paso contienen al menos 15 átomos de carbono.
- 25 6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de un ácido mineral.
- 30 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico.

9. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el paso 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido insoluble.
10. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el paso 1 se lleva a cabo en presencia de una resina ácida.
11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción del primer paso se lleva a cabo a una temperatura entre 0 °C y 200 °C y preferentemente entre 0 °C y 100 °C.
12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación/deshidratación del segundo paso se lleva a cabo a una temperatura entre 180 °C y 450 °C y preferentemente entre 220 °C y 400 °C.
13. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación del segundo paso se lleva a cabo a una presión de hidrógeno entre 0.1 bar y 60 bar, y preferentemente entre 3 bar y 50 bar.
14. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador del segundo paso comprende al menos una función metálica y una función deshidratante.
15. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el catalizador del segundo paso comprende al menos uno de los elementos seleccionado entre Re, Pd, Ru, Pt, Rh, Ni, o Cu soportado.
16. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el soporte está seleccionado entre carbón activo, un óxido inorgánico y combinaciones de los mismos.



17. Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el soporte es un óxido inorgánico seleccionado entre alúmina, zirconia, titania, sílice y combinaciones de ellas.

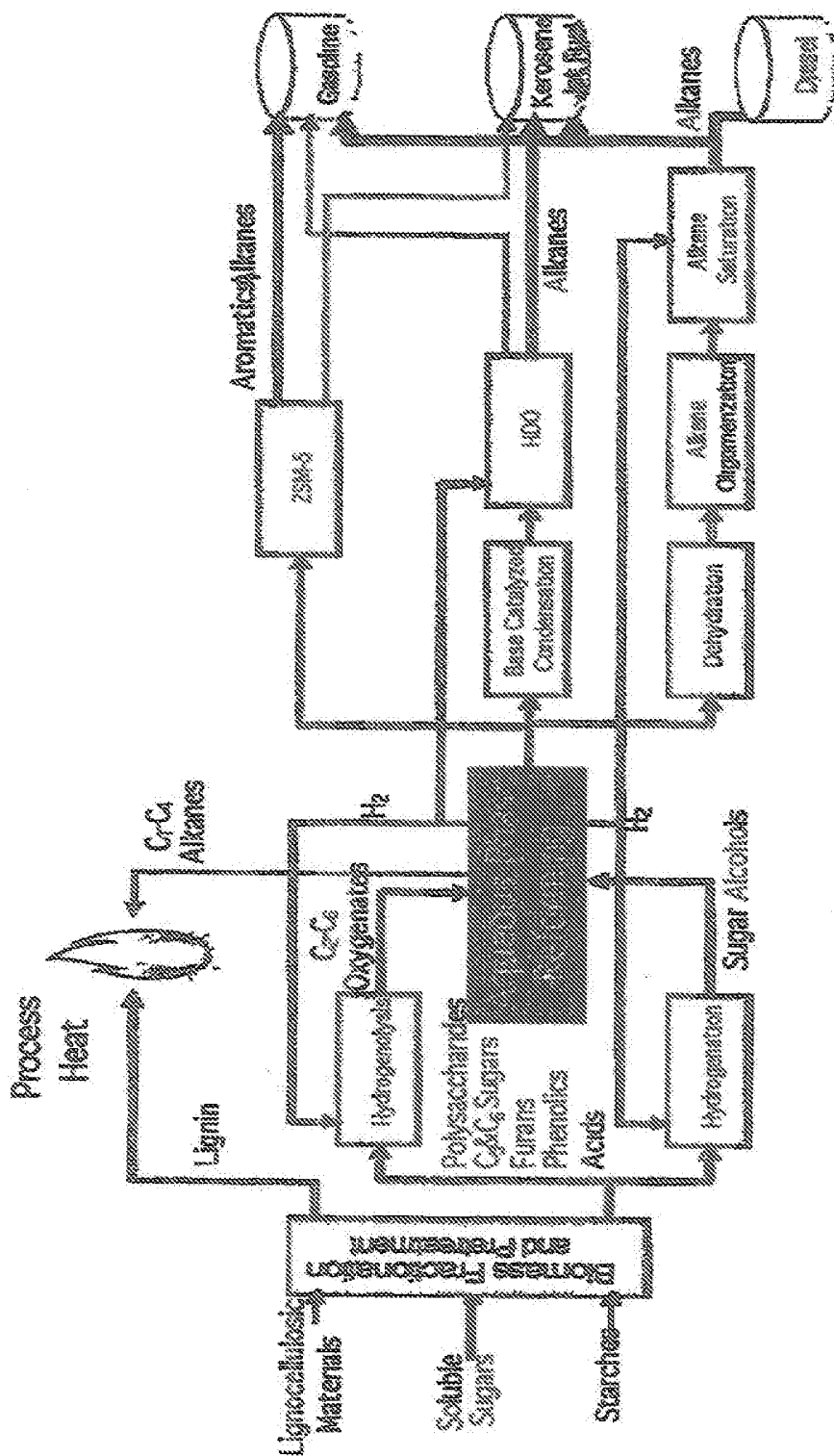


FIGURA 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070372

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C10G3/00** (2006.01)

**C07C1/20** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, CAS.

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CORMA, A. et al. "Production of High-quality Diesel from Biomass Waste Products". <i>Angewandte Chemie Int. Ed.</i> 2011, Vol. 50, pages 2375-2378. See pages 2377 and 2378, Scheme 3, Experimental.	1-17
A	CHHEDA, J. N. & DUMESIC, J. A. "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates". <i>Catalysis Today</i> , 2007, Vol. 123, pages 59-70. See page 59, abstract; page 62, column 1, paragraph 2, column 2, paragraph 1, Figure 2.	1-17
A	BLOMMEL, P.G. et al. "Catalytic conversion of sugar onto conventional gasoline, diesel, jet fuel and other hydrocarbons". <i>International Sugar Journal</i> , 2008, Vol. 110, pages 672-679. See page 672, Abstract; pages 674 and 675.	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  
30/09/2011

Date of mailing of the international search report  
**(25/10/2011)**

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer  
N. Martín Laso

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493278

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070372

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	IOVEL, I. G. et al. "Hydroxymethylation and alkilation of compounds of the furan, thiophene, and pyrrole series in the presence of H <sup>+</sup> cations (review)". Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1998, Vol. 34, No. 1, pages 1-12. See page2, Table 1.	1-17
A	ZHENG, H. et al. "Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran". Journal of Molecular Catalysis A: chemical, 2006, Vol. 246, pages 18-23. See pages 18 and 19, Abstract, Introduction, Figure 1.	1-17

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070372

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C10G3/00** (2006.01)

**C07C1/20** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10G, C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, CAS.

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	CORMA, A. et al. "Production of High-quality Diesel from Biomass Waste Products". <i>Angewandte Chemie Int. Ed.</i> 2011, Vol. 50, páginas 2375-2378. Ver páginas 2377 y 2378, Esquema 3, Experimental.	1-17
A	CHHEDA, J. N. & DUMESIC, J. A. "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates". <i>Catalysis Today</i> , 2007, Vol. 123, páginas 59-70. Ver página 59, resumen; página 62, column 1, párrafo 2, column 2, párrafo 1, Figura 2.	1-17
A	BLOMMEL, P.G. et al. "Catalytic conversion of sugar onto conventional gasoline, diesel, jet fuel and other hydrocarbons" <i>International Sugar Journal</i> , 2008, Vol. 110, páginas 672-679. Ver página 672, Resumen; página 674 y 675.	1-17

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&amp;" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
30/09/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**25 de octubre de 2011 (25/10/2011)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
N. Martín Laso  
  
Nº de teléfono 91 3493278

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2011/070372

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	IOVEL, I. G. et al. "Hydroxy methylation and alkylation of compounds of the furan, thiophene, and pyrrole series in the presence of H <sup>+</sup> cations (review)". Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1998, Vol. 34, No. 1, páginas 1-12. Ver página 2, Tabla 1.	1-17
A	ZHENG, H. et al. "Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran". Journal of Molecular Catalysis A: chemical, 2006, Vol. 246, páginas 18-23. Ver páginas 18 y 19, Resumen, Introducción, Figura 1.	1-17