

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 542**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2008 E 08731758 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2061860**

54 Título: **Síntesis de combustibles líquidos y compuestos químicos a partir de hidrocarburos oxigenados**

30 Prioridad:

08.03.2007 US 905703 P
07.05.2007 US 800671
05.11.2007 US 985500 P
05.11.2007 US 985475 P
20.12.2007 US 961280
20.12.2007 WO PCT/US2007/088417

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2014

73 Titular/es:

VIRENT, INC. (100.0%)
3571 Anderson Street
Madison WI 53704, US

72 Inventor/es:

CORTRIGHT, RANDY D. y
BLOMMEL, PAUL G.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 446 542 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

Síntesis de combustibles líquidos y compuestos químicos a partir de hidrocarburos oxigenados

5 **Antecedentes**

Se ha prestado significativa cantidad de atención al desarrollo de nuevas tecnologías para proporcionar energía a partir de recursos distintos de los combustibles fósiles. La biomasa es un recurso que parece promisorio como alternativa a los combustibles fósiles. En contraposición con los combustibles fósiles, la biomasa también es renovable.

Un tipo de biomasa es la biomasa vegetal. La biomasa vegetal es la fuente más abundante de hidratos de carbono en el mundo, debido a los materiales lignocelulósicos que componen las paredes celulares de las plantas superiores. Las paredes de las células vegetales están divididas en dos secciones, las paredes celulares primarias y las paredes celulares secundarias. La pared celular primaria provee la estructura para las células en expansión y se compone de tres polisacáridos principales (celulosa, pectina y hemicelulosa) y un grupo de glucoproteínas. La pared celular secundaria, que se produce después de que la célula termina de crecer, también contiene polisacáridos y está fortalecida mediante lignina polimérica que forma enlaces cruzados covalentes con la hemicelulosa. La hemicelulosa y la pectina generalmente se encuentran en abundancia, pero la celulosa es el polisacárido predominante y la fuente más abundante de hidratos de carbono.

La mayoría de los vehículos de transporte, tanto barcos, trenes, aviones como automóviles, requieren alta densidad de energía provista por motores de combustión interna y/o de propulsión. Estos motores requieren combustibles de quemado limpio que por lo general están en forma líquida o, en menor grado, como gases comprimidos. Los combustibles líquidos son más transportables debido a su elevada densidad de energía y su capacidad para ser bombeados, lo cual facilita su manejo. Es por ello que la mayoría de los combustibles son líquidos.

En la actualidad, la biomasa provee la única alternativa renovable de combustible líquido para transporte. A diferencia de las aplicaciones nucleares y eólicas, y la mayor parte de los recursos solares, la biomasa es capaz de ser convertida en forma líquida. Lamentablemente, el progreso en el desarrollo de nuevas tecnologías para producir biocombustibles líquidos ha sido de desarrollo lento, especialmente para productos combustibles líquidos conformes a la infraestructura actual. Si bien se pueden producir diversos combustibles a partir de recursos de biomasa, tales como etanol, metanol, biodiesel, diesel Fischer-Tropsch y combustibles gaseosos, tales como hidrógeno y metano, estos combustibles requieren nuevas tecnologías de distribución y/o tecnologías de combustión adecuadas para sus características. La producción de estos combustibles también tiende a ser onerosa y genera problemas respecto del ahorro neto de carbono.

El etanol, por ejemplo, se prepara convirtiendo los hidratos de carbono de la biomasa en azúcar, que luego es convertida en etanol en un proceso de fermentación similar a la fermentación de cerveza. El etanol es el biocombustible más ampliamente usado en la actualidad, con una capacidad actual de 16 mil millones de litros (4,3 billones de galones) por año sobre la base de cultivos de almidón, tales como maíz. Sin embargo, el etanol tiene desventajas muy sustanciales con respecto a su valor energético como combustible en relación con la cantidad de energía necesaria para producirlo. El etanol producido por fermentación contiene gran cantidad de agua, y generalmente comprende solo aproximadamente el 5 por ciento de etanol por volumen en el producto de fermentación agua/alcohol. La extracción de esta agua consume gran cantidad de energía, y a menudo requiere el uso de gas natural como fuente de calor. El etanol también tiene menor contenido de energía que la gasolina, lo cual significa que se requiere más combustible para recorrer la misma distancia. El etanol es muy corrosivo para los sistemas de combustible y no puede ser transportado a través de oleoductos. En consecuencia, el etanol es transportado en camiones cisterna por carretera, lo cual incrementa su costo global y consumo de energía. Si se considera la energía total consumida por el equipo de granja, el cultivo, la siembra, fertilizantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas basados en petróleo, sistemas de irrigación, la cosecha, el transporte a las plantas de procesamiento, la fermentación, la destilación, el secado, el transporte a las terminales de combustible y las bombas minoristas, además del menor contenido de energía combustible del etanol, el valor de contenido energético neto agregado y suministrado a los consumidores es muy pequeño.

El biodiesel es otra posible fuente de energía. El biodiesel se puede preparar a partir de aceite vegetal, grasas animales, aceites vegetales residuales, aceites de micro algas o grasa recicladas de restaurantes, y se produce a través de un proceso en el cual los aceites derivados orgánicamente se combinan con alcohol (etanol o metanol) en presencia de un catalizador para formar éster etílico o metílico. Los ésteres etílicos o metílicos derivados de la biomasa luego se pueden mezclar con combustible diesel convencional o usar como combustible puro (100 % de biodiesel). El biodiesel también es caro de fabricar y plantea varios problemas de uso y combustión. Por ejemplo, el biodiesel no es adecuado para ser usado a bajas temperaturas y requiere una manipulación especial para evitar la gelificación a bajas temperaturas. El biodiesel también tiende a proveer mayores emisiones de óxido de nitrógeno, y no puede ser transportado a través de oleoductos.

65

La biomasa también se puede gasificar para producir un gas de síntesis compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono, también denominado singás o biosingás. El singás producido actualmente se usa directamente para generar calor y energía, pero se pueden derivar varios tipos de biocombustible del singás. El hidrógeno se puede recuperar de singás, o se puede convertir catalíticamente en metanol. El gas también se puede hacer pasar por un reactor biológico para producir etanol o ser convertido mediante un catalizador de Fischer-Tropsch en una corriente líquida con propiedades similares al combustible diesel, denominado diesel Fischer-Tropsch. Estos procesos son costosos y generan combustibles que no son asimilados con facilidad en la actual tecnología de transporte. Los procesos capaces de convertir biomasa mediante técnicas catalíticas serían especialmente ventajosos debido a que son conocidos en la actual industria de combustibles.

El documento US 3 894 107 describe un proceso para convertir alcoholes, mercaptanos alifáticos, sulfuros alifáticos, haluros alifáticos y/o aminas alifáticas en otros productos deseables poniendo en contacto éstos con un tipo particular de catalizador de tamiz molecular de aluminosilicato a temperatura elevada.

El documento US 4 554 260 describe un proceso para mejorar la vida catalítica de las zeolitas empleadas en la conversión de alcoholes (por ejemplo, metanol) y/o sus derivados éter (por ejemplo, éter dimetilico) donde una zeolita adecuada se modifica en un proceso en dos etapas proporcionando una cantidad baja controlada de un depósito de un precursor de coque en la superficie externa de la zeolita, y después esta zeolita tratada se calienta en un gas inerte a temperaturas específicamente controladas por un tiempo mínimo. El documento EP 1 724 325 se refiere a la conversión de material que contiene un ácido graso y/o aceite y/o grasa en un producto que contiene hidrocarburos poniendo en contacto el material con carbón activado en un reactor en ausencia de oxígeno a 150-850 °C y recogiendo el producto que contiene hidrocarburo de manera que: (A) la conversión se efectúa continuamente; y (B) el contacto del material de origen con el carbón activado se hace en presencia de agua o un material que libere agua.

El documento US 2003/0220531 describe un método para producir hidrocarburos a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenado tales como glicerol, glucosa o sorbitol, que puede tener lugar en la fase de vapor o en la fase de líquido condensado y que incluye las etapas de hacer reaccionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene al menos dos átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene metal.

El documento CA 1 201 080 se refiere a un proceso para convertir directamente biomasa en hidrocarburos en una etapa que consiste en licuar y desoxigenar partículas sólidas de biomasa dispersadas en agua en presencia de un sistema catalítico que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalina que contiene partículas finamente divididas y dispersadas en condiciones suficientes para obtener hidrocarburos.

El documento EP 0 204 354 describe un proceso para producir líquidos que contienen hidrocarburos a partir de biomasa que comprende introducir la biomasa y agua a una presión mayor que la presión parcial de vapor de agua a la temperatura de prevalencia en una zona de reacción a una temperatura de al menos 300 °C y mantener la biomasa en la zona de reacción durante más de 30 segundos, separar los sólidos del fluido que sale de la zona de reacción mientras se mantiene el fluido restante en una sola fase, y separando posteriormente los líquidos del fluido restante.

El documento WO 99/10450 describe un proceso para convertir lignina en composiciones de gasolina de hidrocarburo reformulada. El proceso es un proceso de reacción catalítica en dos etapas: en la primera etapa, un material de lignina se somete a una reacción de despolimerización catalizada por base en presencia de un alcohol supercrítico como medio de reacción; en la segunda etapa, el producto de lignina despolimerizada se somete a una reacción de hidroprocesamiento secuencial en dos etapas para producir un producto de gasolina de hidrocarburo reformulada.

El documento WO 2006/100584 se refiere a un proceso para producir una composición de combustible a partir de aceite vegetal y/o animal que comprende la hidrodeseoxigenación e hidroisomerización del aceite en una sola etapa.

El documento US 2004/0230085 se refiere a un proceso para producir un componente hidrocarburo de origen biológico que comprende al menos dos etapas, la primera de las cuales es una etapa HDO y la segunda de las cuales es una etapa de isomerización que funciona usando el principio de flujo en contra-corriente. El documento GB 2 097 390 describe un proceso de hidrogenación catalítica de monosacáridos haciéndolos pasar a través de múltiples zonas de reacción conectadas en serie y cada una de las cuales contiene un catalizador de níquel para convertirlas en una solución de alditol.

El documento WO 2007/075476 describe catalizadores y métodos para reformar soluciones acuosas de compuestos oxigenados tales como etilenglicol, glicerol, alcoholes de azúcar y azúcares para generar productos tales como hidrógeno y alcanos.

55 Sumario de la invención

La presente invención proporciona:

[1] Un método para producir compuestos C₄₊ adecuados para su uso en un combustible líquido que comprende:

proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo C₁₊O₁₊ en fase líquida acuosa y/o en fase de vapor, donde el hidrocarburo oxigenado comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste en polisacáridos, disacáridos, monosacáridos, derivados de celulosa, derivados de lignina, hemicelulosa, azúcares, alcoholes de azúcares y sus mezclas,

proporcionar H₂,

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H₂ en

presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y una presión de desoxigenación para producir un oxigenato de hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción, donde dicho oxigenato comprende una mezcla de al menos dos de entre alcohol, cetona, aldehído, furano, diol, triol, ácido hidroxicarboxílico y ácido carboxílico, y

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenato en presencia de un catalizador de condensación a una temperatura de condensación y presión de condensación para producir los compuestos C_{4+} por condensación, donde los compuestos C_{4+} comprenden un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{4+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado y una de sus mezclas, y donde:

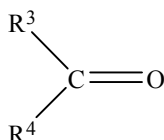
- el catalizador de desoxigenación es un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre hidrógeno y el hidrocarburo oxigenado para retirar uno o más de los átomos de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para producir alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, dioles y trioles, donde dichos uno o más materiales están adheridos a un soporte y comprenden Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, sus aleaciones o combinaciones, y donde dicho soporte comprende un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, titanía, vanadia, ceria, óxido de zinc, cromia, nitruro de boro, heteropolíácidos, kieselguhr, hidroxiapatita o sus mezclas; y
- el catalizador de condensación comprende una zeolita y es un catalizador capaz de formar compuestos de cadena más larga uniendo dos especies que contienen oxígeno a través de un nuevo enlace carbono-carbono, y convirtiendo el compuesto resultante en un hidrocarburo, alcohol o cetona.

[2] El método de [1], donde el H_2 comprende:

- H_2 generado *in situ* haciendo reaccionar catalíticamente en fase líquida y/o fase de vapor una porción del agua y del hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformado en fase acuosa a una temperatura de reformado y una presión de reformado para producir H_2 generado *in situ*;
 - H_2 externo;
 - H_2 reciclado;
- o sus combinaciones.

[3] El método de [1], donde

el alcano C_{4+} comprende un alcano C_{4-30} lineal o ramificado, el alqueno C_{4+} comprende un alqueno C_{4-30} lineal o ramificado, el cicloalcano C_{5+} comprende un cicloalcano C_{5+} monosustituido o multisustituido, donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo y sus combinaciones; el cicloalqueno C_{5+} comprende un cicloalqueno C_{5+} monosustituido o multisustituido, y donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo, y sus combinaciones; el arilo comprende un arilo no sustituido o un arilo monosustituido o multisustituido, y donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo, y sus combinaciones; el arilo fusionado comprende un arilo fusionado no sustituido o un arilo fusionado monosustituido o multisustituido, y donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo, y sus combinaciones; el alcohol C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula R^1-OH , y donde R^1 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{4+} ramificado, un alquilo C_{4+} de cadena lineal, un alquileno C_{4+} ramificado, un alquileno C_{4+} de cadena lineal, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo y sus combinaciones; y la cetona C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula



en donde R^3 y R^4 son independientemente miembros seleccionados del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo, y sus combinaciones.

[4] El método de [1], donde

- el catalizador de condensación además comprende

(i) un modificador seleccionado del grupo que consiste en Ce, La, Y, Sc, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, y sus combinaciones; o

(ii) un metal seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, sus aleaciones y sus combinaciones.

5 [5] El método de [1], donde el H₂ comprende H₂ generado *in situ* haciendo reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o fase de vapor una porción de agua e hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformado en fase acuosa a una temperatura de reformado y una presión de reformado para producir H₂ generado *in situ*.

10 [6] El método de [5], donde el catalizador de reformado en fase acuosa comprende un soporte para un miembro seleccionado del grupo que consiste en Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, sus aleaciones y sus combinaciones, y donde dicho catalizador de reformado en fase acuosa contiene además opcionalmente un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, sus aleaciones y sus combinaciones.

15 [7] El método de [1], donde la corriente de reacción además comprende agua, y donde el método además comprende deshidratar la corriente de reacción antes de hacer reaccionar el oxigenato en presencia del catalizador de condensación.

20 [8] El método de [1], donde la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con H₂ en presencia del catalizador de desoxigenación se realiza en presencia de una cantidad insignificamente efectiva de H₂ externo.

25 [9] El método de [1], que además comprende hacer reaccionar los compuestos C₄₊ en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de terminación a una temperatura de terminación y a una presión de terminación, donde el catalizador de terminación comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, sus aleaciones y sus combinaciones.

30 [10] El método de uno cualquiera de [1] a [9], realizado en un sistema de reactor que comprende uno o más recipientes de reacción, donde el sistema de reactor está adaptado para configurarlo como flujo continuo, por lotes, semilotes, multisistema o sus combinaciones.

35 [11] El método de uno cualquiera de [1] a [10], donde cada reacción catalítica ocurre en un estado de equilibrio estacionario.

40 [12] El método de uno cualquiera de [1] a [11], donde dichos compuestos C₄₊ se seleccionan del grupo de benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, paraxileno, metaxileno, ortoxileno, aromáticos C₉, isómeros de los mismos y sus mezclas.

Breve descripción de los dibujos de los ejemplos de formas de realización

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra diversas vías de producción asociadas con la presente invención.

45 La Figura 2 ilustra posibles vías químicas que permiten convertir hidratos de carbono, tales como azúcares, en hidrocarburos no oxigenados.

La Figura 3 es una ilustración de diversas vías de reacción que intervienen en la desoxigenación del sorbitol a oxigenatos e hidrógeno APR.

50 La Figura 4 es una ilustración de los equilibrios termodinámicos a lo largo de la vía de reacción para convertir acetona en 2-metil pentano a 100 °C y 400 °C.

La Figura 5 es un gráfico que ilustra las constantes de equilibrio asociadas con los productos de reacción intermedios y la conversión global para la reacción de 2 moles de acetona con 3 moles de hidrógeno para formar 1 mol de 2-metilpentano y 2 moles de agua.

La Figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor configurado para permitir el reciclado de hidrógeno, oxigenatos e hidrocarburos oxigenados.

60 La Figura 7 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor configurado para permitir el uso de aire o un aceite como elementos de control de temperatura.

La Figura 8 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor para la presente invención.

65 La Figura 9 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor que utiliza dos reactores.

La Figura 10 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor que utiliza dos líneas de alimentación.

La Figura 11 es una ilustración de un reactor de utilidad en la puesta en práctica de la presente invención.

5 La Figura 12 es un gráfico que ilustra la distribución de carbono de los monooxigenatos producidos a partir de glicerol.

La Figura 13 es un gráfico que ilustra el perfil de temperatura axial para un reactor cuando se usa para producir compuestos a partir de una alimentación de hidrocarburos oxigenados.

10 La Figura 14 es un gráfico que ilustra el porcentaje de alimentación de carbono que sale como oxigenatos de la conversión de una corriente de alimentación de oxigenato a compuestos C_{5+} en función del tiempo.

15 La Figura 15 es un gráfico que ilustra el porcentaje de alimentación de carbono que sale como hidrocarburos C_{5+} de la conversión de una corriente de alimentación de oxigenato en función del tiempo.

La Figura 16 es un gráfico que ilustra el porcentaje de alimentación de carbono que sale como hidrocarburos aromáticos C_{5+} de la conversión de una corriente de alimentación de oxigenato en función del tiempo.

20 La Figura 17 es un gráfico que muestra el porcentaje en peso total de parafina y compuestos aromáticos derivados de la conversión de una corriente de alimentación de sacarosa y xilosa.

La Figura 18 es un gráfico que ilustra el valor de calentamiento de hidrocarburos C_{5+} derivados de la producción de gasolina a partir de sorbitol, como porcentaje del valor de calentamiento de la alimentación.

25 La Figura 19 es un gráfico que ilustra el porcentaje de carbono recuperado como hidrocarburos aromáticos a partir de la producción de gasolina a partir de sorbitol, mostrado como porcentaje del carbono presente en la alimentación.

Descripción detallada de ejemplos de formas de realización

30 Existe una necesidad de nuevos biocombustibles, y especialmente biocombustibles capaces de ser usados con la actual infraestructura, a saber, el mismo sistema de distribución y los mismos motores, sin necesidad de modificaciones especiales. También existe una necesidad de nuevos biocombustibles que no dependan de microorganismos, enzimas u otros procesos de fabricación costosos y delicados. También hay una necesidad de procesos para convertir biomasa en hidrocarburos combustibles con mayor cantidad de contenido energético que el etanol, y con menor consumo de energía como parte del proceso de fabricación. Los procesos capaces de convertir biomasa mediante técnicas catalíticas serían especialmente ventajosos debido a que son conocidos dentro de la actual industria de combustibles.

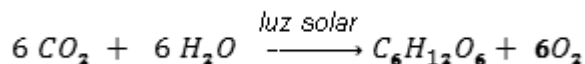
40 La presente invención se refiere a métodos para producir hidrocarburos, cetonas y alcoholes a partir de hidrocarburos oxigenados derivados de biomasa, tales como azúcares, alcoholes de azúcar, celulósicos, lignocelulosas, hemicelulosas, sacáridos y similares. Los hidrocarburos e hidrocarburos monooxigenados producidos son útiles para productos combustibles tales como gasolina sintética, combustible diesel y/o combustibles para aviones, y como compuestos químicos industriales.

45 La presente invención está dirigida a métodos para producir alcanos C_{4+} , alquenos C_{4+} , cicloalcanos C_{5+} , cicloalquenos C_{5+} , arilos, arilos fusionados, alcoholes C_{4+} , cetonas C_{4+} y sus mezclas (referidos en conjunto en la presente como "compuestos C_{4+} "), a partir de hidrocarburos oxigenados. Los hidrocarburos C_{4+} tienen de 4 a 30 átomos de carbono y pueden ser alcanos o alquenos de cadena ramificada o lineal, o aromáticos (arilos) o cicloalcanos no sustituidos, monosustituidos o multisustituidos. Los alcoholes C_{4+} y cetonas C_{4+} pueden ser cíclicos, de cadena ramificada o lineal, y tener de 4 a 30 átomos de carbono. Las fracciones más livianas, principalmente C_4 - C_9 , se pueden separar para uso como gasolina. Las fracciones moderadas, tales como C_7 - C_{14} , se pueden separar para combustible de aviones, mientras que las fracciones más pesadas, es decir, C_{12} - C_{24} , se pueden separar para uso diesel. Las fracciones más pesadas aún se pueden usar como lubricantes o craquear para producir más fracciones de gasolina y/o diesel. Los compuestos C_{4+} también se pueden usar como productos químicos industriales, tales como xileno, sean productos intermedios o finales.

60 El proceso general se ilustra en la Figura 1. Una solución de alimentación que contiene un hidrocarburo oxigenado hidrosoluble que tiene uno o más átomos de carbono se hace reaccionar con hidrógeno sobre un catalizador de desoxigenación para producir oxigenatos, y luego se hacen reaccionar los oxigenatos sobre un catalizador de condensación en condiciones de temperatura y presión efectivas para causar una reacción de condensación que produce los compuestos C_{4+} . El hidrógeno se puede originar de cualquier fuente, pero se deriva preferiblemente *in situ* o en paralelo a partir de la biomasa mediante el uso de reformado de fase acuosa. El hidrógeno e hidrocarburos oxigenados también se pueden complementar con hidrógeno reciclado e hidrocarburos oxigenados derivados del proceso. El hidrocarburo oxigenado puede ser un monosacárido, disacárido, polisacárido, celulosa, hemicelulosa, lignina, azúcar o alcohol de azúcar.

Un aspecto singular de la presente invención es que los compuestos C₄₊ se derivan de componentes de biomasa que utilizan procesos catalíticos en lugar de métodos con microorganismos, enzimas, gasificación a alta temperatura o transesterificación. La presente invención también puede generar hidrógeno *in situ* a fin de evitar la dependencia de fuentes externas de hidrógeno, tales como hidrógeno generado del reformado de vapor de gas natural, o la electrólisis o termólisis de agua. La presente invención también genera agua, la cual puede ser reciclada y usada en procesos anteriores o devolver al medio ambiente. La presente invención también puede generar gases combustibles no condensables con la finalidad de proveer de una fuente de calor dentro del sistema de reactor o para procesos externos.

- 10 Los hidratos de carbono son los compuestos orgánicos naturales más ampliamente distribuidos en la Tierra. Los hidratos de carbono son producidos durante la fotosíntesis, un proceso en el cual la energía del sol es convertida en energía química al combinar dióxido de carbono con agua para formar hidratos de carbono y oxígeno:



- 15 La energía de la luz solar se almacena mediante este proceso como energía química en la forma de hidratos de carbono en las plantas. Los hidratos de carbono, especialmente cuando están en la forma de azúcar, son compuestos muy reactivos que son oxidados rápidamente por el material vivo para generar energía, dióxido de carbono y agua. Los materiales vegetales almacenan estos hidratos de carbono como azúcares, almidones, celulosa polimérica y/o hemicelulosa.

- 20 La presencia de oxígeno en la estructura molecular de los hidratos de carbono contribuye a la reactividad de los azúcares en los sistemas biológicos. La tecnología de fermentación de etanol saca ventaja de esta naturaleza altamente reactiva al formar etanol a temperaturas ambientes. La tecnología de fermentación esencialmente desfuncionaliza el azúcar altamente reactivo para generar el hidrocarburo parcialmente oxidado, etanol. Sin embargo, el etanol tiene desventajas muy sustanciales con respecto su valor energético, tal como se destacó con anterioridad.

- La Figura 2 muestra vías químicas potenciales que permiten convertir hidratos de carbono tales como azúcares sean convertidos en hidrocarburos no oxigenados. Es sabido que los hidratos de carbono hidrosolubles reaccionan con hidrógeno sobre catalizador(es) para generar alcoholes polihídricos, ya sea por hidrogenación o hidrogenólisis. Históricamente, el hidrógeno se ha generado externamente, es decir, a partir de gas natural o por otros procesos, pero ahora se puede generar *in situ* o en paralelo de acuerdo con la presente invención a través del reformado de fase acuosa del alcohol polihídrico.

- El reformado en fase acuosa (APR) del alcohol polihídrico tiene lugar a través de la formación de un aldehído (mostrado en la Figura 2), en donde el aldehído reacciona sobre un catalizador con agua para formar hidrógeno, dióxido de carbono y un alcohol polihídrico más pequeño. El alcohol polihídrico luego puede reaccionar con hidrógeno sobre un catalizador a través de un conjunto de reacciones de desoxigenación para formar especies de alcohol, cetona o aldehído capaces de sufrir reacciones de condensación para formar compuestos de cadenas lineales de mayor cantidad de carbono, compuestos de cadena ramificada, o compuestos cíclicos. Las reacciones de condensación pueden ser catalizadas por ácido, catalizadas por base o catalizadas por ácidos y bases. Los compuestos obtenidos pueden ser hidrocarburos o hidrocarburos que contienen oxígeno, en donde el oxígeno se puede extraer por reacción con hidrógeno sobre un catalizador. Los productos condensados obtenidos incluyen alcoholes C₄₊, cetonas C₄₊, alcanos C₄₊, alquenos C₄₊, cicloalcanos C₅₊, cicloalquenos C₅₊, arilos, arilos fusionados, y sus mezclas. Las mezclas se pueden fraccionar y mezclar para producir las mezclas adecuadas de moléculas que generalmente se usan en gasolina, combustible para aviones, o combustibles diesel líquidos, o en procesos industriales.

- Preferiblemente, durante el proceso de reformado de fase acuosa, los hidratos de carbono primero sufren deshidrogenación para proporcionar intermediarios adsorbidos, antes de la escisión de los enlaces C-C o C-O. La posterior escisión de los enlaces C-C conduce a la formación de CO y H₂, en donde el CO luego reacciona con agua para formar CO₂ y H₂ mediante la reacción de cambio agua-gas. Diversos métodos y técnicas APR se describen en las patentes de los Estados Unidos N.º 6.699.457, 6.964.757 y 6.964.758; y la solicitud de patente de los Estados Unidos N.º 11.234.727 (todas de Cortright et al., e intituladas "Producción de Hidrógeno a Baja Temperatura a partir de Hidrocarburos Oxigenados"); y la patente de los Estados Unidos N.º 6.953.873 (de Cortright et al., e intitulada "Producción de hidrocarburo a baja temperatura a partir de hidrocarburos oxigenados"); y la solicitud Internacional de patente de propiedad común copendiente N.º PCT/US2006/048030 (de Cortright et al., e intitulada "Catalizador y Métodos para el Reformado de Compuestos Oxigenados"), El término "reformado de fase acuosa" y "APR" denota en general el reformado de hidrocarburos oxigenados y agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono, con independencia de si las reacciones tienen lugar en la fase gaseosa o en la fase de líquido condensado. "APR H₂" se refiere genéricamente al hidrógeno producido por el proceso APR.

El hidrocarburo oxigenado obtenido, a saber sorbitol o glicerol, propilenglicol, etilenglicol, xilitol, etc., luego se desfuncionalizan mediante reacciones de desoxigenación para formar oxigenatos, tales como alcoholes, cetonas,

aldehídos, furanos, dioles, trioles, ácidos hidroxycarboxílicos, y ácidos carboxílicos para el uso en reacciones de condensación posteriores. La Figura 3 ilustra diversas vías de reacción que intervienen en la desoxigenación de sorbitol a oxigenatos e hidrógeno APR. En general, sin limitaciones de una teoría particular, se cree que las reacciones de desoxigenación incluyen una combinación de diversas vías de reacción diferentes, incluso sin limitación: hidrodeshidrogenación, deshidratación-hidrogenación consecutiva, hidrogenólisis, reacciones de hidrogenación y deshidratación que dan como resultado la extracción de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para obtener una molécula de hidrocarburo que tiene la fórmula general $C_{1+}O_{1-3}$.

Los oxigenatos producidos luego son convertidos en compuestos C_{4+} por condensación. Sin estar limitados por teorías específicas, se cree que las reacciones de condensación ácidas generalmente consisten en un conjunto de etapas que incluyen: (a) la deshidratación de oxigenatos a olefinas; (b) la oligomerización de las olefinas; (c) las reacciones de craqueo; (d) la ciclación de olefinas más grandes para formar compuestos aromáticos; (e) la isomerización de parafinas; y (f) las reacciones de transferencia de hidrógeno para formar parafinas. Se cree que las reacciones de condensación básicas generalmente consisten en un conjunto de etapas que incluyen: (1) condensación aldol para formar un β -hidroxicetona o un β -hidroxialdehído; (2) la deshidratación de la β -hidroxicetona o el β -hidroxialdehído para formar una enona conjugada; (3) la hidrogenación de la enona conjugada para formar una cetona o aldehído, la cual luego puede participar en otras reacciones de condensación o conversión en un alcohol o hidrocarburo; y (4) la hidrogenación de carbonilos a alcoholes, o viceversa. Se cree que las reacciones de condensación ácido-base generalmente incluyen cualquiera de las etapas de reacciones ácidas y/o básicas anteriores.

En ciertas formas de realización, las reacciones de condensación ocurren a temperaturas de condensación y presiones características. Sin embargo, en diversas formas de realización, también puede ser más favorable conducir las reacciones de condensación en condiciones de temperatura y/o presión elevadas, comparadas con los procesos de condensación típicos. Generalmente, la conducción de reacciones de condensación en condiciones elevadas da por resultado a una termodinámica desfavorable que limita la extensión de la conversión a productos de condensación. La presente invención reveló que al conducir la reacción con los catalizadores de condensación y a las temperaturas y presiones descritas más adelante se superan estas limitaciones e inesperadamente se promueve una conversión inmediata de los productos de condensación a hidrocarburos, cetonas y alcoholes. A su vez, la conversión extrae los productos de condensación de la reacción, por lo que se superan las limitaciones termodinámicas del sistema para permitir que ocurran otras reacciones de condensación. Las condiciones elevadas de temperatura y/o presión también evitan la conversión excesiva de los oxigenatos directamente a sus correspondientes hidrocarburos. El proceso también tiene el beneficio adicional de permitir que ocurran las reacciones de condensación, desoxigenación y APR en un mismo reactor y en equilibrio de estado estable.

Para cualquier reacción dada, el cambio de energía libre indica la condición favorable de la reacción directa. Cuanto más negativo es el cambio de energía libre, más favorable la reacción. Como consecuencia, las reacciones asociadas con un cambio altamente negativo de energía libre generalmente son favorables y tienen la posibilidad de exhibir altas conversiones en productos de reacción. Por el contrario, las reacciones asociadas con cambios positivos de energía libre no son favorables y están limitadas inherentemente hasta el grado en el cual los reactivos son convertidos en productos. Como ilustración, la Figura 4 muestra los cambios de energía libre asociados con etapas a lo largo de la vía de reacción para convertir acetona e hidrógeno en un hidrocarburo C_6 (2-metilpentano) y agua a 100 °C y 400 °C. Los niveles de energía libre conocidos de los intermediarios estables derivados a lo largo de esta vía se muestran con una línea entera. La primera etapa de la vía de reacción es la condensación aldol de dos moléculas de acetona para formar una molécula de diacetona-alcohol. La reacción a la menor temperatura (100 °C) tiene un cambio de energía libre de -53 KJ/mol y está favorecido termodinámicamente, mientras que a la mayor temperatura (400 °C) es menos favorable debido al cambio de energía libre de -10 KJ/mol. La implicación es que el máximo de conversión de acetona pura a diacetona-alcohol para esta etapa disminuye a medida que aumenta la temperatura (de más del 99 % de la máxima conversión teórica a 100 °C a presión atmosférica, a solo el 15 % a 400 °C a presión atmosférica). En consecuencia, la limitación del equilibrio termodinámico impone un límite absoluto a la cantidad de diacetona-alcohol que se puede producir en determinadas condiciones y en ausencia de otras reacciones. Esto también se ilustra en la Figura 5, la cual provee las constantes de equilibrio asociadas con los productos de reacción intermedios y la conversión global de la reacción de 2 moles de acetona con 3 moles de hidrógeno para formar 1 mol de 2-metilpentano y 2 moles de agua. Se puede observar que la constante de equilibrio para la conversión de acetona en diacetona-alcohol disminuye con el aumento de la temperatura.

La presente invención obvia la cuestión al convertir inmediatamente el producto de condensación en un compuesto que provee un ambiente de reacción más favorable. En el caso anterior, la extraer la diacetona-alcohol de la mezcla de reacción a través de una reacción de deshidratación que forma óxido de mesitilo, se puede formar diacetona-alcohol adicional. En particular, la combinación de una etapa de condensación y de deshidratación para proveer óxido de mesitilo y agua a partir de acetona provee un ambiente de reacción ligeramente más favorable. Tal como se ilustra en la Figura 5, la conversión de acetona en óxido de mesitilo y agua es ligeramente más favorable a las mayores temperaturas.

La presión total del sistema de reacción también tiene un efecto beneficioso sobre el máximo grado teórico hasta el cual un reactivo puede formar un producto. Si se considera el ejemplo de reacción de condensación anterior, la

conversión de acetona en diacetona-alcohol está limitada al 15 % a 400 °C a presión atmosférica con alimentación de acetona pura. Al incrementar la presión del sistema a 4.100.000 Pa (600 psi) de presión de calibre, cambia la conversión en el equilibrio de manera tal que se puede obtener hasta 76 % de conversión a la misma temperatura. Para las reacciones que exhiben una disminución neta de la cantidad de moles de producto, comparados con los moles de reactivo, un incremento de la presión del sistema (con todas las demás condiciones mantenidas constantes) actuará para incrementar la conversión del producto en el equilibrio. Para la conversión global de cetonas en hidrocarburos, generalmente hay una disminución neta de los moles de producto, comparados con los moles de reactivo, por lo que las mayores presiones de reacción conducen a mayores conversiones potenciales en el equilibrio.

La presente invención marca un balance con las limitaciones termodinámicas anteriores al operar con catalizadores de condensación y en condiciones de temperatura y presión que compensan cualquier reducción de la producción de productos de condensación con un incremento de la conversión en otros productos posteriores. La cinética de todo el sistema también es más favorable, de manera tal que los productos se pueden producir continuamente y en una tasa más deseable. En términos de producción en mayor escala, después del inicio, el sistema de reactores se puede controlar durante el proceso, y las reacciones pueden proceder en equilibrio de estado estable.

Oxigenatos.

Los compuestos C₄₊ derivan de oxigenatos. Tal como se usa en la presente, "oxigenatos" se refiere genéricamente a compuestos hidrocarburos que tienen 1 o más átomos de carbono y entre 1 y 3 átomos de oxígeno (referidos en la presente como hidrocarburos C_{1+O}₁₋₃), tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos carboxílicos, dioles y trioles. De preferencia, los oxigenatos tienen de 1 a 6 átomos de carbono, o de 2 a 6 átomos de carbono, o de 3 a 6 átomos de carbono. Los alcoholes pueden incluir, sin limitación, alcoholes C₁₊ primarios, secundarios, lineales, ramificados o cíclicos, tales como metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol isobutílico, butanol, pentanol, ciclopentanol, hexanol, ciclohexanol, 2-metilciclopentanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, y sus isómeros. Las cetonas puede incluir, sin limitación, hidroxicetonas, cetonas cíclicas, dicetonas, acetona, propanona, 2-oxopropanal, butanona, butano-2,3-diona, 3-hidroxibutan-2-ona, pentanona, ciclopentanona, pentano-2,3-diona, pentano-2,4-diona, hexanona, ciclohexanona, 2-metilciclopentanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, metilglioxal, butanodiona, pentanodiona, dicetohexano, y sus isómeros. Los aldehídos pueden incluir, sin limitación, hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, undecanal, dodecanal, y sus isómeros. Los ácidos carboxílicos pueden incluir, sin limitación, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, isómeros y derivados, incluso derivados hidroxilados, tales como ácido 2-hidroxibutanoico y ácido láctico. Los dioles puede incluir, sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, dodecanodiol, y sus isómeros. Los trioles pueden incluir, sin limitación, glicerol, 1,1,1 tris(hidroximetil)-etano (trimetiloetano), trimetilolpropano, hexanotriol, y sus isómeros. Los furanos y furfurales incluyen, sin limitación, furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furano metanol, 2-metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-metil furano, 2-etil-tetrahidrofurano, 2-etil furano, hidroximetilfurfural, 3-hidroxitetrahidrofurano, tetrahidro-3-furanol, 2,5-dimetil furano, 5-hidroximetil-2(5H)-furanona, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, ácido tetrahidro-2-furoico, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, alcohol tetrahidrofurfurílico, 1-(2-furil)etanol, hidroximetiltetrahidrofurfural, y sus isómeros.

Los oxigenatos se pueden originar de cualquier fuente, pero de preferencia derivan de biomasa. Tal como se usa en la presente, el término "biomasa" se refiere, sin limitación, a materiales orgánicos producidos por plantas (tales como hojas, raíces, semillas y tallos), y restos metabólicos microbianos y animales. Las fuentes comunes de biomasa incluyen: (1) restos agrícolas, tales como tallos de maíz, paja, cáscaras de semillas, restos de caña de azúcar, bagazo, cáscaras de nuez y estiércol de vacuno, aves y cerdos; (2) materiales de la madera, tales como madera o corteza, serrín, restos de tala y residuos de molinera; (3) residuos municipales tales como residuos de papel y césped cortado; y (4) cultivos energéticos tales como álamos, sauces, pasto varilla (*Panicum Virgatum*), alfalfa, pradera de andropogón, maíz, haba de soja, y similares. El término también se refiere a los bloques de construcción primarios de los anteriores, a saber, sacáridos, lignina, celulósicos, hemicelulosa y almidones, entre otros.

Los oxigenatos obtenidos de biomasa se pueden producir por cualquier método conocido. Dichos métodos incluyen las tecnologías de fermentación mediante enzimas o microorganismos, reacciones de Fischer-Tropsch para producir alfa-alcoholes C₂₋₁₀, y tecnologías de pirólisis para producir alcoholes a partir de aceite, entre otras. En una realización, los oxigenatos se producen mediante tecnologías de reformado catalítico tales como la tecnología BioForming™ desarrollada por Virent Energy Systems, Inc. (Madison, Wisconsin).

Hidrocarburos oxigenados.

En una forma de realización, los oxigenatos se derivan del reformado catalítico de hidrocarburos oxigenados. Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo oxigenado hidrosoluble que tenga uno o más átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno (denominados en la presente hidrocarburos C_{1+O}₁₊). De preferencia, el hidrocarburo oxigenado tiene de 2 a 12 átomos de carbono (hidrocarburo C_{1-12O}₁₋₁₁), y con mayor preferencia 2 a 6

átomos de carbono (hidrocarburo $C_{1-6}O_{1-6}$). Los hidrocarburos oxigenados también pueden tener una relación oxígeno-carbono que varía de 0,5:1 a 1,5:1, incluso relaciones de 0,75:1,0, 1,0:1,0, 1,25:1,0, 1,5:1,0, y otras relaciones intermedias. En un ejemplo, el hidrocarburo oxigenado tiene una relación oxígeno-carbono de 1:1. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos oxigenados hidrosolubles preferidos incluyen monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, azúcar, alcoholes de azúcar, alditoles, etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido taurárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetoheptosas, alditoles, hemicelulosas, derivados de celulosa, derivados lignocelulósicos, almidones, polioles y similares. De preferencia, el hidrocarburo oxigenado incluye azúcar, alcoholes de azúcar, sacáridos y otros alcoholes polihídricos. Con mayor preferencia, el hidrocarburo oxigenado es un azúcar, tal como glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como arabitól, eritritol, glicerol, isomaltosa, lactitol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol, ribitol, o glicol.

Los hidrocarburos oxigenados también se referirán a, e incluyen alcoholes derivados por hidrogenación o hidrogenólisis de cualquiera de los anteriores. En ciertas formas de realización, puede ser preferible convertir el hidrocarburo oxigenado inicial en otra forma de hidrocarburo oxigenado que pueda ser convertido más fácilmente en los oxigenatos deseados (por ejemplo, alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos). Por ejemplo, algunos azúcares pueden no convertirse tan eficientemente en oxigenatos en comparación con sus correspondientes derivados alcohol de azúcar. En consecuencia, puede ser deseable convertir el material de inicio, tal como un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano, en su correspondiente derivado alcohol, por ejemplo por hidrogenación.

Se conocen varios procesos para hidrogenar azúcares, furfurales, ácidos carboxílicos, cetonas y furanos a su correspondiente forma alcohol, incluso los descritos por B.S. Kwak et al. (WO2006/093364A1 y WO 2005/021475A1), que incluyen la preparación de alditoles de azúcar a partir de monosacáridos por hidrogenación sobre un catalizador de rutenio; y Elliot et al. (las patentes de los Estados Unidos N.º 6.253.797 y 6.570.043), que describen el uso de un catalizador de níquel y rutenio sin renio sobre un soporte con más del 75 % de titanía de rutilo para convertir azúcares en alcoholes de azúcares. Otros catalizadores de rutenio adecuados son descritos por Arndt et al. en la solicitud de patente publicada de los Estados Unidos 2006/0009661 (presentada el 3 de diciembre de 2003), y Arena en las patentes de los Estados Unidos N.º 4.380.679 (presentada el 12 de abril de 1982), 4.380.680 (presentada el 21 de mayo de 1982), 4.503.274 (presentada el 8 de agosto de 1983), 4.382.150 (presentada el 19 de enero de 1982), y 4.487.980 (presentada el 29 de abril de 1983). El catalizador de hidrogenación generalmente incluye Cu, Re, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Os, Ir, y sus aleaciones o combinaciones, solos o con promotores tales como W, Mo, Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, B, P, Bi, y sus aleaciones o combinaciones. El catalizador de hidrogenación también puede incluir cualquiera de los soportes descritos más adelante, y según la función deseada del catalizador. Otros materiales catalizadores de hidrogenación efectivos incluyen soportes de níquel o rutenio modificados con renio. En general, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de hidrogenación de entre 80 °C a 250 °C, y presiones de hidrogenación en el rango de entre 690.000 Pa a 14.000.000 Pa (100 psig a 2000 psig). El hidrógeno usado en la reacción puede incluir H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado o una de sus combinaciones.

El catalizador de hidrogenación también incluye un soporte de catalizador de metal de Grupo VIII y un material de esponja de metal, tal como catalizador de esponja de níquel. Los catalizadores de esponja de níquel activados (por ejemplo, níquel de Raney) son una clase de materiales bien conocida, efectivos para diversas reacciones de hidrogenación. Un tipo de catalizador de esponja de níquel es el catalizador de tipo A7063 disponible de Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn. El catalizador de tipo A7063 es un catalizador promovido por molibdeno, que generalmente contiene aproximadamente 1,5 % de molibdeno y 85 % níquel. El uso del catalizador de esponja de níquel con un producto de alimentación que comprende xilosa y dextrosa se describe por M. L. Cunningham et al. en el documento 6.498.248, presentado el 9 de septiembre de 1999. El uso de un catalizador de níquel de Raney con almidón de maíz hidrolizado también se describe en el documento U.S. 4.694.113, presentado el 4 de junio de 1986.

La preparación de un catalizador de hidrogenación de níquel de Raney adecuado se describe por A. Yoshino et al. en la solicitud publicada de patente de los Estados Unidos 2004/0143024, presentada el 7 de noviembre de 2003. El catalizador de níquel de Raney se puede preparar al tratar una aleación de cantidades aproximadamente iguales en peso de níquel y aluminio con una solución alcalina acuosa, por ejemplo, que contiene aproximadamente 25 % en peso de hidróxido de sodio. El aluminio es disuelto selectivamente por la solución alcalina acuosa y quedan partículas que tienen construcción de esponja y se componen predominantemente de níquel con una cantidad menor de aluminio. Los metales promotores, tales como molibdeno o cromo, también se pueden incluir en las aleaciones iniciales en una cantidad para que quede 1-2 % en peso en el catalizador de esponja de níquel.

En otra forma de realización, el catalizador de hidrogenación se prepara al impregnar un material de soporte adecuado con una solución de nitrosilnitrato de rutenio (III), nitrosilnitrato de rutenio (III), o cloruro de rutenio (III) en agua para formar un sólido que luego se seca durante 13 horas a 120 °C en una estufa de bola rotatoria (contenido de agua residual inferior al 1 % en peso). El sólido luego se reduce a presión atmosférica en una corriente de hidrógeno a 300 °C (sin calcinar) o 400 °C (calcinado) en la estufa de bola rotatoria durante 4 horas. Después de

enfriar y hacerlo inerte con nitrógeno, el catalizador luego se hace pasivo al pasar sobre este un 5 % en volumen de oxígeno en nitrógeno durante un periodo de 120 minutos.

5 En aún otra forma de realización, la reacción de hidrogenación se realiza mediante el uso de un catalizador que comprende un catalizador de níquel-renio o un catalizador de níquel modificado con tungsteno. Un ejemplo de catalizador de hidrogenación adecuado es la composición de catalizador de níquel-renio sobre soporte de carbono descrita por Werpy et al. en el documento U.S. 7.038.094, presentado el 30 de septiembre de 2003.

10 En otras formas de realización, también puede ser deseable convertir el hidrocarburo oxigenado inicial, tal como un azúcar, alcohol de azúcar u otro alcohol polihídrico, en una molécula más pequeña que se puede convertir más fácilmente en los oxigenatos deseados, por ejemplo por hidrogenólisis. Dichas moléculas más pequeñas pueden incluir alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos con menos átomos de carbono que el hidrocarburo oxigenado original. Se conocen diversos procesos para dichas reacciones de hidrogenólisis, incluso los descritos por Werpy et al. en las patentes de los Estados Unidos N.º 6.479.713 (presentada el 23 de octubre de 2001), 6.677.385
15 (presentada el 6 de agosto de 2002), 6.6841.085 (presentada el 23 de octubre de 2001) y 7.083.094 (presentada el 30 de septiembre de 2003), que describen la hidrogenólisis de azúcares y alcoholes de azúcar de 5 y 6 carbonos a propilenglicol, etilenglicol y glicerol mediante el uso de un catalizador multimetálico que contiene renio. Otros sistemas incluyen los descritos por Arena en la patente de los Estados Unidos N.º 4.401.823 (presentada el 18 de mayo de 1981) dirigida al uso de un catalizador piropolimérico carbonáceo que contiene metales de transición (tales como cromo, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, cobre, cadmio) o metales del Grupo VIII (tales como hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio) para producir alcoholes, ácidos, cetonas, y éteres a partir de compuestos polihidroxilados tales como azúcares y alcoholes de azúcar, y la patente de los Estados Unidos N.º 4.496.780 (presentada el 22 de junio de 1983) dirigida al uso de un sistema catalizador que tiene un metal noble del Grupo VIII en un soporte sólido con un óxido de metal alcalinotérreo para producir glicerol, etilenglicol y 1,2-
20 propanodiol a partir de hidratos de carbono. Otro sistema incluye el descrito por Dubeck et al. en la patente de los Estados Unidos N.º 4.476.331 (presentada el 6 de septiembre de 1983) dirigida al uso de un catalizador de rutenio modificado con sulfuro para producir etilenglicol y propilenglicol a partir de alcoholes polihídricos más grandes, tales como sorbitol. Otros sistemas incluyen los descritos por Saxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni, Mo and Cu)/Kieselguhr-Catalized Saccharose Hydrogenolysis", Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005), que describe el
25 uso de Ni, W, y Cu es un soporte de kieselguhr.

30 En una forma de realización, el catalizador de hidrogenólisis incluye Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, u Os, y sus aleaciones y combinaciones, solos o con promotores tales como Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, B, O y sus aleaciones y combinaciones. Otros materiales catalizadores de hidrogenólisis efectivos pueden incluir los metales anteriores combinados con un óxido de metal alcalinotérreo o adheridos a soportes catalíticamente activos, tales como kieselguhr, o cualquiera de los soportes descritos más adelante.

35 Las condiciones de proceso para llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis varían según el tipo de producto de alimentación y los productos deseados. En general, la reacción de hidrogenólisis se conduce a temperaturas de al menos 110 °C, o entre 110 °C y 300 °C, o entre 170 °C y 240 °C. La reacción también se debe conducir en condiciones básicas, de preferencia a un pH de 8 a 13, o a un pH de 10 a 12. La reacción también se debería conducir a presiones de entre 69.000 Pa y 17.000.000 Pa (10 psig y 2400 psig), o entre 1.700.000 Pa y 14.000.000 Pa (250 psig y 2000 psig), o entre aproximadamente 4.800.000 Pa y 11.000.000 Pa (700 psig y 1600 psig). El hidrógeno usado en la reacción puede incluir H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado o una de sus
40 combinaciones.

Producción de oxigenatos.

45 Los oxigenatos se preparan al hacer reaccionar una solución de producto de alimentación acuoso que contiene agua y los hidrocarburos oxigenados hidrosolubles con hidrógeno sobre un material catalítico para producir los oxigenatos deseados. De preferencia, el hidrógeno se genera *in situ* mediante reformado de fase acuosa (H₂ generado *in situ* o APR H₂), o una combinación de H₂ APR, H₂ externo o H₂ reciclado o simplemente H₂ externo o H₂ reciclado. El término "H₂ externo" se refiere a hidrógeno que no se origina de la solución de producto de alimentación, sino que se añade al sistema de reactor de una fuente externa. El término "H₂ reciclado" se refiere a hidrógeno no consumido
50 que se origina de la solución de producto de alimentación, y que se junta y luego se recicla de vuelta en el sistema de reactor para su uso ulterior. H₂ externo y H₂ reciclado también se pueden referir en conjunto o individualmente como "complemento de H₂". En general, el complemento de H₂ se puede añadir a los fines de complementar el hidrógeno APR, o sustituir la inclusión de una etapa de producción de hidrógeno APR, o incrementar la presión de reacción dentro del sistema, o incrementar la relación molar de hidrógeno respecto de carbono y/o de oxígeno a fin de mejorar el rendimiento de la producción de ciertos tipos de productos de reacción, tales como cetonas y
55 alcoholes.

60 En procesos que utilizan H₂ APR, los oxigenatos se preparan por reacción catalítica de una porción de la solución acuosa de producto de alimentación que contiene agua y los hidrocarburos oxigenados hidrosolubles en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformado y una presión de reformado para producir H₂ APR, y la reacción catalítica del H₂ APR (y el H₂ reciclado y/o H₂ externo) con una porción de la solución de producto de

alimentación en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y un presión de desoxigenación para producir los oxigenatos deseados. En sistemas que utilizan H₂ reciclado o H₂ externo como fuente de hidrógeno, los oxigenatos se preparan simplemente por reacción catalítica del H₂ reciclado y/o H₂ externo con la solución de producto de alimentación en presencia del catalizador de desoxigenación a las temperaturas y presiones de desoxigenación. En cada uno de los anteriores, los oxigenatos también pueden incluir oxigenatos reciclados (hidrocarburos C_{1+O}₁₋₃ reciclados). A menos que se indique otra cosa, todos los análisis de catalizadores APR y catalizadores de desoxigenación son ejemplos no limitantes de materiales catalíticos adecuados.

El catalizador de desoxigenación es un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre hidrógeno y el hidrocarburo oxigenado para extraer uno o más átomos de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para producir alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, dioles y trioles. Los materiales se adhieren a un soporte y comprenden Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, y sus aleaciones y combinaciones. El catalizador de desoxigenación puede incluir estos solos o en combinación con uno o más Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, y sus combinaciones. En una forma de realización, el catalizador de desoxigenación incluye Pt, Ru, Cu, Re, Co, Fe, Ni, W o Mo. En aún otra forma de realización, el catalizador de desoxigenación incluye Fe o Re y al menos un metal de transición seleccionado de Ir, Ni, Pd, P, Rh, y Ru. En otra forma de realización, el catalizador incluye Fe, Re y al menos Cu o un metal de transición del Grupo VIII B. El soporte puede ser cualquiera de los soportes siguientes incluyendo: un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, titania, vanadia, ceria, óxido de zinc, cromia, nitruro de boro, heteropoliácidos, kieselguhr, hidroxiapatita, y sus mezclas

El catalizador de desoxigenación también puede ser un catalizador bifuncional. Por ejemplo, los soportes ácidos (por ejemplo, los soportes que tienen bajos puntos isoeléctricos) pueden catalizar reacciones de deshidratación de compuestos oxigenados, seguidas de reacciones de hidrogenación sobre sitios del catalizador metálico en presencia de H₂, nuevamente para conducir a átomos de carbono que no están unidos a átomos de oxígeno. La vía bifuncional de deshidratación/ hidrogenación consume H₂ y conduce a la posterior formación de diversos polioles, dioles, cetonas, aldehídos, alcoholes y éteres cíclicos, tales como furanos y piranos. Los ejemplos de catalizador incluyen soportes de zirconia tungstatada, titania, zirconia titania, zirconia sulfatada, alúmina ácida, sílice-alúmina, zeolitas y heteropoliácido. Los heteropoliácidos son una clase de ácidos de fase sólida ejemplificados por especies tales como H_{3+x}P_{12-x}Mo_{12-x}V_xO₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, y H₆P₂W₁₈O₆₂. Los heteropoliácidos son ácidos de fase sólida que tienen una estructura local bien definida, la más común de las cuales en la estructura Keggin basada en tungsteno.

La carga del primer elemento (es decir, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, sus aleaciones y combinaciones) está en el rango de 0,25 % en peso a 25 % en peso sobre carbono, con porcentajes en peso de 0,10 % e incrementos intermedios del 0,05 %, tales como 1,00 %, 1,10 %, 1,15 %, 2,00 %, 2,50 %, 5,00 %, 10,00 %, 12,50 %, 15,00 % y 20,00 %. La relación atómica preferida del segundo elemento (es decir, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl y sus combinaciones) está en el rango de 0,25:1 a 10:1, incluso cualquier relación intermedia, tal como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00 y 7,50:1. La combinación del catalizador y el soporte es de 0,25 % en peso a 10 % en peso del elemento primario.

Para producir oxigenatos, el hidrocarburo oxigenado se combina con agua para proveer una solución acuosa de producto de alimentación que tenga una concentración efectiva para causar la formación de los productos de reacción deseados. La relación agua-carbono sobre base molar de preferencia es de 0,5:1 a 100:1, incluso relaciones tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, 25:1, 50:1, 75:1, 100:1, y cualquier relación intermedia. La solución de producto de alimentación también se puede caracterizar como una solución que tenga al menos 1,0 por ciento en peso (% en peso) del total de la solución como hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede incluir uno o más hidrocarburos oxigenados, con el total de concentración de los hidrocarburos oxigenados en la solución de al menos un 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % o más en peso, incluso cualquier porcentaje intermedio, y según los hidrocarburos oxigenados usados. En una forma de realización, la solución de producto de alimentación incluye al menos un 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % o 60 % de un azúcar, tal como glucosa, fructosa, sacarosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como sorbitol, manitol, glicerol o xilitol, en peso. Las relaciones agua-carbono y los porcentajes fuera de los rangos antes establecidos también están incluidas. De preferencia, el balance de la solución de producto de alimentación es agua. En algunas formas de realización, la solución de producto de alimentación consiste esencialmente de agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y opcionalmente, uno o más de los modificadores de producto de alimentación descritos en la presente, tales como álcalis o hidróxidos de álcalis, o sales o ácidos alcalinotérricos. La solución de producto de alimentación también puede incluir hidrocarburos oxigenados reciclados del sistema de reactor. La solución de producto de alimentación también puede contener cantidades despreciables de hidrógeno. En las formas de realización preferidas, no se añade hidrógeno a la solución de producto de alimentación.

La solución de producto de alimentación se hace reaccionar con hidrógeno en presencia del catalizador de desoxigenación en condiciones de temperatura y presión de desoxigenación, y velocidad espacial de peso por hora, efectivos para producir los oxigenatos deseados. Los oxigenatos específicos producidos dependerán de diversos factores, incluso la solución de producto de alimentación, la temperatura de reacción, la presión de reacción, la concentración de agua, la concentración de hidrógeno, la reactividad del catalizador, y la velocidad de flujo de la solución de producto de alimentación cuando afecte a la velocidad espacial (masa/volumen de reactivo por unidad

de catalizador por unidad de tiempo), la velocidad espacial por hora de gas (GHSV), y la velocidad espacial de peso por hora (WHSV). Por ejemplo, un incremento de la velocidad de flujo, y por lo tanto una reducción de la exposición del producto de alimentación a los catalizadores en el tiempo, limitará el grado de las reacciones que pueden ocurrir, y así causar mayor rendimiento de dioles y trioles de mayor nivel, con reducción de rendimientos de cetona y alcohol.

La temperatura de desoxigenación y presión de preferencia se selecciona para mantener al menos una porción del producto de alimentación en la fase líquida en la entrada del reactor. Sin embargo, se reconoce que las condiciones de temperatura y presión también se pueden seleccionar para una producción más favorable de los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción se debe conducir en condiciones de proceso en donde la termodinámica de la reacción propuesta es favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción del producto de alimentación en la fase líquida probablemente varíe con la temperatura de reacción. A medida que aumentan las temperaturas, generalmente se requieren mayores presiones para mantener el producto de alimentación en la fase líquida, si se desea. Las presiones superiores a las requeridas para mantener el producto de alimentación en la fase líquida (es decir, fase de vapor) también son condiciones operativas adecuadas.

En las reacciones en fase de líquido condensado, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase de líquido condensado en la entrada del reactor. Para las reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 80 °C a 300 °C, y la presión de reacción de aproximadamente 500.000 Pa a 9.000.000 Pa (72 psig a 1300 psig). En una forma de realización, la temperatura de reacción es de entre 120 °C y 300 °C, o entre 200 °C y 280 °C, o entre 220 °C y 260 °C, y la presión de reacción de preferencia es de entre 500.000 Pa y 8.300.000 Pa (72 y 1200 psig), o entre 1.000.000 Pa y 8.300.000 Pa (145 y 1200 psig), o entre 1.400.000 Pa y 5.000.000 Pa (200 y 725 psig), o entre 2.500.000 Pa y 4.800.000 Pa (365 y 700 psig), o entre 4.100.000 Pa y 4.500.000 Pa (600 y 650 psig).

Para las reacciones en fase de vapor, la reacción se debe llevar a cabo a una temperatura en la cual la presión de vapor del hidrocarburo oxigenado es al menos 10.000 Pa (0,1 atm) (y de preferencia bastante superior), y la termodinámica de la reacción es favorable. Esta temperatura varía según el compuesto hidrocarburo oxigenado específico usado, pero generalmente está en el rango de 100 °C a 600 °C para reacciones en fase de vapor. De preferencia, la temperatura de reacción es de entre 120 °C y 300 °C, o entre 200 °C y 280 °C, o entre 220 °C y 260 °C.

En otra forma de realización, la temperatura de desoxigenación es de entre 100 °C y 400 °C, o entre 120 °C y 300 °C, o entre 200 °C y 280 °C, y la presión de reacción es de preferencia entre 500.000 Pa y 9.000.000 Pa (72 y 1300 psig), o entre 500.000 Pa y 8.300.000 Pa (72 y 1200 psig), o entre 1.400.000 Pa y 5.000.000 Pa (200 y 725 psig), o entre 2.500.000 Pa y 4.800.000 Pa (365 y 700 psig).

Un método en fase de líquido condensado también se puede llevar a cabo mediante el uso de un modificador que incrementa la actividad y/o la estabilidad del sistema catalizador. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado reaccionen a un pH adecuado de 1,0 a 10,0, incluso valores de pH con incrementos de 0,1 y 0,05, y con mayor preferencia a un pH de 4,0 a 10,0. Generalmente, el modificador se añade a la solución de alimentación en una cantidad que varía de 0,1 % al 10 % en peso, comparado con el peso total del sistema catalizador usado, si bien las cantidades fuera de este rango se incluyen en la presente invención.

En general, la reacción se debe conducir en condiciones en las cuales el tiempo de residencia de la solución de producto de alimentación sobre el catalizador es adecuado para generar los productos deseados. Por ejemplo, la WHSV para la reacción puede ser de al menos aproximadamente 0,1 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador por hora, y con mayor preferencia la WHSV es de 0,1 a 40,0 g/g h, incluso una WHSV de 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9, 5,0, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/g h.

El hidrógeno usado en la reacción de desoxigenación de preferencia es H₂ generado *in situ*, pero también puede ser H₂ externo o reciclado. Cuando está presente, la cantidad de H₂ externo de preferencia se provee en cantidad escasa. Con máxima preferencia, la cantidad de H₂ externo se provee en cantidades que proporcionan menos de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en todos los hidrocarburos oxigenados de la corriente del producto de alimentación antes de entrar en contacto con el catalizador de desoxigenación. Por ejemplo, la relación molar entre el H₂ externo y el total de hidrocarburos oxigenados hidrosolubles en la solución de producto de alimentación de preferencia se selecciona para proveer no más de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado. La relación molar de los hidrocarburos oxigenados en el producto de alimentación respecto del H₂ externo introducido en el producto de alimentación también de preferencia no es superior a 1:1, o con mayor preferencia de hasta 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 o mayo (incluso 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 y 19:1). La cantidad (moles) de H₂ externo introducido en el producto de alimentación es de entre 0 - 100 %, 0 - 95 %, 0 - 90 %, 0 - 85 %, 0 - 80 %, 0 - 75 %, 0 - 70 %, 0 - 65 %, 0 - 60 %, 0 - 55 %, 0 - 50 %, 0 - 45 %, 0 - 40 %, 0 - 35 %, 0 - 30 %, 0 - 25 %, 0 - 20 %, 0 - 15 %, 0 - 10 %, 0 - 5 %, 0 - 2 %, o 0 - 1 % de la cantidad total de moles del(os) hidrocarburo(s) oxigenado(s) en el producto de alimentación, incluso todos los intervalos intermedios.

5 Cuando la solución de producto de alimentación, o cualquiera de sus porciones se hace reaccionar con hidrógeno APR y H₂ externo, la relación molar de hidrógeno APR respecto de H₂ externo es de al menos 1:20; 1:15, 1:10, 1:5; 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, y relaciones entre (incluso 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 y 19:1, y viceversa). De preferencia, el hidrocarburo oxigenado se hace reaccionar con H₂ en presencia de una cantidad insignificativamente efectiva de H₂ externo.

10 La cantidad de H₂ externo (o complemento de H₂) añadido se puede calcular al considerar la concentración de los hidrocarburos oxigenados en la solución de producto de alimentación. De preferencia, la cantidad de H₂ externo añadido debería proporcionar una relación molar de átomos de oxígeno en los hidrocarburos oxigenados respecto de los moles de átomos de hidrógeno (es decir, 2 átomos de oxígeno por molécula de H₂ gas) inferior o igual a 1,0. Por ejemplo, cuando el producto de alimentación es una solución acuosa que consiste en glicerol (3 átomos de oxígeno), la cantidad de complemento de H₂ añadido al producto de alimentación de preferencia no es de más de 1,5 moles de H₂ por mol de glicerol (C₃H₈O₃), y de preferencia no más de 1,25, 1,0, 0,75, 0,50 o 0,25. En general, la cantidad de complemento de H₂ añadido es inferior a 0,75 veces, y con mayor preferencia no más de 0,67, 0,50, 0,33, 0,30, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05, 0,01 veces la cantidad total de total H₂ (H₂ APR y H₂ externo) que provea una relación atómica 1:1 de oxígeno respecto de los átomos de hidrógeno.

20 La cantidad de H₂ APR dentro de un reactor se puede identificar o detectar por cualquier método adecuado. El H₂ APR se puede determinar sobre la base de la composición de la corriente de producto como función de la composición de la corriente del producto de alimentación, la(s) composición(es) del catalizador y las condiciones de reacción, con independencia del mecanismo de reacción real que tiene lugar dentro de la corriente del producto de alimentación. La cantidad de H₂ APR se puede calcular sobre la base del catalizador, las condiciones de reacción (por ejemplo, velocidad del flujo, temperatura, presión, etc.) y el contenido del producto de alimentación y los productos de reacción. Por ejemplo, el producto de alimentación se puede poner en contacto con el catalizador APR (por ejemplo, platino) para generar H₂ APR *in situ* y una primera corriente de producto de reacción en ausencia de un catalizador de desoxigenación. La El producto de alimentación también se puede poner en contacto con el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación para producir una segunda corriente de producto de reacción. Al comparar la composición de la primera corriente de producto de reacción y la segunda corriente de producto de reacción en condiciones comparables de reacción, se puede identificar la presencia de H₂ APR y calcular la cantidad de H₂ APR producida. Por ejemplo, un incremento de la cantidad de compuestos oxigenados con mayores grados de hidrogenación en el producto de reacción comparado con los componentes del producto de alimentación puede indicar la presencia de H₂ APR.

35 Producción *in situ* de hidrógeno.

40 Una ventaja de la presente invención consiste en que permite la producción y el uso de H₂ generado *in situ*. El H₂ APR es producido a partir del producto de alimentación en condiciones de reformado de fase acuosa mediante el uso de un catalizador reformador de fase acuosa (catalizador APR). El catalizador APR de preferencia es un catalizador heterogéneo capaz de catalizar la reacción de agua e hidrocarburos oxigenados para formar H₂ en las condiciones descritas más adelante. En una forma de realización, el catalizador APR incluye un soporte y al menos un metal del Grupo VIII B, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, sus aleaciones y combinaciones. El catalizador APR también puede incluir al menos un material adicional de los metales del Grupo VIII B, Grupo VII B, Grupo VI B, Grupo VB, Grupo IV B, Grupo II B, Grupo IB, Grupo IVA o Grupo VA, tales como Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, sus aleaciones y combinaciones. El metal preferido del Grupo VII B incluye Re, Mn, o sus combinaciones. El metal preferido del Grupo VI B incluye Cr, Mo, W, o una de sus combinaciones. Los metales preferidos del Grupo VIII B incluyen Pt, Rh, Ru, Pd, Ni, o sus combinaciones. Los soportes pueden incluir cualquiera de los soportes de catalizador descritos más adelante, según la actividad deseada del sistema catalizador.

50 El catalizador APR y el catalizador de desoxigenación pueden incluir Pt aleado o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones. El catalizador APR y el catalizador de desoxigenación también pueden incluir Ru aleado o mezclado con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, sus aleaciones y combinaciones. El catalizador APR también puede incluir Ni aleado o mezclado con Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, sus aleaciones y combinaciones.

55 La carga preferida del metal primario del Grupo VIII B está en el rango de 0,25 % en peso a 25 % en peso sobre carbono, con porcentajes en peso de 0,10 % y 0,05 % de incrementos intermedios, tales como 1,00 %, 1,10 %, 1,15 %, 2,00 %, 2,50 %, 5,00 %, 10,00 %, 12,50 %, 15,00 % y 20,00 %. La relación atómica preferida del segundo material está en el rango de 0,25:10,25-a-1 a 10-a-1, incluso las relaciones intermedias, tales como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, y 7,50-a-1.

60 Una composición catalizadora preferida también se obtiene por la adición de óxidos del Grupo III B, y óxidos asociados de tierras raras. En tal caso, los componentes preferidos deberían ser óxidos de lantano o cerio. La relación atómica preferida de los compuestos del Grupo III B respecto del metal primario del Grupo VIII B está en el rango de 0,25-a-1 a 10-a-1, incluso relaciones intermedias, tales como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, y 7,50-a-1.

65

Otra composición de catalizador preferida es una que contiene platino y renio. La relación atómica preferida de Pt a Re está en el rango de 0,25-a-1 a 10-a-1, incluso las relaciones intermedias, tales como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, y 7,00-a-1. La carga preferida de Pt está en el rango de 0,25 % en peso a 5,0 % en peso, con porcentajes en peso de 0,10% y 0,05% intermedios, tales como 0,35 %, 0,45 %, 0,75 %, 1,10 %, 1,15 %, 2,00 %, 2,50 %, 3,0 %, y 4,0 %.

De preferencia, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación están en la misma formulación atómica. Los catalizadores también pueden estar en diferentes formulaciones. En tal caso, la relación atómica preferida del catalizador APR respecto del catalizador de desoxigenación está en el rango de 5:1 a 1:5, tales como, sin limitación, 4,5:1, 4,0:1, 3,5:1, 3,0:1, 2,5:1, 2,0:1, 1,5:1, 1:1, 1:1,5, 1:2,0, 1:2,5, 1:3,0, 1:3,5, 1:4,0, 1:4,5, y cualquier cantidad intermedia.

De modo similar a las reacciones de desoxigenación, las condiciones de temperatura y presión de preferencia se seleccionan para mantener al menos una porción del producto de alimentación en fase líquida en la entrada del reactor. Las condiciones de temperatura y presión de reformación también se pueden seleccionar para producir de modo más favorable los productos deseados en fase de vapor. En general, la reacción APR debería ser conducida a una temperatura en la cual la termodinámica es favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción del producto de alimentación en fase líquida variará con la temperatura de reacción. A medida que aumenta la temperatura, por lo general se requieren mayores presiones para mantener el producto de alimentación en la fase líquida. Cualquier presión por encima de la requerida para mantener el producto de alimentación en la fase líquida (es decir, fase de vapor) también es una presión operativa adecuada. Para las reacciones de fase de vapor, la reacción debe ser conducida a una temperatura de reformado en la cual la presión de vapor del compuesto de hidrocarburo oxigenado es al menos 10.000 Pa (y de preferencia bastante superior), y la termodinámica de la reacción es favorable. La temperatura variará según el compuesto hidrocarburo oxigenado específico usado, pero generalmente está en el rango de 100 °C a 450 °C, o de 100 °C a 300 °C, para reacciones que tienen lugar en la fase de vapor. Para las reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede ser de 80 °C a 400 °C, y la presión de reacción de 500.000 Pa a 9.000.000 Pa (72 psig a 1300 psig).

En una realización, la temperatura de reacción es de entre 100 °C y 400 °C, o entre 120 °C y 300 °C, o entre 200 °C y 280 °C, o entre 150 °C y 270 °C. La presión de reacción de preferencia es de entre 500.000 Pa y 9.000.000 Pa (72 y 1300 psig), o entre 500.000 Pa y 8.300.000 Pa (72 y 1200 psig), o entre 1.000.000 Pa y 8.300.000 Pa (145 y 1200 psig), o entre 1.400.000 Pa y 5.000.000 Pa (200 y 725 psig), o entre 2.500.000 Pa y 4.800.000 Pa (365 y 700 psig), o entre 4.100.000 Pa y 4.500.000 Pa (600 y 650 psig).

También se puede realizar un método de fase de líquido condensado mediante el uso de un modificador que incrementa la actividad y/o estabilidad del sistema catalizador APR. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado reaccionen a un pH adecuado de 1,0 a 10,0, o a un pH de 4,0 a 10,0, incluyendo incrementos de valor de pH de 0,1 y 0,05 intermedios. Generalmente, el modificador se añade a la solución de producto de alimentación en una cantidad que varía del 0,1 % al 10 % en peso, comparado con el peso total del sistema catalizador usado, si bien las cantidades fuera de este rango se incluyen en la presente invención.

Las sales alcalinas o alcalinotérricas también se pueden añadir a la solución de producto de alimentación a fin de optimizar la proporción de hidrógeno en los productos de reacción. Los ejemplos de sales hidrosolubles adecuadas incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en un hidróxido, carbonato, nitrato, o sal de cloruro de metal alcalino o alcalinotérrico. Por ejemplo, el agregado de sales alcalinas (básicas) para proveer un pH de pH 4,0 a pH 10,0 puede mejorar la selectividad de hidrógeno para las reacciones de reformado.

La adición de compuestos ácidos también puede proveer mayor selectividad a los productos de reacción deseados en las reacciones de hidrogenación descritas más adelante. Se prefiere que el ácido hidrosoluble sea seleccionado del grupo que consiste en sales de nitrato, fosfato, sulfato, cloruro, y sus mezclas. Si se usa un modificador ácido, se prefiere que esté presente en una cantidad suficiente para reducir el pH de la corriente de alimentación acuosa hasta un valor de entre pH 1,0 y pH 4,0. La reducción del pH de una corriente de alimentación de esta manera puede incrementar la proporción de oxigenatos en los productos de reacción finales.

En general, la reacción se debe conducir en condiciones en las cuales el tiempo de residencia de la solución de producto de alimentación sobre el catalizador APR es adecuado para generar una cantidad de hidrógeno APR suficiente para reaccionar con una segunda porción de la solución de producto de alimentación sobre el catalizador de desoxigenación para proveer los oxigenatos deseados. Por ejemplo, la WHSV para la reacción puede ser de al menos 0,1 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR, y de preferencia entre 1,0 a 40,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR, y con mayor preferencia entre 0,5 a 8,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR. En términos de producción a mayor escala, después del inicio se debería controlar el proceso del sistema APR de reactor de manera tal que las reacciones transcurran en equilibrio de estado estable.

Etapa de condensación.

Los oxigenatos producidos luego son convertidos en compuestos C_{4+} por condensación. Sin estar limitado por teorías específicas, se cree que las reacciones de condensación ácidas generalmente consisten en un conjunto de etapas que incluyen: (a) la deshidratación de oxigenatos a olefinas; (b) la oligomerización de las olefinas; (c) las reacciones de craqueo; (d) la ciclación de las olefinas más grandes para formar compuestos aromáticos; (e) la isomerización de parafina; y (f) las reacciones de transferencia de hidrógeno para formar parafinas. Se cree que las reacciones de condensación básicas generalmente consisten en un conjunto de etapas que incluyen: (1) la condensación de aldol para formar una β -hidroxiketona o un β -hidroxialdehído; (2) la deshidratación de la β -hidroxiketona o el β -hidroxialdehído para formar una enona conjugada; (3) la hidrogenación de la enona conjugada para formar una cetona o aldehído, que puede participar en otras reacciones de condensación o conversión en un alcohol o hidrocarburo; y (4) la hidrogenación de carbonilos a alcoholes, o viceversa. Se cree que las reacciones de condensación ácido-base generalmente incluyen cualquiera de las etapas de reacciones ácidas y/o básicas anteriores.

La producción de los compuestos C_{4+} tiene lugar por condensación de los oxigenatos en presencia de un catalizador de condensación. El catalizador de condensación es un catalizador capaz de formar compuestos de cadena más larga al ligar dos especies que contienen oxígeno a través de un nuevo enlace carbono-carbono, y convertir el compuesto obtenido en un hidrocarburo, alcohol o cetona, tal como un catalizador ácido, un catalizador básico o un catalizador multifuncional que tiene tanto funcionalidad ácida como básica. El catalizador de condensación comprende una zeolita. El catalizador de condensación puede incluir lo anterior de forma independiente o en combinación con un modificador, tal como Ce, La, Y, Sc, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, y sus combinaciones. El catalizador de condensación también puede incluir un metal, tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de estos, para proporcionar funcionalidad de metal.

El catalizador de condensación puede tener soporte propio (es decir, el catalizador no necesita otro material que le sirva como soporte), o puede requerir otro soporte diferente adecuado para suspender el catalizador en la corriente de reactivo. El sistema catalizador puede incluir un aglutinante para asistir a la formación del catalizador en una forma de catalizador deseable. Los procesos de formación aplicables incluyen extrusión, pelletización, goteo de aceite u otros procesos conocidos.

Catalizadores ácidos.

La reacción de condensación ácida se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores ácidos. Los catalizadores ácidos incluyen aluminosilicatos (zeolitas). En una realización, el catalizador también puede incluir un modificador, tal como Ce, Y, Sc, La, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, y sus combinaciones. El catalizador también se puede modificar por la adición de un metal, tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de estos, a fin de proveer funcionalidad de metal, y/o sulfuros y óxido de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, y sus combinaciones. También se halló que el galio puede ser particularmente útil como promotor del presente proceso. El catalizador ácido puede tener soporte propio o adherirse a cualquiera de los soportes descritos más adelante, incluyendo soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, zirconia, titanía, vanadia, ceria, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, aleaciones y sus mezclas.

También se pueden intercambiar Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, y lantánidos en las zeolitas a fin de proveer un catalizador de zeolita con actividad. El término "zeolita" tal como se usa en la presente se refiere no sólo a aluminosilicato microporoso cristalino sino también a las estructuras de aluminosilicato microporoso cristalino que contienen metal, tales como galoaluminosilicatos y galosilicatos. La funcionalidad de metal puede ser provista por metales tales como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de estos.

Los ejemplos de catalizadores de zeolita adecuados incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. La zeolita ZSM-5, y su preparación convencional se describe en las patentes de los Estados Unidos N.º 3.702.886; Re. 29.948 (ZSM-5 altamente silíceo); 4.100.262 y 4.139.600. La zeolita ZSM-11, y su preparación convencional, están descritas en la patente de los Estados Unidos N.º 3.709.979. La zeolita ZSM-12, y su preparación convencional, está descrita en la patente de los Estados Unidos N.º 3.832.449. La zeolita ZSM-23, y su preparación convencional, está descrita en la patente de los Estados Unidos N.º 4.076.842. La zeolita ZSM-35, y su preparación convencional, está descrita en la patente de los Estados Unidos N.º 4.016.245. Otra preparación de ZSM-35 está descrita en la patente de los Estados Unidos N.º 4.107.195. ZSM-48, y su preparación convencional, se enseña en la patente de los Estados Unidos N.º 4.375.573. Otros ejemplos de catalizadores de zeolita se describen en la patente de los Estados Unidos N.º 5.019.663 y la patente de los Estados Unidos N.º 7.022.888.

Tal como se describe en la patente de los Estados Unidos N.º 7.022.888, el catalizador ácido puede ser un catalizador bifuncional de pentasilzeolita que incluye al menos un elemento metálico del grupo de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de estos, o un

modificador del grupo de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Au, Ag, Y, Sc, Ni, P, Ta, lantánidos, y sus combinaciones. La zeolita de preferencia tiene fuertes sitios ácido y de deshidrogenación, y se puede usar con corrientes de reactivo que contienen un hidrocarburo oxigenado a una temperatura inferior a 500°C. La pentasilzeolita bifuncional puede tener una estructura cristalina de tipo ZSM-5, ZSM-8 o ZSM-11 que consiste en una gran cantidad de anillos de oxígeno de 5 miembros, es decir, anillos pentasil. La zeolita con estructura de tipo ZSM-5 es un catalizador de particular preferencia. El catalizador bifuncional de pentasilzeolita es de preferencia una zeolita de tipo ZSM-5 modificada por Ga y/o In tal como H-ZSM-5 impregnada por Ga y/o In, H-ZSM-5 con intercambio de Ga y/o In, un H-galosilicato de una estructura de tipo ZSM-5 y H-galoaluminosilicato de una estructura de tipo ZSM-5. La pentasilzeolita bifuncional de tipo ZSM-5 puede contener aluminio y/o galio tetraédrico presente en el marco o red de zeolita y galio o indio octaédricos. Los sitios octaédricos preferiblemente no están presentes en el marco de zeolita pero están presentes en los canales de zeolita en estrecha cercanía de los sitios ácidos protónicos zeolíticos, los cuales se atribuyen a la presencia de aluminio y galio tetraédrico en la zeolita. Se cree que el Al y/o Ga tetraédrico o marco es responsable de la función ácida de la zeolita y se cree que el Ga y/o In octaédrico o no marco es responsable de la función de deshidrogenación de la zeolita.

En una realización, el catalizador de condensación puede ser un H-galoaluminosilicato de pentasilzeolita bifuncional de tipo ZSM-5 que tiene una relación molar de Si/Al y Si/Ga de marco (tetraédrico) de aproximadamente 10-100 y 15-150, respectivamente, y Ga no marco (octaédrico) del 0,5-5,0 % en peso. Cuando estas H-galoaluminosilicato pentasilzeolitas se usan como catalizador de condensación, la densidad de los sitios ácidos fuertes se puede controlar mediante la relación molar de Al/Si marco: cuanto mayor es la relación Al/Si, mayor es la densidad de los sitios ácidos fuertes. Las especies de óxido de galio no marco altamente dispersadas se pueden obtener por la desgaliación de la zeolita en el pretratamiento con H₂ y vapor. Se prefiere la zeolita que contiene sitios ácidos fuertes con alta densidad y también especies de óxido de galio no marco altamente dispersos en estrecha cercanía con el sitio ácido de la zeolita. El catalizador opcionalmente puede contener cualquier aglutinante tal como alúmina, sílice o material de arcilla. El catalizador se puede usar en la forma de pellets, extruidos y partículas de diferentes tamaños y formas.

Los catalizadores ácidos pueden incluir una o más estructuras de zeolita que comprenden estructuras tipo jaula de sílice-alúmina. Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos con estructuras de poro bien definidas. Las zeolitas contienen sitios activos, usualmente sitios ácidos, los cuales se pueden generar en el marco de la zeolita. La concentración y la fuerza de los sitios activos se pueden ajustar para las aplicaciones particulares. Los ejemplos de zeolitas adecuadas para condensar alcoholes y alcanos secundarios pueden comprender aluminosilicatos opcionalmente modificados con cationes, tales como Ga, In, Zn, Mo, y mezclas de dichos cationes, tal como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos N.º 3.702.886. Tal como se reconoce en la técnica, la estructura de la zeolita o zeolitas en particular se puede alterar a fin de proveer diferentes cantidades de diversas especies de hidrocarburo en la mezcla de producto. Según la estructura del catalizador de zeolita, la mezcla de producto puede contener diversas cantidades de hidrocarburos aromáticos y cíclicos.

Catalizadores básicos.

El catalizador básico incluye una zeolita y puede incluir otros soportes microporosos que contienen compuestos del Grupo IA, tales como Li, Na, K, Cs y Rb. De preferencia, el material del Grupo IA está presente en una cantidad superior a la requerida para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Estos materiales se pueden usar en cualquier combinación, y también en combinación con alúmina o sílice. También se puede proveer una función metal por la adición de metales del Grupo VIII B, o Cu, Ga, In, Zn o Sn.

Catalizadores ácido-base.

La reacción de condensación ácido-base se lleva a cabo mediante el uso de un catalizador multifuncional que tiene funcionalidad tanto ácido como base.

El catalizador de condensación incluye una zeolita y puede incluir otros soportes microporosos que contienen compuestos de Grupo IA, tales como Li, Na, K, Cs y Rb. De preferencia, el material de Grupo IA está presente en una cantidad inferior a la requerida para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. También se puede proveer una función metal por la adición de metales de grupo VIII B, o Cu, Ga, In, Zn o Sn.

Reacciones de condensación.

Los compuestos C₄₊ específicos producidos dependerán de diversos factores, incluyendo, sin limitación, el tipo de oxigenatos en la corriente de reactivo, la temperatura de condensación, la presión de condensación, la reactividad del catalizador, y la velocidad de flujo de la corriente de reactivo en cuanto afecta a la velocidad espacial, GHSV y WHSV. De preferencia, la corriente de reactivo se pone en contacto con el catalizador de condensación a una WHSV adecuada para producir los productos de hidrocarburo deseados. La WHSV de preferencia es de al menos 0,1 gramos de oxigenato en la corriente de reactivo por hora, con mayor preferencia la WHSV es de entre 0,1 a 40,0 g/g h, incluso una WHSV de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35 g/g h, e incrementos intermedios.

En general, la reacción de condensación se debe llevar a cabo a una temperatura a la cual la termodinámica de la reacción propuesta es favorable. Para las reacciones de fase de líquido condensado, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener al menos una porción de los reactivos la fase de líquido condensado en la entrada del reactor. Para las reacciones en fase de vapor, la reacción se debe llevar a cabo a una temperatura en la cual la presión de vapor de los oxigenatos es al menos 10.000 Pa (0,1 atm) (y de preferencia bastante superior), y la termodinámica de la reacción es favorable. La temperatura de condensación variará según el oxigenato específico usado, pero generalmente está en el rango de 80 °C a 500 °C para las reacciones que tienen lugar en la fase vapor, y con mayor preferencia de 125 °C a 450 °C. Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de condensación puede ser de 80 °C a 500 °C, y la presión de condensación de 0 Pa a 8.300.000 Pa (0 psig a 1200 psig). De preferencia, la temperatura de condensación es de entre 125 °C y 300 °C, o entre 125 °C y 250 °C, o entre 250 °C y 425 °C. La presión de reacción es de preferencia al menos 10.000 Pa (0,1 atm), o entre 0 y 8.300.000 Pa (0 y 1200 psig), o entre 0 Pa y 6.900.000 Pa (0 y 1000 psig), o entre 0 Pa y 4.800.000 Pa (0 y 700 psig). Al variar los factores anteriores, así como otros, generalmente se obtendrá una modificación de la composición específica y los rendimientos de los compuestos C₄₊. Por ejemplo, al variar la temperatura y/o la presión del sistema de reactor, o las formulaciones particulares de catalizador, se puede obtener la producción de alcoholes y/o cetonas C₄₊ en lugar de hidrocarburos C₄₊. El producto de hidrocarburos C₄₊ también puede contener diversas olefinas, y alcanos de varios tamaños (generalmente alcanos ramificados). Según el catalizador de condensación usado, el producto de hidrocarburo también puede incluir compuestos de hidrocarburos aromáticos y cíclicos. El producto de hidrocarburo C₄₊ también puede contener niveles indeseablemente elevados de olefinas, lo cual puede conducir a coqueo o depósitos en los motores de combustión, u otros productos de hidrocarburo no deseados. En tal caso, las moléculas de hidrocarburo producidas opcionalmente se pueden hidrogenar para reducir las cetonas a alcoholes e hidrocarburos, mientras que los alcoholes e hidrocarburos insaturados se pueden reducir a alcanos, por lo que se forma un producto de hidrocarburo más deseable que tenga niveles bajos de olefinas, aromáticos o alcoholes.

La etapa de terminación generalmente será una reacción de hidrogenación que extrae el resto de grupo carbonilo o grupo hidroxilo. En tal caso, se puede usar cualquiera de los catalizadores de hidrogenación descritos con anterioridad. Dichos catalizadores pueden incluir cualquiera o más de los siguientes metales, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, sus aleaciones y combinaciones, solos o con promotores tales como Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Bi, y sus aleaciones, que se pueden usar en diversas cargas que varían de 0,01 a un 20 % en peso sobre un soporte tal como se describió con anterioridad.

En general, la etapa de terminación se lleva a cabo con temperaturas de terminación de entre 80 °C a 250 °C, y a presiones de terminación en el rango de 690.000 Pa a 14.000.000 Pa (100 psig a 2000 psig). La etapa de terminación se puede conducir en la fase vapor o la fase líquida, y puede usar H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado, o sus combinaciones, según sea necesario.

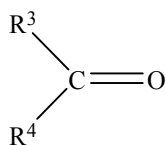
Otros factores, tales como la concentración de agua u oxigenatos no deseados, también pueden afectar la composición y los rendimientos de los compuestos C₄₊, así como la actividad y la estabilidad del catalizador de condensación. En tal caso, el proceso puede incluir una etapa para eliminar el agua que extrae una porción del agua antes de la condensación, o una unidad de separación para la extracción de los oxigenatos no deseados. Por ejemplo, se puede instalar una unidad separadora, tal como un separador de fases, extractor, purificador o columna de destilación, antes de la etapa de condensación, a fin de extraer una porción de agua de la corriente de reactivo que contiene los oxigenatos. También se puede instalar una unidad de separación para extraer oxigenatos específicos a fin de permitir la producción de una corriente de producto deseado que contiene hidrocarburos dentro de un rango particular de carbonos, o para el uso como productos finales o en otros sistemas o procesos.

Compuestos C₄₊.

La puesta en práctica de la presente invención da por resultado la producción de alcanos C₄₊, alquenos C₄₊, cicloalcanos C₅₊, cicloalquenos C₅₊, arilos, arilos fusionados, alcoholes C₄₊, cetonas C₄₊, y sus mezclas. Los alcanos C₄₊ y alquenos C₄₊ tienen de 4 a 30 átomos de carbono (alcanos C₄₋₃₀ y alquenos C₄₋₃₀) y pueden ser alcanos o alquenos de cadena ramificada o lineal. Los alcanos C₄₊ y alquenos C₄₊ también pueden incluir fracciones de alcanos y alquenos C₄₋₉, C₇₋₁₄, C₁₂₋₂₄, respectivamente, con la fracción C₄₋₉ dirigida a gasolina, la fracción C₇₋₁₄ dirigida a combustibles para aviones, y la fracción C₁₂₋₂₄ dirigida a combustible diésel y otras aplicaciones industriales. Los ejemplos de diversos alcanos C₄₊ y alquenos C₄₊ incluyen, sin limitación, butano, pentano, penteno, 2-metilbutano, hexano, hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, hepteno, octano, octeno, 2,2,4-trimetilpentano, 2,3-dimetil hexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, nonano, noneno, decano, deceno, undecano, undeceno, dodecano, dodeceno, tridecano, trideceno, tetradecano, tetradeceno, pentadecano, pentadeceno, hexadecano, hexadecano, heptildecano, heptildeceno, octildecano, octildeceno, nonildecano, nonildeceno, eicosano, eicoseno, uneicosano, uneicoseno, doeicosano, doeicoseno, trieicosano, trieicoseno, tetraeicosano, tetraeicoseno, y sus isómeros.

Los cicloalcanos C₅₊ y cicloalquenos C₅₊ tienen de 5 a 30 átomos de carbono y pueden ser no sustituidos, monosustituidos o multisustituidos. En el caso de compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo C₃₊ ramificado, un alquilo C₁₊ de cadena lineal, un alquileo C₃₊ ramificado, un alquileo C₁₊ de cadena lineal, un alquileo C₂₊ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. En una forma de

- realización, al menos uno de los grupos sustituidos incluye un alquilo C₃₋₁₂ ramificado, un alquilo C₁₋₁₂ de cadena lineal, un alquileo C₃₋₁₂ ramificado, un alquileo C₁₋₁₂ de cadena lineal, un alquileo C₂₋₁₂ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. En aún otra forma de realización, al menos uno de los grupos sustituidos incluye un alquilo C₃₋₄ ramificado, un alquilo C₁₋₄ de cadena lineal, un alquileo C₃₋₄ ramificado, un alquileo C₁₋₄ de cadena lineal, un alquileo C₂₋₄ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. Los ejemplos de cicloalcanos C₅₊ y cicloalquenos C₅₊ deseables incluyen, sin limitación, ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano, ciclohexeno, metilciclopentano, metilciclopenteno, etilciclopentano, etilciclopenteno, etilciclohexano, etilciclohexeno, y sus isómeros.
- 10 Los arilos generalmente consisten en un hidrocarburo aromático en forma no sustituida (fenilo), monosustituida o multisustituida. En el caso de compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo C₃₊ ramificado, un alquilo C₁₊ de cadena lineal, un alquileo C₃₊ ramificado, un alquileo C₂₊ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. En una forma de realización, al menos uno de los grupos sustituidos incluyen un alquilo C₃₋₁₂ ramificado, un alquilo C₁₋₁₂ de cadena lineal, un alquileo C₃₋₁₂ ramificado, un alquileo C₂₋₁₂ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. En aún otra forma de realización, al menos uno de los grupos sustituido incluye un alquilo C₃₋₄ ramificado, un alquilo C₁₋₄ de cadena lineal, un alquileo C₃₋₄ ramificado, un alquileo C₂₋₄ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. Los ejemplos de diversos arilos incluyen, sin limitación, benceno, tolueno, xileno (dimetilbenceno), etilbenceno, para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, compuestos aromáticos C₉.
- 15 Los arilos fusionados generalmente consisten en hidrocarburos aromáticos bicíclicos y policíclicos, en forma no sustituida, monosustituida o multisustituida. En el caso de los compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo C₃₊ ramificado, un alquilo C₁₊ de cadena lineal, un alquileo C₃₊ ramificado, un alquileo C₂₊ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. En otra forma de realización, al menos uno de los grupos sustituidos incluye un alquilo C₃₋₄ ramificado, un alquilo C₁₋₄ de cadena lineal, un alquileo C₃₋₄ ramificado, un alquileo C₂₋₄ de cadena lineal, un fenilo o una de sus combinaciones. Los ejemplos de diversos arilos fusionados incluyen, sin limitación, naftaleno, antraceno, tetrahidronaftaleno, y decahidronaftaleno, indano, indeno, y sus isómeros.
- 20 Los alcoholes C₄₊ también pueden ser cíclicos, de cadena ramificada o lineal, y tener de 4 a 30 átomos de carbono. En general, los alcoholes C₄₊ pueden ser un compuesto de acuerdo con la fórmula R¹-OH, en donde R¹ es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C₄₊ ramificado, alquilo C₄₊ de cadena lineal, un alquileo C₄₊ ramificado, un alquileo C₄₊ de cadena lineal, un cicloalcano C₅₊ sustituido, un cicloalcano C₅₊ no sustituido, un cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo y sus combinaciones. Los ejemplos de alcoholes C₄₊ incluyen, sin limitación, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptildecanol, octildecanol, nonildecanol, eicosanol, uneicosanol, doeicosanol, trieicosanol, tetraeicosanol, y sus isómeros.
- 25 Las cetonas C₄₊ también pueden ser cíclicas, de cadena ramificada o lineal, y tener de 4 a 30 átomos de carbono. En general, la cetona C₄₊ puede ser un compuesto de acuerdo con la fórmula
- 30
- 35
- 40



- 45 en donde R³ y R⁴ son independientemente un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C₃₊ ramificado, un alquilo C₁₊ de cadena lineal, un alquileo C₃₊ ramificado, un alquileo C₂₊ de cadena lineal, un cicloalcano C₅₊ sustituido, un cicloalcano C₅₊ no sustituido, un cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo y una de sus combinaciones. Los ejemplos de cetonas C₄₊ deseables incluyen, sin limitación, butanona, pentanona, hexanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, tridecanona, tetradecanona, pentadecanona, hexadecanona, heptildecanona, octildecanona, nonildecanona, eicosanona, uneicosanona, doeicosanona, trieicosanona, tetraeicosanona, y sus isómeros.
- 50

- Las fracciones más livianas de los anteriores, principalmente C₄-C₉, se pueden separar para uso como gasolina. Las fracciones moderadas, tales como C₇-C₁₄, se pueden separar para combustible para aviones, mientras que las fracciones más pesadas, es decir, C₁₂-C₂₄, se pueden separar para uso como diésel. Las fracciones más pesadas se pueden usar como lubricantes o craquear para producir más fracciones de gasolina y/o diésel. Los compuestos C₄₊ también se pueden usar como compuestos químicos industriales, ya sea como intermediarios o un producto final. Por ejemplo, los arilos tolueno, xileno, etilbenceno, paraxileno, metaxileno, ortoxileno se pueden usar como intermediarios químicos para la producción de plásticos y otros productos. Mientras tanto, los compuestos aromáticos C₉ y arilos fusionados, tales como naftaleno, antraceno, tetrahidronaftaleno y decahidronaftaleno, se pueden usar como solventes en procesos industriales.
- 55
- 60

Soportes de catalizadores.

En diversas de las formas de realización anteriores, los sistemas de catalizadores incluyen un soporte adecuado para suspender el catalizador en la solución de producto de alimentación. El soporte debería ser uno que provea una plataforma estable para el catalizador y las condiciones de reacción elegidas. El soporte puede adoptar cualquier forma que es estable en las condiciones de reacción elegidas para actuar en los niveles deseados, y específicamente estable en soluciones acuosas de producto de alimentación. Dichos soportes incluyen, sin limitación, carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconia, titania, ceria, vanadia, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, hidroxiapatita, óxido de zinc, cromia, y sus mezclas. También se pueden usar soportes nanoporosos tales como zeolitas, nanotubos de carbono, o carbono fullereno.

Un soporte de catalizador particularmente preferido es carbono, especialmente soportes de carbono que tienen áreas superficiales relativamente elevadas (mayores de 100 metros cuadrados por gramo). Dichos carbonos incluyen carbono activado (granulado, en polvo o en pellet), telas, fieltros de carbono activado, nanotubos o nanocuernos de carbono, carbono fullereno, paneles de carbono de gran superficie, espumas de carbono (espumas reticuladas de carbono), y bloques de carbono. El carbono se puede producir por activación química o con vapor de turba, madera, lignito, carbón, cáscaras de coco, carozos de aceitunas, y carbono basado en aceite. Otro soporte preferido es carbono granulado activado producido de cocos. En una forma de realización, el sistema catalizador de APR y desoxigenación consiste en Pt sobre carbono, en donde el Pt también está aleado o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones.

Otro soporte de catalizador preferido es zirconia. La zirconia se puede producir por precipitación de hidróxido de circonio a partir de sales de circonio, por procesamiento sol-gel, o por cualquier otro método. Preferiblemente, la zirconia está presente en una forma cristalina obtenida por calcinación del material precursor a temperaturas superiores a 400 °C y puede incluir fases cristalinas tanto tetragonales como monoclinicas. Un agente modificador se puede añadir para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la zirconia. Tales agentes modificadores incluyen, sin limitación, sulfato, tungstenato, fosfato, titania, sílice, y óxidos de metales del Grupo IIIB, especialmente Ce, La, o Y. En una forma de realización, el catalizador APR y de desoxigenación consiste en Pt sobre una zirconia modificada con sílice principalmente en fase tetragonal, en donde el Pt también está aleado o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones.

Aún otro soporte de catalizador preferido es titania. La titania se puede producir por precipitación de sales de titanio, por procesamiento sol-gel, o cualquier otro método. La titania preferiblemente está presente en una forma cristalina y puede incluir fases cristalinas tanto anatasa como rutilo. Se puede añadir un agente modificador para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la titania. Dichos agentes modificadores incluyen, sin limitación, sulfato, sílice, y óxidos de metales del Grupo IIIB, especialmente Ce, La, o Y. En una forma de realización, el sistema catalizador formador de APR y oxigenato consiste en Ru sobre una titania principalmente en fase de rutilo, en donde el Ru también está aleado o mezclado con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Re, Rh, Pt, sus aleaciones y combinaciones.

Otro soporte de catalizador preferido es sílice. La sílice se puede combinar opcionalmente con alúmina para formar un material de sílice-alúmina. En una forma de realización, el sistema catalizador APR es Pt sobre sílice-alúmina o sílice, en donde el Pt también está aleado o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones. En otra forma de realización, el sistema catalizador APR es Ni sobre sílice-alúmina o sílice, en donde el níquel también está aleado o mezclado con Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, sus aleaciones y combinaciones.

El soporte también se puede tratar o modificar para mejorar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte se puede tratar, por ejemplo por modificación de superficie, para modificar los restos de superficie tales como hidrógeno e hidroxilo. Los grupos hidrógeno e hidroxilo de superficie pueden causar variaciones locales de pH que afectan a la eficiencia catalítica. El soporte también se puede modificar, por ejemplo, por tratamiento con sulfatos, fosfatos, tungstenatos, silanos, lantánidos, compuestos alcalinos o compuestos alcalinotérreos. Para soportes de carbono, el carbono se puede pretratar con vapor, oxígeno (del aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proveer más sitios de oxígeno de superficie. El pretratamiento preferido sería el uso de oxígeno o peróxido de hidrógeno. El carbono pretratado también se puede modificar por la adición de óxidos del Grupo IVB y Grupo VB. Se prefiere usar óxidos de Ti, V, Zr y sus mezclas.

Los sistemas catalizadores, solos o mezclados entre sí, se pueden preparar mediante el uso de métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Dichos métodos incluyen humectación incipiente, impregnación por evaporación, depósito químico de vapor, cubierta de lavado, técnicas de bombardeo iónico por magnetrón y similares. El método elegido para fabricar el catalizador no es particularmente esencial para la función de la invención, con la condición de que diferentes catalizadores darán diferentes resultados, según consideraciones tales como área superficial global, porosidad, etc.

Materiales complementarios.

Los materiales y composiciones complementarios ("complementos") se pueden añadir a la solución de producto de alimentación en diversas etapas del proceso a fin de mejorar la reacción o dirigirla a la producción de los productos

de reacción deseados. Los complementos pueden incluir, sin limitación, ácidos, sales e hidrógeno o producto de alimentación adicional. Dichos complementos se pueden añadir directamente a la corriente del producto de alimentación antes o junto con la puesta en contacto del catalizador relevante, o directamente al lecho de reacción para las reacciones adecuadas.

5 En una forma de realización, el complemento puede incluir solución de producto de alimentación adicional para proveer hidrocarburos oxigenados adicionales para la formación de oxigenato. El producto de alimentación puede incluir uno cualquiera o más de los hidrocarburos oxigenados enumerados anteriormente. El material de
10 complemento puede incluir glicerol. En esta forma de realización, se usa glicerol crudo para iniciar la reacción y para producir hidrógeno a fin de evitar la contaminación del catalizador de desoxigenación con contaminantes del glicerol crudo. Luego se añade glicerol purificado a la solución de producto de alimentación antes o al mismo tiempo que se coloca la solución de producto de alimentación original en contacto con el catalizador de desoxigenación para incrementar los hidrocarburos oxigenados disponibles para el procesamiento. Se anticipa que se puede emplear lo opuesto, en donde el glicerol crudo sirve como complemento, según las características del catalizador APR y el
15 catalizador de desoxigenación.

En otra forma de realización, el complemento puede incluir oxigenatos adicionales para la reacción de condensación. Los oxigenatos pueden incluir uno cualquiera o más oxigenatos listados con anterioridad. El material de
20 complemento puede incluir un alcohol propílico. En esta forma de realización, el alcohol propílico se puede producir en un sistema paralelo a partir del producto de alimentación glicerol y luego se combina con oxigenatos producidos por el procesamiento de un producto de alimentación sorbitol a fin de proveer una corriente de reactivo de máxima eficiencia para producir un producto que contiene una combinación de hidrocarburos C₆₋₁₂.

En aún otra forma de realización, el material complementario puede incluir oxigenatos reciclados y/o hidrocarburos oxigenados que no hayan reaccionado totalmente durante el proceso de producción. Los oxigenatos e hidrocarburos oxigenados pueden incluir uno cualquiera o más oxigenatos e hidrocarburos oxigenados enumerados con anterioridad.

En aún otra forma de realización, el material complementario puede incluir ácidos y sales añadidos al proceso. La adición de compuestos ácidos puede proveer aumento de la selectividad a los oxigenatos deseados y en última instancia compuestos C₄₊. Los ácidos hidrosolubles pueden incluir, sin limitación, sales de nitrato, fosfato, sulfato, cloruro, y sus mezclas. Si se usa un modificador ácido opcional, se prefiere que esté presente en una cantidad suficiente para reducir el pH de la corriente de alimentación acuosa a un valor entre pH 1,0 y pH 4,0. La reducción del pH de una corriente de alimentación durante la formación de oxigenato de esta manera puede incrementar la
30 proporción de dioles, polioles, cetonas o alcoholes para su ulterior condensación.
35

Sistema de reactor.

Las reacciones descritas en la presente se pueden llevar a cabo en cualquier reactor de diseño adecuado, incluyendo reactores de flujo continuo, por lote, semilote o multisistema, sin limitación respecto de diseño, tamaño, geometría, velocidades de flujo, etc. El sistema de reactor también puede usar un sistema de lecho catalítico fluido, un sistema de lecho oscilante, un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil o una combinación de los anteriores. De preferencia, la presente invención se lleva a la práctica al utilizar un sistema de flujo continuo en
40 equilibrio de estado estable.
45

En un sistema de flujo continuo, el sistema de reactor incluye al menos un lecho de reformado adaptado para recibir una solución de producto de alimentación acuosa para producir hidrógeno, un lecho de desoxigenación adaptado para producir oxigenatos a partir de hidrógeno y una porción de la solución de producto de alimentación, y un lecho de condensación para producir compuestos C₄₊ a partir de los oxigenatos. El lecho de reformado se configura para poner en contacto la solución de producto de alimentación acuosa en una fase vapor o fase líquida con el catalizador APR a fin de proveer hidrógeno en una corriente de reactivo. El lecho de desoxigenación se configura para recibir la corriente de reactivo para ponerse en contacto con el catalizador de desoxigenación y lograr la producción de los oxigenatos deseados. El lecho de condensación se configura para recibir la corriente de reactivo para entrar en contacto con el catalizador de condensación y lograr la producción de los compuestos C₄₊ deseados. Para los sistemas que no incluyen una etapa de producción de hidrógeno APR, se puede retirar el lecho de reformado. Para los sistemas que no incluyen la etapa de producción de hidrógeno u oxigenato, se pueden retirar el lecho de reformado y de desoxigenación. Para los sistemas con una etapa de hidrogenación o hidrogenólisis, se puede incluir un lecho de reacción adicional antes del lecho de desoxigenación y/o de reformado. Para los sistemas con una etapa de terminación, se puede incluir un lecho de reacción adicional para conducir el proceso de terminación después del
50 lecho de condensación.
55
60

En sistemas productores de hidrógeno y oxigenatos, el lecho de condensación se puede ubicar dentro del mismo vaso de reactor junto con el lecho de reformado o en un segundo vaso de reactor en comunicación con un primer vaso de reactor que tiene el lecho de reformado. El lecho de condensación puede estar dentro del mismo vaso de reactor junto con el lecho de reformado o de desoxigenación o en un vaso de reactor diferente en comunicación con el vaso de reactor que tiene el lecho de desoxigenación. Cada vaso de reactor de preferencia incluye una salida
65

adaptada para extraer la corriente de producto del vaso de reactor. En sistemas que incluyen una etapa de hidrogenación o una etapa de hidrogenólisis, el lecho de reacción de la hidrogenación o la hidrogenólisis puede estar dentro del mismo vaso de reactor junto con el lecho de reformado o de desoxigenación o en un vaso de reactor separado en comunicación con el vaso de reactor que tiene el lecho de reformado y/o el lecho de desoxigenación.

5 Para sistemas con una etapa de terminación, el lecho de reacción de terminación puede estar dentro del mismo vaso de reactor junto con el lecho de condensación o en un vaso de reactor separado en comunicación con el vaso de reactor que tiene el lecho de condensación.

10 El sistema de reactor también puede incluir salidas adicionales para permitir la extracción de porciones de la corriente de reactivo para luego adelantar o dirigir la reacción hacia los productos de reacción deseados, y permitir la recolección y el reciclado de subproductos de reacción para usar en otras porciones del sistema. El sistema de reactor también puede incluir otras entradas para permitir la introducción de materiales complementarios para luego adelantar o dirigir la reacción hacia los productos de reacción deseados, y permitir el reciclado de subproductos de reacción para su uso en el proceso de reformado. Por ejemplo, el sistema se puede diseñar de manera tal que el exceso de hidrógeno se produce sobre el catalizador APR, con una porción del exceso de hidrógeno extraída y reintroducida aguas abajo en el proceso para complementar la reacción de los oxigenatos sobre el catalizador de condensación o la terminación del producto de condensación para llegar a los compuestos C_{4+} deseados. Alternativamente, el sistema se puede diseñar de manera tal que se produce exceso de hidrógeno sobre el catalizador APR, con una porción del exceso de hidrógeno extraída y usada en otros procesos aguas arriba, tales como procesos de pretratamiento de producto de alimentación y reacciones de hidrogenación o de hidrogenólisis.

25 El sistema de reactor también puede incluir elementos que permiten la separación de la corriente de reactivo en diferentes componentes que se pueden usar en diferentes esquemas de reacción o simplemente para promover las reacciones deseadas. Por ejemplo, se puede instalar una unidad separadora, tal como un separador, extractor, purificador o columna de destilación de fases, antes de la etapa de condensación para extraer agua de la corriente de reactivo a fin de avanzar en la reacción de condensación para favorecer la producción de hidrocarburos. También se puede instalar una unidad de separación para extraer oxigenatos específicos a fin de permitir la producción de la corriente de producto deseada que contiene hidrocarburos dentro de un rango particular de carbono, o para usar como productos finales en otros sistemas o procesos.

30 En una forma de realización, el sistema de reacción se configura de manera tal que se establece la dirección de flujo de la solución acuosa de producto de alimentación para asegurar la máxima interacción con el H_2 generado *in-situ*. El reactor se puede diseñar de manera tal que la corriente de reactivo fluye en sentido horizontal, vertical o diagonal respecto del plano gravitacional a fin de maximizar la eficiencia del sistema. En sistemas en los cuales la corriente de reactivo fluye en sentido vertical o diagonal respecto del plano gravitacional, la corriente puede fluir contra la gravedad (sistema de flujo hacia arriba), con la gravedad (sistema de flujo hacia abajo), o una combinación de ambos. En una forma de realización preferida, el vaso de APR y/o de desoxigenación del reactor está diseñado como sistema de flujo hacia arriba mientras que el vaso de condensación del reactor está diseñado como sistema de flujo hacia abajo. En esta forma de realización, la solución de producto de alimentación se pone primero en contacto con un lecho de reformado que contiene el catalizador APR para producir H_2 generado *in-situ*. Debido a la configuración del reactor, el H_2 APR luego es capaz de, en ciertas condiciones, percolar a través de un segundo lecho de reacción que contiene el catalizador de desoxigenación a una velocidad mayor o igual que la solución de producto de alimentación a fin de maximizar la interacción de la solución de producto de alimentación con el H_2 y el catalizador de desoxigenación. La corriente de reactivo obtenida luego se alimenta al reactor de condensación en una configuración de flujo hacia abajo para el procesamiento.

50 Si el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación están dentro de una única cámara, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación se pueden ubicar en una configuración apilada para permitir que la solución de producto de alimentación haga primero contacto con el catalizador APR y luego con el catalizador de desoxigenación, o un conjunto de catalizadores de desoxigenación según los productos de reacción deseados. Los lechos de reacción para el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación, o los catalizadores, también se pueden colocar lado a lado según el particular mecanismo de flujo empleado. En cualquier caso, la solución de producto de alimentación se puede introducir en el vaso de reacción a través de una o más entradas, y luego dirigirse a través de los catalizadores para su procesamiento. En otra forma de realización, la solución de producto de alimentación se dirige a través del catalizador APR para producir H_2 APR, y luego tanto el H_2 APR como el remanente de la solución de producto de alimentación se dirigen a través del catalizador de desoxigenación, o catalizadores, para producir los oxigenatos deseados. En una configuración en paralelo, la solución de producto de alimentación se puede separar para dirigir una primera porción de la solución de producto de alimentación al lecho de reformado en donde se produce H_2 APR, y una segunda porción al lecho de desoxigenación en donde se producen los oxigenatos deseados mediante el H_2 APR generado *in situ*. Alternativamente, el reactor se puede configurar para acomodar el uso de dos soluciones diferentes de producto de alimentación, en donde la primera solución de producto de alimentación se dirige al vaso APR de reactor y la segunda solución de producto de alimentación se dirige al vaso de desoxigenación del reactor. En una configuración en secuencia, el reactor se puede diseñar de manera tal que la solución de producto de alimentación fluya a través del vaso APR de reactor y hacia el interior del vaso de desoxigenación del reactor. En formas de realización que emplean una combinación de catalizador APR/de desoxigenación, la generación de H_2 APR y oxigenatos tiene lugar en forma simultánea. En

cualquiera de estos sistemas, dado que H₂ APR se produce *in-situ*, la presión es provista por un mecanismo de bombeo que también impulsa la solución de producto de alimentación a través de las cámaras del reactor.

La Figura 6 es un diagrama de proceso que ilustra un potencial sistema de reactor de utilidad en la puesta en práctica de la invención. Una corriente de alimentación de hidrocarburos oxigenados 1 (con o sin agua) se mezcla con una corriente de reciclados de agua y reciclados de oxigenatos en 2 para proveer una solución acuosa de producto de alimentación 3. La solución de producto de alimentación 3 luego se hidrogena en una etapa de pretratamiento 4 a fin de proveer una solución de producto de alimentación 5 que se convierte más fácilmente en los oxigenatos deseados. El H₂ de la etapa de hidrogenación puede derivar de una fuente externa 22 o de hidrógeno reciclado del sistema tal como se ilustra en las etapas 13 - 21 siguientes. La solución de producto de alimentación 5 se hace reaccionar en un vaso de reactor 8 que contiene un catalizador APR y un catalizador de desoxigenación para producir una corriente de producto 7 que contiene agua, H₂, dióxido de carbono, hidrocarburos y oxigenatos. El agua en la corriente de producto 7 luego se extrae en 8 para proveer una corriente de producto 10 que contiene oxigenatos, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos. El agua de la etapa de eliminar el agua 8 luego es reciclada en 9 y 15 para mezclar con la corriente de hidrocarburos oxigenados en 2. La corriente de producto 10 luego se pasa a través del vaso de reactor 11, el cual incluye un catalizador de condensación para producir corriente de producto 12 que contiene los compuestos C₄₊, agua, H₂ y dióxido de carbono. La corriente de producto 12 luego se pasa a través de un separador de tres fases 13 a fin de separar los gases no condensables 16 (es decir, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, y propano) de la corriente de producto hidrocarburo 14 que contiene los compuestos C₄₊ y agua 15. El agua 15 del separador se puede reciclar o exportar del sistema. La corriente no condensable del gas 16 se puede pasar a través de una unidad de separación 17 para proveer una corriente purificada de H₂ 19 y una corriente refinada 18 que contiene dióxido de carbono, metano, etano, propano, y algo de hidrógeno. El H₂ purificado 19 luego se puede exportar del sistema en 20 o pasar a través de un compresor de reciclado 21 para proveer una corriente de hidrógeno reciclado 23.

En otro sistema de reactor preferido, ilustrado en la Figura 7, se provee un primer sistema de reactor para convertir la solución de producto de alimentación deseada en compuestos C₄₊. La solución de producto de alimentación se almacena en el tanque 1 y luego se pasa a través de la línea de alimentación 2 a una bomba de carga 3. La bomba de carga 3 aumenta la presión de la solución de producto de alimentación hasta la presión de reacción deseada, por ejemplo, 4.100.000 Pa (600 psi), y luego descarga la solución a través de la línea 4 al interior del precalentador eléctrico 5 que calienta la alimentación hasta la temperatura de entrada deseada. La solución calentada 6 luego se pasa al interior del lado de proceso de un reactor que tiene esencialmente una configuración de tubo dentro de tubo (el tubo 7 dentro del tubo 8). Según la presión del reactor y las temperaturas a las cuales operan las distintas etapas, la corriente del reactivo que fluye a través del tubo del reactor 7 generalmente se mantiene sustancialmente en la fase líquida en todo el recorrido, pero se puede vaporizar debido al calor de la condensación de la porción distal 7b de manera tal que la mayor parte del producto que sale del extremo de la salida del reactor a través de la línea 15 está en forma de vapor.

Las etapas y las regiones de las etapas del tubo del reactor 7 incluyen un catalizador APR/de desoxigenación (combinado) y un catalizador de condensación, cada uno empaquetado en sucesivos lechos catalíticos (es decir, uno encima del otro). En este ejemplo, el tubo del reactor 7 contiene un catalizador APR/de desoxigenación en la porción proximal 7a del tubo del reactor 7 y un catalizador de condensación en la porción distal 7b. El sistema catalizador es sostenido en la parte inferior mediante una red de pequeñas esferas de acero inoxidable fijadas sobre una frita de acero inoxidable. Las esferas de acero inoxidable también se ubican en la parte superior del lecho catalítico. Para facilitar la separación del catalizador usado para el reciclado o la regeneración, los lechos catalíticos se separan mediante un material poroso, tal como lana de vidrio. El reactor también puede estar físicamente separado en tubos distintos con conductos que conectan los tubos para permitir el flujo continuo. Dicha disposición puede permitir un mejor manejo térmico, al permitir la optimización de la temperatura de acuerdo con los requisitos de las reacciones en las varias etapas del reactor.

La reacción APR generalmente es endotérmica, mientras que la reacción de condensación generalmente es altamente exotérmica. De preferencia, el sistema de reactor permite que el calor generado en la reacción de condensación se use para calentar las reacciones de APR y de desoxigenación. Una ventaja de conducir ambas reacciones juntas es que el calor es transferido de inmediato desde la reacción de condensación exotérmica a las reacciones endotérmicas de reformado/desoxigenación.

El tubo de proceso 7 de preferencia tiene la forma de un material conductor del calor configurado para transferir calor desde la porción distal 7b a la porción proximal 7a. Además, el tubo de proceso se puede calentar con aire caliente o aire caliente que fluye a través de un espacio anular entre el tubo de proceso 7 y un tubo externo 8. El aire caliente se puede generar al calentar el aire ambiente desde un fuelle 10 con un calentador eléctrico 12 y se envía al reactor a través de la línea 13. También se puede usar aceite caliente generado con un calentador y una bomba (no mostrada) y enviado al reactor por la línea 13. La configuración de flujo para este sistema es tal que el aire caliente (o aceite) en el tubo 8 fluye en contracorriente respecto del fluido del proceso en el tubo 7. En consecuencia, el tubo del reactor 7 de preferencia está más caliente en la parte inferior que en la parte superior.

Alternativamente, el tubo de proceso 7 se puede separar en dos tubos o regiones separados a fin de facilitar la optimización de las condiciones de reacción por separado para las reacciones de APR y de desoxigenación, y para la reacción de condensación. Por ejemplo, la separación del catalizador gastado para su regeneración se puede simplificar de esta manera. En una segunda etapa de dos regiones en un reactor vertical, el calor generado por condensación en la región inferior se puede permitir que se desplace por convección a la región superior para ser usado en la reacción de reformado. La segunda región también se puede configurar para proveer un gradiente continuo o gradual mixto de catalizadores de reformado y de condensación, con más catalizador de reformado en la parte superior y más catalizador de condensación en el extremo inferior.

El efluente 15 proveniente del tubo 7 del reactor incluye productos gaseosos (tales como hidrógeno, CO y CO₂) así como productos líquidos acuosos y orgánicos. El efluente se enfría a temperatura ambiente mediante el uso de un tubo enfriado con agua en un condensador de tubos 16. El efluente 17 proveniente del condensador 16 luego se dirige a un separador de tres fases a fin de separar las fases del producto: el gas no condensable 18 (fase superior), una fase líquida orgánica de menor densidad 19 (fase media) y una fase líquida acuosa de mayor densidad 20 (fase inferior). La presión del sistema se mantiene al controlar el flujo del gas no condensable a través de la línea 21. El nivel de líquido se mantiene al controlar el flujo de los componentes de la fase acuosa a través de la línea 23. La fase líquida orgánica luego se retira de la parte superior de la fase acuosa a través de la línea 22. La fase acuosa 20 se retira a través de la línea 23. Si la fase acuosa 20 contiene niveles significativos de oxigenatos residuales (es decir, productos de reformado incompleto), la fase acuosa 20 se puede conducir a través de la línea 23 de regreso a la fuente de alimentación 6 en donde se usa para dirigir de regreso el producto de alimentación al interior del reactor. De esta manera, se recupera el contenido de carbono y el valor energético de los procesos intermedios.

La fase media 19 contiene compuestos C₅₊. Generalmente, esta fase contiene hidrocarburos y monoóxigenatos que varían principalmente entre C₄ y C₃₀. Las fracciones más livianas, principalmente C₄-C₉, se pueden separar para uso como gasolina. La fracción moderada, es decir, C₁₂-C₂₄, se puede separar para el uso como combustible para aviones. Las fracciones más pesadas, es decir, C₁₂-C₂₄, se pueden separar para el uso como diésel. Las fracciones más pesadas se pueden usar como lubricantes o craquear para producir más fracciones de gasolina y/o diésel. Cada uno de los anteriores también se puede usar para aplicaciones de compuestos químicos industriales.

La fase vapor 18 contiene hidrógeno y otros productos de reacción APR, tales como gas monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano y/o hexano. Parte de este gas se purga del sistema a fin de prevenir la acumulación de hidrocarburos livianos y CO₂ en el sistema a través de la línea 22. Los gases también se pueden usar como fuente de combustible a los fines de proveer calor al sistema de reactor. En términos de producción a mayor escala, después del inicio se pueden controlar por proceso los sistemas de reactores y las reacciones transcurrirían en equilibrio de estado estable.

Los siguientes ejemplos se incluyen solamente para proveer una descripción más completa de la invención objeto de la presente. En consecuencia, los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la naturaleza de la invención, pero de ninguna manera para limitar el alcance de la invención descrita y reivindicada en la presente.

40

Ejemplos

(Los Ejemplos 1 a 54 son Ejemplos de Referencia)

45 Sistemas de Reactor Ejemplares

Ejemplo 1

La Figura 8 muestra un diagrama de proceso que ilustra un sistema de reactor útil en la práctica de la presente invención. Un tanque de producto de alimentación 1 actúa como un reservorio para mantener las soluciones del producto de alimentación. La solución de producto de alimentación se provee desde el tanque de producto de alimentación 1 a la bomba de alimentación 3 a través de la línea de alimentación 2, donde después se pasa a través de la línea de descarga 4 al precalentador 5. El precalentador 5 puede ser un intercambiador de calor calentado mediante un calentador de resistencia eléctrica, o cualquier otro intercambiador de calor conocido en la técnica. Después, la alimentación precalentada se pasa a través de la línea 6 y, en algunos casos, combinada con hidrógeno 7 antes de entrar en el reactor 9 a través de la línea 8. Una ilustración de un reactor potencial 9 se muestra en la Figura 11 y se describe con mayor detalle en el Ejemplo 4 siguiente.

La temperatura de las paredes del reactor 9 se mantiene mediante calentadores de bloque, 10a, 10b, 10c y 10d, en este caso, calentadores de resistencia eléctrica. Después salir del reactor 9, los productos de reacción entran en la línea de salida del reactor 11 y se enfrían casi a temperatura ambiente en el enfriador de producto del reactor 12, dando como resultado una corriente potencial de producto de tres fases. Desde el enfriador de producto 12, los productos de reacción proceden a través de la línea 13 hasta la válvula reguladora de presión 14, que se usa para controlar la presión en la salida del reactor, si se requiere.

65

Después de la válvula 14, los productos ingresan en un separador de fases 16a través de la línea 15, en donde se separan en tres fases separadas: (1) componentes de gas no condensables 17 que contienen predominantemente hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano; (2) una fracción de líquido orgánico 18 que contiene hidrocarburos y alcoholes C_{3-30} , cetonas y ácidos carboxílicos; y (3) una capa acuosa 19 que contiene agua y compuestos oxigenados solubles en agua, tales como etanol, isopropanol, acetona, propanol y ácido acético. La fracción de gas no condensable 17 puede dirigirse a través de la línea de producto gas 20 hasta la válvula reductora de presión 21. La presión del separador 16 se mantiene mediante una válvula reductora de presión 21. En un modo de operación alternativo, el separador 16 se puede mantener a una presión casi igual a la de la salida del reactor mediante una apertura o la eliminación de la válvula 14. En el modo de operación alternativo, la presión de salida del reactor luego se controla al accionar la válvula reductora de presión 21. La velocidad de flujo y la composición del gas se miden al salir del sistema del sistema a través de la línea 22.

La fracción de líquido orgánico 18 sale del separador a través de la línea 23 antes de entrar por la válvula de extracción de compuestos orgánicos 24. El nivel de la fase orgánica dentro del separador es controlado mediante ajuste de la válvula 24. La velocidad de flujo y la composición de la fracción orgánica se determinan después de que la fracción orgánica sale del separador a través de la línea 25. La fracción líquida acuosa 19 sale del separador a través de la línea 26 antes de ingresar por la válvula de extracción de la parte inferior del separador 27. El nivel de la fase acuosa dentro del separador es controlado mediante el ajuste de la válvula 27.

La velocidad de flujo y la composición de la fracción acuosa pueden determinarse después de que la fracción acuosa sale del sistema a través de la línea 28. En un modo de operación alternativo, la fracción líquida orgánica 18 y la fracción líquida acuosa 19 salen del sistema por la válvula de extracción de la parte inferior 27 del separador y la línea 28 antes de ser separadas en un decantador para la medición de las composiciones y las velocidades de flujo individuales de las fases.

En todos los casos, los modos alternativos de operación no afectan a los procesos catalíticos investigados. Los modos alternativos de operación se pueden emplear según se considere prudente para obtener el control óptimo del proceso, según las velocidades de flujo relativas de la fase gaseosa 17, la fase líquida orgánica 18 y la fase acuosa 19.

Antes de iniciar un flujo con una alimentación de los reactores, a menos que se indique otra cosa, se reducen los catalizadores en una corriente de hidrógeno fluido a 400 °C, independientemente de si la reducción se completó antes de la carga del catalizador en los reactores.

Ejemplo 2

La Figura 9 muestra un diagrama de proceso que ilustra otros sistema de reactor de utilidad para poner en práctica la presente invención. Esta configuración de reactor contiene dos reactores separados con la posibilidad de operar ambos reactores en serie u operar sólo el primer reactor. Además, esta configuración permite que el catalizador del segundo reactor se saque de la línea y se regenere *in situ*. Después de la regeneración, el segundo reactor se puede volver al servicio sin impactar sobre la operación del primer reactor.

El reactor es similar al reactor del Ejemplo 1, excepto en que los productos de reacción del enfriador de producto del reactor 12 se pueden dirigir al segundo reactor a través de la línea 14 o dirigir para superar el segundo reactor al pasar la línea 44. Cuando se utiliza el segundo reactor, el flujo procedente de la línea 14 hasta la válvula reguladora de presión 15. La válvula reguladora de presión 15 se puede usar para controlar la presión en la salida del primer reactor. Desde la válvula reguladora de presión 15 el flujo procede hasta la válvula de aislamiento de la entrada del segundo reactor 17 y a la línea 18. Desde la línea de 18, el flujo continúa hasta la línea 19 y al precalentador del segundo reactor 20. En la forma de realización ilustrada, el precalentador 20 es un intercambiador de calor calentado por un calentador de resistencia eléctrica.

La alimentación precalentada luego se pasa a través de la línea 19 hacia el segundo reactor 22, que se describe con mayor detalle en el Ejemplo 4. La temperatura de la pared del reactor 22 se mantiene mediante calentadores en bloque, 23a, 23b, 23c y 23d, en este caso, calentadores de resistencia eléctrica. Luego de salir del reactor, los productos de reacción ingresan en la línea de salida del segundo reactor 24 y luego son enfriados en un enfriador de producto del segundo reactor 25. Desde el enfriador de producto del segundo reactor 26 el flujo del proceso se puede dirigir a través de las líneas 26 y 27 a la válvula de aislamiento de salida del segundo reactor 28, a las líneas 29 seguido de 30 y luego al interior del separador de productos 31.

Cuando se desea la operación del segundo reactor, la válvula 17 y la válvula 28 se abren mientras que la válvula de desvío del segundo reactor 45 se cierra para impedir que el flujo pase del segundo reactor. Cuando se desea sólo la operación del primer reactor, o cuando el segundo reactor está regenerando, se cierran la válvula 17 y la válvula 28 mientras que se abre la válvula 45. Cuando se pasa el segundo reactor, el producto del primer fluye directamente desde la línea 13 a la línea 44, a través de la válvula de desvío 45, hacia la línea 46 y la línea 30. En cualquier caso case, si el segundo reactor está en operación o se sobrepasa, el flujo procederá desde la línea 30 hacia el separador de producto.

En el separador de fases 31, los productos de reacción se separan en una fracción acuosa 32, una fracción orgánica 33, y una fracción acuosa 34 tal como se describió con anterioridad en el Ejemplo 1. La fracción gaseosa 32 se dirige a través de la línea de producto gas 35 hasta la válvula de reducción de presión 36. La presión del separador 31 se mantiene mediante la válvula de reducción de presión 36. Cuando el segundo reactor 22 está en servicio, la presión en la salida del segundo reactor 22 es controlada por la acción de la válvula de reducción de presión 36. Cuando el segundo reactor 22 se sobrepasa, la presión en la salida del primer reactor 9 es controlada por la acción de la válvula de reducción de presión 36.

La velocidad y la composición del flujo de gas son controladas después de salir del sistema a través de la línea 37. La fracción líquida orgánica 33 sales del separador a través de la línea 38 antes de ingresar en la válvula de extracción de compuestos orgánicos 39. El nivel de la fase orgánica dentro del separador es controlado por ajustes de la válvula 39. La velocidad de flujo y la composición de la fracción orgánica se determinan después de que la fracción orgánica sale del sistema a través de la línea 40. La fracción líquida acuosa 34 sales del separador a través de la línea 41 antes de ingresar en la válvula de extracción de la parte inferior del separador 42. El nivel de fase acuosa dentro del separador es controlado por ajustes de la válvula 42. La velocidad de flujo y la composición de la fracción acuosa se determinan después de que la fase acuosa sales del sistema a través de la línea 43. En un modo de operación alternativo, la fracción líquida orgánica 33 y la fracción líquida acuosa 34 salen del sistema a través de la válvula de extracción de la parte inferior del separador 42 y la línea 43 antes de ser separadas en un decantador para la medición de las composiciones y velocidades de flujo de cada fase individual. En todos los casos, los modos de operación alternativos no afectan los procesos catalíticos que se investigan. Los modos de operación alternativos se emplean según se considere prudente para obtener óptimo control del proceso, según las velocidades de flujo relativas de la fase gaseosa 35, la fase líquida orgánica 33 y la fase acuosa 34.

Ejemplo 3

La Figura 10 muestra un diagrama de proceso que ilustra un sistema de reactor de bomba de alimentación dual para poner en práctica la presente invención. Se usa un sistema de alimentación dual cuando la mezcla deseada de componentes de la alimentación no existiría en una única fase líquida. Por ejemplo, cuando una mezcla de 50% en peso de 2-pentanol y 50% en peso de agua es la alimentación deseada, se usan dos bombas de alimentación, una para proveer 2-pentanol y la otra para proveer agua. También se puede usar un sistema similar para mezclar el producto de alimentación derivado de dos fuentes separadas, tales como un producto de alimentación virgen y un producto de alimentación de hidrocarburo oxigenado derivado de una corriente de efluente del propio sistema de reactor.

El tanque de primer producto de alimentación 1 actúa como reservorio de una primera solución de producto de alimentación, mientras que el segundo tanque de producto de alimentación 40 actúa como reservorio de una segunda solución de producto de alimentación. Se provee una primera alimentación desde el primer tanque de producto de alimentación 1 a la primera bomba de alimentación 3 a través de la primera línea de alimentación 2. La primera alimentación luego se pasa a través de la primera línea de descarga de la bomba de alimentación 4 a la línea de alimentación combinada 44. La segunda alimentación es entregada desde el segundo tanque de producto de alimentación 40 a la segunda bomba de alimentación 42 a través de la segunda línea de alimentación 41. La segunda alimentación luego se pasa a través de la segunda línea de descarga de la bomba de alimentación 43 a la línea de alimentación combinada 44. Desde la línea de alimentación combinada 44 la alimentación combinada pasa al precalentador 5. Todos los demás elementos son como se estableció en el Ejemplo 1, excepto en que la fase acuosa 19 se puede reciclar del tanque de producto de alimentación 40 para su ulterior procesamiento o usar en otros procesos.

Ejemplo 4

La Figura 11 muestra un esquema de ilustración de un tipo de reactor que se puede emplear en un sistema de reactores tal como se describe en los Ejemplos 1, 2 y 3. El tubo de reactor 1 se compone de 316 acero inoxidable con un diámetro interior de 8,5 mm o un diámetro interior de 21,2 mm, según el experimento. La línea de entrada 2 se provee para permitir que el producto de alimentación o producto intermedio, tal como oxigenatos, ingrese en el reactor. La línea de salida 3 se provee para extraer el producto del reactor. La espita de entrada 4, compuesta por acero inoxidable, actúa para asegurar los lechos de medios de precalentamiento y catalizador en su lugar. Los medios de precalentamiento 5, que consisten en lechos de acero inoxidable, actúan como zona de transferencia de calor desde las paredes del reactor de manera tal que la alimentación está a la temperatura deseada después de ingresar en el catalizador 7. Una pantalla de acero inoxidable se puede colocar entre los medios de precalentamiento 5 y el catalizador 7 para impedir que se mezclen los materiales. El catalizador 7 puede ser sostenido en posición por una segunda espita de acero inoxidable 8.

Se puede instalar una fuente térmica 9 en algunos casos para permitir la medición de las temperaturas dentro del catalizador 7 y la zona de precalentamiento 5. El control de temperatura en la entrada del reactor se logra mediante el uso de un precalentador externo antes de que la alimentación ingrese en el reactor a través de la línea 2, y también se puede ajustar para controlar la transferencia de calor que tiene lugar en los medios de precalentamiento. En algunos casos, no se requiere que los medios de precalentamiento alcancen el perfil de temperatura deseado. El

control de la temperatura de la pared del reactor temperatura se logra mediante el uso de calentadores externos en contacto con la pared externa del reactor. Se pueden usar zonas de calentamientos con control independiente para controlar la temperatura de la pared del reactor tal como se desee.

5 Ejemplo 5 - Técnicas de análisis

Las corrientes de productos de los ejemplos descritos más adelante se analizaron como sigue. La fase líquida orgánica se juntó y se analizó mediante cromatografía de gas con detección de espectrometría de masa o detección de ionización de llama. La separación de los componentes se logró mediante el uso de una columna con una fase estacionaria ligada de 100% de dimetilpolisiloxano. Las concentraciones relativas de cada componente se estimaron mediante integración de picos y división por la suma de las superficies de los picos para toda la cromatografía. Los compuestos se identificaron por comparación con tiempos de retención estándar y/o comparación de espectros de masa con una base de datos de masa espectral. Las composiciones de fase de gas se determinaron mediante cromatografía de gas con un detector de conductividad térmica y detección de ionización de llama o detectores de espectrometría de masa para otros componentes de la fase de gas. La fracción acuosa se analizó por cromatografía de gas con y sin una derivación de los componentes orgánicos de la fracción mediante un detector de ionización de llama. Los rendimientos de producto se representan mediante el carbono presente de alimentación en cada fracción de producto. La velocidad espacial en peso por hora (WHSV) se definió como el peso de la alimentación introducida en el sistema por peso de catalizador por hora, y se basó solo en el peso de la alimentación de hidrocarburo oxigenado, con exclusión del agua presente en la alimentación.

Producción de oxigenatos

25 Ejemplo 6 - Catalizador de hidrogenación

Un catalizador de hidrogenación se preparó por adición de una solución acuosa de nitrato de nitrosilrutenio disuelto as un soporte de catalizador de carbono (UU carbono, Calgon, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 120 después de pasar a través de una pantalla de malla 60) hasta lograr una carga blanco de 2,5% de rutenio. Se añadió agua en exceso de volumen de poro y se extrajo por evaporación en vacío hasta que el catalizador tenía flujo fluido. Luego se secó el catalizador durante la noche a 100 °C en una estufa de vacío.

Ejemplo 7 -Catalizador APR/de desoxigenación

Se preparó un catalizador APR y de desoxigenación combinado para disolver ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico en agua y luego se añadió la mezcla a un soporte de catalizador monoclinico de zirconia (NorPro Saint-Gobain, código de producto SZ31164, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para obtener una carga de platino del 1,8% y una carga de renio del 6,3% sobre el catalizador después de la posterior descomposición de los precursores de metal. La preparación se secó se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una corriente de flujo de aire a 400 °C.

Ejemplo 8 - Conversión de sacarosa a oxigenatos

Los sistemas catalizadores referidos en los Ejemplos 6 y 7 se investigaron para la conversión de sacarosa en un producto intermedio que contiene oxigenatos mediante el uso del sistema de reactor descrito en el Ejemplo 1. El estudio se condujo mediante el uso de un tubo de reactor de acero inoxidable de 21,2 mm de diámetro interno mostrado en el Ejemplo 4, con un análisis completado tal como se describe en Ejemplo 5.

31 gramos del catalizador de hidrogenación del Ejemplo 6 y 76 gramos de catalizador APR del Ejemplo 7 se cargaron en el reactor, con el catalizador de hidrogenación en la parte superior del catalizador APR, separado por una pantalla de acero inoxidable. El hidrógeno externo se combinó con la alimentación antes de que la alimentación ingrese en el reactor. Los calentadores externos del reactor, mostrados en la Figura 8 como 10a, 10b, 10c, 10d, se mantuvieron a las temperaturas de las paredes del siguiente reactor; 10a - 125 °C, 10b - 200 °C, 10c - 265 °C, 10d - 265 °C, por lo que se obtuvieron temperaturas en el lecho del reactor de aproximadamente ~110-150 °C para la hidrogenación, y 150-265 °C para el catalizador APR/de desoxigenación. Los rangos indican las temperaturas aproximadas de las paredes del reactor en la entrada y salida de cada lecho de catalizador, respectivamente. Los resultados del experimento después de 39 horas de operación se muestran en la Tabla 1. La WHSV se basa en el peso del catalizador APR/de desoxigenación. El total de monooxigenatos incluye alcoholes, cetonas, tetrahidrofuranos y monooxigenatos cíclicos. Los monooxigenatos cíclicos incluyen compuestos en los cuales el anillo no incluye oxígeno, tales como ciclopentanona y ciclohexanona. La fracción de carbono de alimentación contenida dentro de los componentes desconocidos en la fase acuosa se determinó como la diferencia de carbono reconocido de los componentes medidos conocidos y el carbono orgánico total.

Tabla 1.

Conversión de sacarosa en oxigenatos a través de un catalizador APR y de hidrogenación					
Horas en la corriente		5	16	27	39
WHSV	peso _{alimentación} /(peso _{catalizador} h)	1,8	1,8	1,7	1,5
Hidrógeno agregado	mol _{H₂} /mol _{alimentación}	3,4	3,4	3,6	4,0
Rendimiento de fase orgánica	% de carbono de alimentación	27	25	20	22
Desdoblamiento de la composición de salida del reactor					
Dióxido de carbono	% de carbono de alimentación	19,4	21,2	18,1	17,7
Parafinas	% de carbono de alimentación	14,1	13,5	9,2	10,8
Monooxigenatos	% de carbono de alimentación	31,5	30,6	27,5	30,8
Alcoholes	% de carbono de alimentación	11,1	11,8	11,2	11,6
Cetonas	% de carbono de alimentación	8,2	7,0	7,1	9,0
Tetrahidrofuranos	% de carbono de alimentación	10,6	10,7	8,1	8,6
Monooxigenatos cíclicos	% de carbono de alimentación	1,6	1,1	1,1	1,5
Especies acuosas desconocidas	% de carbono de alimentación	21,2	27,8	28,3	32,0

Ejemplo 9 -Catalizador APR/de desoxigenación

- 5 Se preparó un catalizador tal como se describe en el Ejemplo 7, excepto que el soporte de catalizador era zirconia tetragonal (NorPro Saint-Gobain, Código de producto SZ61152) con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18.

Ejemplo 10 - Catalizador APR/de desoxigenación

- 10 Se añadieron ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico disuelto en agua a un soporte de catalizador monoclinico de zirconia (NorPro Saint-Gobain, Código de producto SZ61164, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para lograr una carga de platino de 1,9% y una carga de renio de 1,8% sobre el catalizador después de la posterior descomposición de los precursores metálicos. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una corriente de flujo de aire a 400 °C.

Ejemplo 11 - Catalizador APR/de desoxigenación

- 20 Se preparó un catalizador tal como se describe en el Ejemplo 7 excepto que el soporte era carbón activado con función peróxido de hidrógeno. El soporte se preparó primero por adición de carbón activado (Calgon UU carbón de malla 60x120) lentamente a una solución 30% de peróxido de hidrógeno, y se dejó la mezcla durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con agua desionizada, y luego se secó al vacío a 100 °C. Luego se añadió una solución de ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico en agua al soporte mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para lograr una carga de platino de 1,8% y una carga de renio de 6,3% después de la posterior descomposición de los precursores metálicos. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío a 100 °C.

Ejemplo 12 - Conversión de sorbitol y glicerol

- 30 Los sistemas catalizadores referidos en el Ejemplo 9, el Ejemplo 10, y el Ejemplo 11, se investigaron para la conversión de sorbitol o glicerol en un producto intermedio que contiene oxigenatos mediante el uso de una configuración de que se describe en el Ejemplo 1, con un análisis completado tal como se describe en el Ejemplo 5. El estudio se condujo mediante el tubo de reactor de acero inoxidable de 8,5 mm de diámetro interno que se muestra en el Ejemplo 4. En todos los casos, se mantuvo la presión del reactor a 625 psig. Las temperaturas de entrada y salida del reactor, que se muestran en la Tabla 2 se controlaron mediante el uso de calentadores externos al reactor que se muestra en la Figura 8 como 10a, 10b, 10c, 10d. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 2.

- 40 La Tabla 2 muestra el impacto de la composición del catalizador, la composición del producto de alimentación y las condiciones operativas sobre el rendimiento de la conversión. La Figura 12 muestra la distribución de la cantidad de carbono sobre los monooxigenatos producidos en el Experimento D y el Experimento E. La principal diferencia entre estos dos experimentos era la temperatura de reacción. Para el Experimento D, predominaron los monooxigenatos que contienen tres o menos átomos de carbono, mientras que en el Experimento E, una fracción significativa de los monooxigenatos contenía cuatro o más átomos de carbono, lo cual indica que las reacciones de condensación ocurrían dentro de la misma zona de reacción que las reacciones de generación de hidrógeno y desoxigenación. La

- WHSV se basa en el peso del catalizador APR/de desoxigenación. El hidrógeno neto producido es el hidrógeno presente a la salida del reactor como H₂, el cual no incluye el hidrógeno producido y consumido in situ. El total de monooxigenatos incluye alcoholes, cetonas, tetrahidrofuranos y monooxigenatos cíclicos. Los monooxigenatos cíclicos incluyen compuestos en los cuales el anillo no incluye oxígeno, tales como ciclopentanona y ciclohexanona.
- 5 La fracción de carbono de alimentación contenida en componentes desconocidos en la fase acuosa se determinó como la diferencia de carbono establecida para componentes medidos conocidos y el total de carbono orgánico.

Tabla 2.

Conversión de polioles en oxigenatos a través de un catalizador APR/de desoxigenación						
Experimento		A	B	C	D	E
Alimentación		50% de sorbitol	50% de sorbitol	65% de sorbitol	50% de glicerol	50% de glicerol
Composición del catalizador	Ejemplo No.	11	9	10	10	10
WHSV	peso _{alimentación} /(peso _{catalizador} h)	2,1	1,8	1,7	1,5	1,5
Temp. de entrada del catalizador	°C	241	240	240	260	310
Temperatura de salida del catalizador	°C	240	241	321	260	350
Hidrógeno neto producido	mol _{H₂} /mol _{alimentación}	0,6	0,9	0,7	1,2	0,7
Rendimiento de fase orgánica	% de carbono de alimentación	17	24	38	0	38
Desdoblamiento de la composición de salida del reactor						
Dióxido de carbono	% de carbono de alimentación	32,4	34,0	23,5	31,3	16,0
Parafinas	% de carbono de alimentación	37,4	25,3	7,8	6,6	7,4
Total de monooxigenatos	% de carbono de alimentación	33,9	32,9	40,0	45,9	41,0
Alcoholes	% de carbono de alimentación	6,3	8,5	2,6	40,6	4,6
Cetonas	% de carbono de alimentación	23,5	16,9	15,2	5,2	24,1
Tetrahidrofuranos	% de carbono de alimentación	4,1	7,2	10,7	0,1	2,7
Monooxigenatos cíclicos	% de carbono de alimentación	0,0	0,4	11,6	0,0	9,7
Especies acuosas desconocidas	% de carbono de alimentación	1,2	7,8	15,8	30,4	10,7

- 10 Condensación de oxigenatos mediante el uso de catalizadores básicos

Ejemplo 13

- 15 Se preparó un soporte de catalizador de aluminato de zinc al mezclar polvo de óxido de zinc y polvo de alúmina (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) hasta una relación blanco de 1,0 moles de ZnO respecto de 1 mol de Al₂O₃. Luego se añadió ácido nítrico diluido hasta un nivel de 1 % en peso de HNO₃ respecto de alúmina. La consistencia de masa de la mezcla se ajustó con adición de agua hasta formar una masa lista para trabajar, la cual luego se extruyó mediante el uso de un extrusor de escala de laboratorio. El extruido se secó durante la noche al vacío a 100 °C, luego se secó a 200 °C durante una hora con flujo de aire, y luego se calcinó a 750 °C durante 4
- 20 horas con flujo de aire. El material obtenido se molió y se tamizó. Se recuperó el material retenido en una malla de 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18.

Ejemplo 14

Se añadió ácido hexacloroplatínico al material calcinado del Ejemplo 13 mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente hasta lograr una carga blanco de platino de 1,0 % en peso. El catalizador se secó durante la noche al vacío a 100 °C y se calcinó a 400 °C con flujo de aire.

Ejemplo 15

Se añadió nitrato de paladio al material calcinado del Ejemplo 13 mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente hasta lograr una carga blanco de paladio de 0,5 % en peso. El catalizador se secó durante la noche al vacío a 100 °C y se calcinó a 400 °C con flujo de aire.

Ejemplo 16

Se preparó un catalizador de aluminato de zinc y cobre al mezclar óxido de zinc, óxido de cobre (I), y polvo de alúmina (Dispall 18N4-80) en una proporción objetivo de 0,11 moles de CuO y 0,9 moles de ZnO respecto de un mol de Al₂O₃. Luego se añadió ácido nítrico diluido hasta un nivel de 1 % en peso HNO₃ respecto de alúmina. La consistencia de masa de la mezcla se ajustó con adición de agua hasta formar una masa lista para trabajar, la cual luego se extruyó mediante el uso de un extrusor de escala de laboratorio. El extruido se secó durante la noche al vacío a 100 °C, luego se secó a 200 °C durante una hora con flujo de aire, y luego se calcinó a 750 °C durante 4 horas con flujo de aire. El material obtenido se molió y se tamizó. Se recuperó el material retenido en una malla de 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18.

Ejemplo 17

Se preparó un catalizador de silicio- alúmina modificado con cesio por adición de carbonato de cesio disuelto en agua a un soporte de catalizador de silicio- alúmina Siralox (Sasol North America, Houston, Texas). La carga blanco de cesio era 25 % en peso sobre la base del peso final del catalizador. Este material se secó durante 24 horas al vacío a 100 °C y se calcinó a 500 °C durante 6 horas con flujo de aire. Después del calcinado, se añadió platino mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente para lograr una carga final de platino de 1 % en peso. Después de la impregnación, el catalizador se secó y luego se calcinó a 500 °C durante 6 horas con flujo de aire.

Ejemplo 18

Se preparó un silicio modificado con cerio por agregado de solución de nitrato de cerio a gel de silicio (Davisil grade 636, WR Grace Company) hasta lograr una carga final de 25 % en peso de CeO₂. El material obtenido luego se secó a 120 °C durante seis horas y luego se calcinó a 550 °C durante seis horas con flujo de aire. Se añadió nitrato de paladio y se calcinó el material mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente hasta lograr una carga blanco paladio de 0,5 % en peso. Este material luego se secó a 120 °C durante seis horas y luego se calcinó a 550 °C durante seis horas con flujo de aire.

Ejemplo 19

Los sistemas catalizadores referidos en los Ejemplos 14-18 se investigaron respecto de la condensación de fase de vapor de diversos oxigenatos. Los estudios se condujeron mediante el uso de tubos de reactores de acero inoxidable de diámetro interno 8,5 mm y 21,2 mm tal como se describe en el Ejemplo 4 y en el sistema de reactores ilustrado por las Figuras 8 y 10. Se cargaron entre 15 y 18 mililitros de catalizador en el reactor más pequeño, con entre 50 y 70 mililitros de catalizador cargado en el reactor más grande. En todos los casos el catalizador se redujo a 400 °C con flujo de hidrógeno antes del uso.

La fase líquida orgánica se juntó y se analizó tal como se describe en el Ejemplo 5. La Tabla 3 muestra los rendimientos de producto orgánico y la composición como función de las condiciones operativas, la composición del producto de alimentación, y el componente de metal agregado para el catalizador como se describe en los Ejemplos 14 - 18 anteriores. Más del 100% de rendimientos de fase orgánica derivan de incertidumbres experimentales en las mediciones de las velocidades de flujo de corriente del proceso o la composición. Los componentes no fusionados son los componentes que no requieren la formación de nuevos enlaces carbono-carbono producidos a partir de la alimentación dada. Por simplicidad, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no fusionados. El total de productos de condensación son los compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, los cuales requieren de la formación de nuevos enlaces carbono-carbono producidos a partir de los productos de alimentación dados.

Los Experimentos F y G demostraron que la selectividad de producto se puede ver afectada por la elección de la función de hidrogenación, por ejemplo Pt o Pd. Se produjeron parafinas en mayor grado sobre el catalizador que contiene 1% de platino, comparado con el catalizador que contiene 0,5% de paladio. Este último favoreció la producción de monooxigenatos, principalmente cetonas. Los Experimentos H y I también reforzaron este concepto.

5 El Experimento H demuestra que los componentes de monooxigenato fusionados se pueden obtener con alto rendimiento con alcohol isopropílico como alimentación, con >97% del producto orgánico y que contiene >90% del carbono global en la salida del reactor. Al incrementar la temperatura de reacción y mediante el uso de cobre para impulsar las reacciones de hidrogenación, se puede cambiar la selectividad para obtener un rendimiento significativo de olefinas (Experimento I). Los Experimentos J, K y L demuestran que la cantidad de otros catalizadores heterogéneos se puede usar para promover la condensación de oxigenatos seguida de la hidrogenación de los productos iniciales de condensación. Los Experimentos K y L demuestran que a medida que se disminuye la temperatura de 300 °C a 250 °C, la tasa de condensación desciende de manera tal que la conversión a los productos fusionados desciende de 81 % en peso a 18 % en peso en la fase orgánica resultante.

Tabla 3. Condensación de fase vapor de oxigenatos sobre catalizadores básicos

Catalizador		1% Pt / ZnO/Al ₂ O ₃	0,5% Pd / ZnO/Al ₂ O ₃	0,5% Pd / ZnO/Al ₂ O ₃	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	1% Pt / Cs Silicio- alúmina impregnado Siralox	0,5% Pd / Silicio modificado con Ce	0,5% Pd / Silicio modificado con Ce
Experimento		F	G	H	I	J	K	L
Alimentación		49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol	49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol	100% Alcohol isopropílico	100% Alcohol isopropílico	49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol	100% Alcohol isopropílico	100% Alcohol isopropílico
WHSV	peso _{alimentación} /(peso _{catalizador} h)	1	1,5	1,5	2	1,1	1,9	1,9
Hidrógeno añadido	mol _{H₂} /mol _{alimentación}	1	1	0	0	1	0	0
Temperatura	°C	375	375	300	375	325	300	250
Presión	Pa (psig)	*(600)	*(600)	*(600)	† (625)	*(600)	*(600)	*(600)
Rendimiento de fase orgánica	% de carbono de alimentación	75	99	95	55	107	74	98
Desdoblamiento de la composición de fase orgánica								
Hidrocarburos C5-	% en peso	9,6	7,3	0,0	2,4	1,6	0,0	0,0
Oxigenatos C5-	% en peso	6,2	20,9	1,9	14,6	75,8	18,5	81,8
Total de componentes no fusionados	% en peso	15,8	28,2	1,9	16,9	77,4	18,5	81,8
Parafinas C6+	% en peso	49,5	18,9	0,3	1,0	0,0	20,1	0,2
Olefinas C6+	% en peso	4,6	0,0	0,0	15,9	0,0	0,0	0,0
Otros Hidrocarburos C6+	% en peso	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0
Monooxigenatos C6+	% en peso	30,2	51,8	97,3	64,5	22,6	61,0	18,0
Total de Productos de condensación	% en peso	84,2	70,7	97,6	82,5	22,6	81,1	18,2
		* 4.100.000						
		† 4.300.000						

Condensación de oxigenatos mediante el uso de catalizadores ácido-base

Ejemplo 20

5 Se preparó un catalizador de hidrotalcita a partir de un soporte de hidrotalcita disponible en el comercio (ESM-350, ASM Catalysts, Baton Rouge, LA) al moler el material y pasarlo a través de tamices graduados para obtener tamaños de partículas mayores de malla 60 e inferiores a malla 18. El material luego se calcinó en un reactor de tubo de cuarzo a 450 °C durante 6 horas con flujo de nitrógeno.

10 Ejemplo 21

Se añadió platino al catalizador de hidrotalcita del Ejemplo 20 mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente para lograr una carga final blanco de platino de 1 % en peso. El precursor que contiene platino era ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 . El material impregnado se secó durante la noche al vacío a 100 °C y luego se calcinó a 400 °C durante 2 horas con flujo de aire.

Ejemplo 22

20 Se añadieron platino y estaño al catalizador de hidrotalcita del Ejemplo 20 mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente para lograr una carga final blanco de 1 % en peso de Pt y 0,2 % en peso de Sn. El precursor que contiene platino era ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 mientras que el estaño se derivó de cloruro de estaño, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. El material impregnado se secó durante la noche al vacío a 100 °C y luego se calcinó a 400 °C durante 8 horas con flujo de nitrógeno.

25 Ejemplo 23

Se preparó un soporte de catalizadores de 5% de óxido de magnesio sobre zirconia granular mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente para lograr una carga final blanco de 5 % en peso de Mg. Se añadió magnesio como nitrato de magnesio y se secó durante la noche al vacío a 100 °C y luego se calcinó a 450 °C durante 8 horas con flujo de aire. Se añadió una solución acuosa de nitrato de paladio al material calcinado hasta lograr una carga blanco de paladio de 0,5 % en peso mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente. El catalizador se secó por segunda vez y se calcinó a 400 °C durante seis horas con flujo de aire.

Ejemplo 24

35 Se preparó un soporte de catalizadores de aluminato de zinc al mezclar polvo de óxido de zinc y polvo de alúmina (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) para lograr una carga final blanco de 0,85 moles de ZnO respecto de 1 mole de Al_2O_3 . Se agregó ácido nítrico diluido en un nivel de 1 % en peso de HNO_3 respecto de los sólidos totales. La consistencia de masa de la mezcla se ajustó con adición de agua hasta formar una masa lista para la extrusión, y la mezcla se extruyó mediante el uso de un extrusor de escala de laboratorio. El extruido se secó durante la noche al vacío a 100 °C, y luego se calcinó a 750 °C durante 8 horas con flujo de aire. El material obtenido luego se tamizó al tamaño 18 mediante una malla de 60. Se añadió una solución acuosa de nitrato de paladio al material calcinado hasta lograr una carga blanco de paladio de 0,5 % en peso mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente. El catalizador se secó por segunda vez y se calcinó a 400 °C durante seis horas con flujo de aire.

Ejemplo 25

50 Los sistemas catalizadores referidos en los Ejemplos 21-24 se usaron para conducir reacciones de condensación de fase vapor con diversos oxigenatos. Los estudios se condujeron mediante el uso de tubos de reactores de acero inoxidable de diámetro interno 8,5 mm y 21,2 mm tal como se describe en el Ejemplo 4 y en el sistema de reactores ilustrado por los Ejemplos 1 y 3. Se cargaron entre 15 y 18 mililitros de catalizador en el reactor más pequeño, con entre 50 y 70 mililitros de catalizador cargado en el reactor más grande. En todos los casos el catalizador se redujo a 400 °C con flujo de hidrógeno antes del uso.

55 La fase líquida orgánica se juntó y se analizó tal como se describe en el Ejemplo 5. La Tabla 4 muestra los rendimientos de producto orgánico y la composición como función de las condiciones operativas, la composición del producto de alimentación, y el componente de metal agregado para el catalizador como se describe en los Ejemplos 21 y 22 anteriores. Los datos provenientes de los experimentos demuestran que un producto hidrocarburo primario se puede formar a partir de acetona y alcohol isopropílico en ausencia de un componente de hidrogenación metálico agregado. En el Experimento M, el producto de la fase orgánica contenía principalmente ciclohexenos sustituidos con metilo de nueve carbonos, categorizados como otros hidrocarburos C_6+ en la Tabla 4. La adición de platino (Experimento N) a este catalizador favoreció la formación de productos monooxigenatos fusionados, sobre todo cetonas y alcoholes, y la formación de algunas parafinas como resultado de la desoxigenación de las cetonas y los alcoholes. La selectividad luego se cambió a favor de monooxigenatos fusionados al atenuar el platino con estaño y operar a mayor presión (Experimento O). Los Experimentos P, Q, R y S ilustran el impacto de la temperatura de

reacción para la condensación de una alimentación mixta que contiene pentanol y pentanona. A medida que se elevó la temperatura de reacción de 300 °C a 375 °C, apareció un cambio gradual de la composición del producto, con descenso de la selectividad de monooxigenatos fusionados e incremento de la selectividad de parafinas condensadas a medida que se elevaba la temperatura.

5 La Tabla 5 muestra el impacto de los componentes del producto de alimentación y la temperatura de reacción sobre los rendimientos de producto orgánico y la composición para los catalizadores de los Ejemplos 23 y 24. Los Experimentos T y U comparan la condensación de 2-pentanona y 2-metiltetrahidrofurano. En general, la condensación de 2-pentanona es más rápida que la de 2-metiltetrahidrofurano. Sin embargo, alrededor del 30% del tetrahidrofurano se convirtió en productos de condensación en estas condiciones. Los Experimentos 10 y 11 muestran el impacto de la temperatura de reacción cuando se usa alimentación de alcohol isopropílico puro. A 10 300 °C (Experimento V), predominan los productos de condensación monooxigenados, mientras que a 400 °C (Experimento W) una significativa porción de los productos consiste en hidrocarburos. Comparado con otros experimentos listados en las Tablas 4 y 5, el Experimento W es notable en cuanto a que el producto orgánico contenía mayor nivel de olefinas. La adición de ácido valérico a la alimentación (Experimento X) suprimió las tasas 15 globales de condensación y cambió la selectividad de las parafinas y hacia otros hidrocarburos, principalmente compuestos arilo sustituidos.

Más del 100% de rendimientos de fase orgánica derivan de incertidumbres experimentales en las mediciones de las 20 velocidades de flujo de corriente del proceso o la composición. Los componentes no fusionados son los componentes que no requieren la formación de nuevos enlaces carbono-carbono producidos a partir de la alimentación dada. Por simplicidad, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no fusionados. El total de productos de condensación son los compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, los cuales requieren de la formación de nuevos enlaces carbono-carbono producidos 25 a partir de los productos de alimentación.

Tabla 4. Condensación de fase vapor de oxigenatos sobre catalizadores de hidrotalcita

Función metal	Ninguna	1% Pt	1% Pt, 0,2% Sn	1% Pt, 0,2% Sn	1% Pt, 0,2% Sn	1% Pt, 0,2% Sn	1% Pt, 0,2% Sn
Experimento	M	N	O	P	Q	R	S
Alimentación	50% Alcohol isopropílico, 50% Acetona	50% Alcohol isopropílico, 50% Acetona	50% Alcohol isopropílico, 50% Acetona	49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol	49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol	49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol	49,5% 2-Pentanona, 50,5% 2-Pentanol
WHSV	1,0	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Hidrógeno agregado	0,5	0	0	1	1	1	1
Temperatura	350	350	350	300	325	350	375
Presión	*(100)	*(100)	†(600)	† (600)	† (600)	† (600)	† (600)
Rendimiento de fase orgánica	61	95	91	108	104	108	85
Desdoblamiento de la composición de la fase orgánica							
Hidrocarburos C5-	2,8	3,6	1,0	4,6	7,1	9,4	20,0
Oxigenatos C5-	11,9	16,0	5,8	41,9	21,4	13,7	8,8
Total de componentes no fusionados	14,7	19,6	6,8	46,5	28,5	23,1	28,8
Parafinas C6+	0,0	13,1	7,6	2,2	11,3	28,6	53,0
Olefinas C6+	5,1	1,2	1,0	0,0	0,2	0,0	0,0
Otros hidrocarburos C6+	72,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Monooxigenatos C6+	5,7	54,3	80,4	51,4	60,1	47,8	18,2
Total de productos de condensación	83,5	68,6	89,0	53,6	71,6	76,5	71,2
* 690.000							
† 4.100.000							

Tabla 5. Condensación de fase vapor de oxigenatos sobre catalizadores de zirconia impregnada con magnesio y de aluminato de zinc

Catalizador		0,5% Pd / 5% Mg Zirconia	0,5%Pd/5%Mg Zirconia	0,5% Pd / Aluminato de zinc (0,85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	0,5% Pd / Aluminato de zinc (0,85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	0,5% Pd / Aluminato de zinc (0,85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)
Experimento		T	U	V	W	X
Alimentación		100% 2- pentanona	100% 2- metiltetrahydrofurano	100% Alcohol isopropílico	100% Alcohol isopropílico	90% Alcohol isopropílico, 10% ácido valérico
WHSV	peso _{alimentación} / (peso _{catalizador} h)	2	2	1	1	1
Hidrógeno agregado	mol _{H₂} /mol _{alimentación}	1	1	0	0	0
Temperatura	°C	400	400	300	400	400
Presión	PA (psig)	*(600)	1(625)	*(600)	*(600)	*(600)
Rendimiento de fase orgánica	% de carbono de alimentación	85	76	104	58	53
Desdoblamiento de la composición de la fase orgánica						
Hidrocarburos C5-	% en peso	7,4	4,0	0,4	2,8	2,0
Oxigenatos C5-	% en peso	21,4	66,5	5,2	6,9	17,3
Total de componentes no fusionados	% en peso	28,8	70,6	5,6	9,7	19,3
Parafinas C6+	% en peso	22,1	10,9	3,4	17,1	5,6
Olefinas C6+	% en peso	0,0	2,8	0,0	23,8	13,6
Otros hidrocarburos C6+	% en peso	1,3	0,3	0,0	8,1	19,8
Monooxigenatos C6+	% en peso	46,5	14,7	90,8	41,2	38,6
Total de productos de condensación	% en peso	69,9	28,8	94,2	90,1	77,7
*4.100.000						
† 4.300.000						

Condensación básica de oxigenatos seguido de desoxigenación

5

Ejemplo 26

Se preparó un soporte de catalizador de aluminato de zinc de modo similar al del Ejemplo 13 excepto que la cantidad de óxido de zinc se redujo a un blanco de una relación de 0,85 moles de ZnO respecto de 1 mol de Al₂O₃.

10

Ejemplo 27

Se añadió ácido hexacloroplatínico al material calcinado del Ejemplo 26 mediante el uso de técnica de impregnación por humectación incipiente hasta lograr una carga blanco platino de 1,0 % en peso. El catalizador se secó durante la noche al vacío a 100 °C y se calcinó a 400 °C con flujo de aire.

15

Ejemplo 28

Los sistemas catalizadores referidos en los Ejemplos 27 y 15 se analizaron para la condensación de fase vapor de diversos oxigenatos y la posterior conversión a hidrocarburos. Los estudios se condujeron mediante el uso de tubos reactores de acero inoxidable de 21,2 mm de diámetro interno tal como se describe en el Ejemplo 4, y el sistema de reactores tal como se ilustra en los Ejemplos 2 y 3. Se cargaron aproximadamente 100 mililitros de cada catalizador en dos reactores separados. Los dos reactores se dispusieron de manera tal que el efluente del primer reactor fluyera al segundo reactor. El primer reactor contenía el catalizador del Ejemplo 15 y el segundo reactor contenía el catalizador del Ejemplo 27. El catalizador se redujo a 400 °C con flujo de hidrógeno antes del uso. En todos los casos, se combinó hidrógeno con la alimentación antes de ingresar en el reactor.

20

25

- Los productos se separaron y analizaron como se describe en el Ejemplo 5. La Tabla 6 muestra los rendimientos de producto orgánico y la composición como función de las condiciones operativas y la composición del producto de alimentación obtenido de las reacciones consecutivas. Los componentes no fusionados son los componentes que no requieren la formación de nuevos enlaces carbono-carbono producidos a partir de la alimentación dada. Por simplicidad, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no fusionados. El total de productos de condensación son los compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, los cuales requieren de la formación de nuevos enlaces carbono-carbono producidos a partir de los productos de alimentación.
- Los Experimentos AA, BB, CC y DD demuestran que se pueden emplear diversos oxigenatos en las reacciones consecutivas de condensación y desoxigenación para obtener un producto que contiene principalmente alcanos C6+. Los productos contienen una mayor fracción de alcanos y bajos niveles de compuestos oxigenados, comparados con los resultados que se muestran en la Tabla 3. Esto demuestra que el uso de catalizadores con diferente funcionalidades (es decir un catalizador básico + de hidrogenación en un primer reactor seguido de un catalizador ácido + básico + de hidrogenación en el segundo reactor) pueden ser más efectivos para la producción de hidrocarburos a partir de compuestos oxigenados que el uso de un catalizador que sólo contiene funciones básicas y de hidrogenación. En el Experimento EE, el producto orgánico obtenido en los Experimentos AA a DD se reciclaron a través del sistema de reacción. Después de este tratamiento, el producto final contenía principalmente alcanos con sólo trazas de componentes que contienen oxígeno. Los hidrocarburos así producidos serían valiosos para el uso como combustibles líquidos tales como gasolina, diésel, y combustible para aviones.

Tabla 6. Condensación de fase vapor y desoxigenación de oxigenatos

Experimento		AA	BB	CC	DD	EE
Alimentación		100% Alcohol isopropílico	50% Alcohol isopropílico + 50% 2-Pentanona	100% 2-Pentanona +	50% Acetona + 50% 2-Pentanona	Fase orgánica de AA-DD
WHSV	$\frac{\text{peso}_{\text{alimentación}}}{(\text{peso}_{\text{catalizador}} \text{ h})}$	1,9	2,2	2,1	2,0	2,0
Hidrógeno agregado	$\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{alimentación}}$	1,5	1,7	2	2	>2
Temperatura de reactor 1	°C	300	300	300	300	325
Temperatura de reactor 2	°C	350	375	375	375	375
Presión	Pa (psig)	*(625)	*(625)	*(625)	*(625)	*(625)
Rendimiento de fase orgánica	% de carbono de alimentación	81	76	80	93	87
Desdoblamiento de la composición del producto						
Hidrocarburos C5-	% de carbono de alimentación	8	11	15	33	15
Oxigenatos C5-	% de carbono de alimentación	3	2	2	4	0
Total de componentes no fusionados	% de carbono de alimentación	11	13	18	37	15
Alcanos C6+	% de carbono de alimentación	71	71	65	56	74
Alquenos C6+	% de carbono de alimentación	0	0	0	0	0
Otros hidrocarburos C6+	% de carbono de alimentación	0	0	0	0	0

Desdoblamiento de la composición del producto						
Monooxigenatos C6+	% de carbono de alimentación	6	5	3	2	0
Total de productos (condensación)	% de carbono de alimentación	77	76	68	58	74
*4.300.000						

Fraccionamiento del producto.

5 Ejemplo 29

El material del Experimento EE del Ejemplo 28 se juntó y se sometió a una etapa de destilación. La destilación se condujo a presión atmosférica mediante un aparato de destilación simple de lotee único de laboratorio. 2,950 litros del producto líquido se añadieron a un frasco calentado de base redonda que ofició de reebullidor al comienzo del experimento. El producto original se condensó y se segregó en muestras separadas sobre la base de la temperatura de la fase vapor en equilibrio con el líquido en ebullición, con un análisis de las fracciones completado como se describe en el Ejemplo 5. La distribución de la cantidad de carbonos de las fracciones del producto se muestra en la Tabla 7. Todas las fracciones contenían principalmente alcanos.

15 Las fracciones recuperadas con un punto de ebullición inferior a 150 °C contenían alcanos sobre todo en el rango C₅₋₁₀ y serían adecuadas como componente de mezclas de gasolina. Los materiales con alto rango de punto de ebullición podrían ser útiles para la incorporación en combustibles destilados, queroseno y diésel.

20 Ejemplo 30

Los productos destilados con ebullición en el rango de 150 °C a 250 °C se analizaron respecto de la adecuación como combustible para aviones mediante un servicio de pruebas comerciales (Intertek Testing Services, Illinois) de acuerdo con el método de prueba ASTM D1655. La muestra pasó todas las especificaciones requeridas con la excepción de las especificaciones de punto de flash y densidad. Es probable que la especificación de punto de flash se pueda cumplir mediante la adopción de una mejor destilación del producto, mientras que la baja densidad se puede atribuir al alto nivel de alcanos en la muestra.

Tabla 7. Resultados de la destilación del producto del Ejemplo 30

Rango de ebullición	°C	Material inicial	Menos de 100	100 a 150	150 a 250	Más de 250
Volumen recuperado	mililitros	2950	750	750	1300	180
Total Alcanos	% en peso	99,8	100,0	100,0	99,4	91,4
Cantidad de carbonos	Desdoblamiento por cantidad de carbono de las especies					
C ₄₋	% en peso	0,2	0,4			
C ₅₋₉	% en peso	52,6	96,0	78,1	13,7	
C ₁₀₋₁₄	% en peso	41,3	3,6	21,9	78,3	29,9
C ₁₅₊	% en peso	5,7			7,4	61,5

30 Producción de compuestos C₅₊ a partir de glicerol mediante un sistema de catalizador único

Ejemplo 31

35 Se preparó un sistema catalizador bimetálico que contiene platino y renio (5 % en peso de platino con una relación molar de Pt:Re de 1:2,5) con soporte sobre carbono activado (Calgon UU carbono de malla 60x120) mediante el uso de la técnica de humectación incipiente. Se añadió carbón activado lentamente a una solución 30% de peróxido de hidrógeno. Tras completar la adición del carbono, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con agua desionizada, y luego se secó al vacío a 100 °C. Se aplicó una solución de fase acuosa, con un volumen igual al volumen de humectación incipiente para impregnar el carbono, 10,4 ml, y que contiene hexacloroplatinato de dihidrógeno (IV) hexahidrato (Alfa Aesar, 39,85% Pt) y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76,41% HReO₄) gota a gota, con agitación, a carbono con función de peróxido de hidrógeno. El carbono humectado se secó a 100 °C con vacío.

Ejemplo 32

104,4 gramos del catalizador 1:2,5 Pt/Re se cargaron en un tubo de reactor de 63,5 cm de longitud tal como se describe en los Ejemplo 4 y Ejemplo 1, excepto que el perfil de la temperatura se controló por intercambio de calor con una corriente de aire caliente provista por un fuelle y un calentador tal como se ilustra en la Figura 7. El catalizador se redujo con flujo de hidrógeno a 350 °C durante dos horas antes de introducir la alimentación líquida en el lecho del catalizador. Se alimentó 50 % en peso de glicerol (Colgate Palmolive grado USP) que contiene aproximadamente 20 ppm de sulfato en solución acuosa con flujo hacia abajo a través del reactor después de ser precalentado a 182 °C con una velocidad espacial de peso por hora de 0,97 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Se alimentó aire caliente en flujo hacia arriba a través del espacio anular a 409 °C. Se midió el perfil de temperatura axial dentro del centro del lecho de catalizador mediante una termocupla deslizante como se muestra en el Ejemplo 4, y se ilustra en la Figura 13. La presión del separador se mantuvo en 600 psig. El efluente proveniente del reactor se enfrió con un fusionador enfriado a agua y se separó en un separador de tres fases. Los productos de fase gaseosa se analizaron con cromatografía de gas que permitió el análisis de hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, y hexano. Se juntó una fase orgánica, se pesó, y se envió a Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) para el análisis de gasolina. La fase acuosa se juntó y se pesó, y luego se analizó por GCMS y por GC-FID. En este sistema, hubo una completa conversión del glicerol. La Tabla 8 siguiente muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de compuestos del producto que contienen carbono.

Tabla 8. Rendimientos para la conversión de Glicerol del Ejemplo 32

Productos	
moles de H ₂ /mol de alimentación de glicerol	1,03
	%Carbono/Carbono en la alimentación
CO ₂	31,79
Metano	7,35
Etano	7,28
Propano	5,25
Butano	0,56
Pentano	1,40
Hexano	2,05
C ₇ - C ₁₃ Normal	0,87
C ₄ - C ₁₃ Iso	2,87
Aromático C ₆ - C ₁₂	3,87
Naftaleno/Naftenos C ₈ - C ₁₁	1,89
Olefinas C ₅ - C ₁₀	5,67
Compuestos oxigenados C ₄ - C ₆ en la fase orgánica	1,86
Etanol en la fase acuosa	0,39
Ácido acético en la fase acuosa	1,33
Acetona en la fase acuosa	13,19
Ácido propiónico en la fase acuosa	4,69
Propilenglicol en la fase acuosa	2,79
1-Propanol en la fase acuosa	1,71
Alcohol isopropílico en la fase acuosa	1,28
C ₄ /C ₅ /C ₆ en la fase acuosa	2,20

Producción de compuestos C₅+ a partir de alcohol de azúcares

Ejemplo 33

Se condujeron experimentos con soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados (por ejemplo, 50 % en peso de mezcla de glicerol/agua o 50 % en peso de mezcla de sorbitol/agua) introducidas en el sistema de reactor del Ejemplo 1. El producto de alimentación luego se modificó por la adición de K₂SO₄ en diversas concentraciones (1, 20, o 50 ppm).

Ejemplo 34

Un total de 10,61 gramos del catalizador 1:2,5 Pt/Re se cargó en el tubo de reactor de 8,5 mm de acero inoxidable que se describe en el Ejemplo 4. El catalizador se redujo con flujo de hidrógeno a 350 °C durante dos horas antes de

5 introducir la alimentación líquida en el lecho del catalizador. Una solución 50 % en peso de glicerol que contiene aproximadamente 1 ppm de una solución de sulfato en agua se alimentó flujo hacia abajo a través del reactor con una WHSV de 1,24 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Se realizaron pruebas posteriores con 20 ppm y 50 ppm de sulfato añadido como K₂SO₄. Los calentadores de bloque se controlaron a 260 °C y la presión del separador se mantuvo a 4.100.000 Pa (600 psig).

10 Se juntó una fase orgánica de las separaciones, se pesó y se analizó con GC-MS tal como se describe en el Ejemplo 5. La Tabla 9 siguiente muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de compuestos de producto que contiene carbono con las diferentes cantidades de sulfato añadidas al sistema. En este sistema, hubo conversión completa del glicerol. La tabla muestra que se generó una fase orgánica líquida con la adición de sulfato mayor de 20 ppm.

Tabla 9. Rendimientos de productos que contienen hidrógeno y carbono del Ejemplo 34

K ₂ SO ₄ de carga de sulfato	1	20	50
Temperatura de bloque 1 (°C) (Figura 8, 10a)	260	260	260
Temperatura de bloque 2 (°C) (Figura 8, 10b)	260	260	260
Temperatura de bloque 3 (°C) (Figura 8, 10c)	260	260	260
Temperatura de bloque 4 (°C) (Figura 8, 10d)	260	260	260
H ₂ producido /mol de alimentación de glicerol	1,67	1,26	0,72
	%Carbono/Carbono en la alimentación		
CO ₂	48,9%	44,4%	27,4%
CH ₄	14,5%	12,7%	6,1%
C ₂ H ₆	18,9%	16,0%	6,0%
C ₃ H ₈	9,4%	7,4%	4,8%
C ₄ H ₁₀	0,6%	0,7%	0,2%
C ₅ H ₁₂	1,0%	1,0%	0,3%
C ₆ H ₁₄	1,1%	0,7%	0,1%
Hydrocarburos C ₆ ⁺ en la fase orgánica	0,0%	0,4%	5,4%
Oxigenatos C ₂ - C ₆ en la fase orgánica	0,0%	1,7%	7,9%
Oxigenatos C ₂ - C ₆ en la fase acuosa	6,9%	13,3%	42,6%

15 Ejemplo 35

Un total de 10,61 gramos del catalizador 1:2,5 Pt/Re se cargó en el tubo de reactor de 8,5 mm de acero inoxidable que se describe en el Ejemplo 4 y el sistema de reactor ilustrado en el Ejemplo 1. El catalizador se redujo con flujo de hidrógeno a 350 °C durante dos horas antes de introducir la alimentación líquida en el lecho de catalizador. Una solución 50 % en peso de glicerol que contiene aproximadamente 1 ppm o 20 ppm de una solución de sulfato en agua se alimentó flujo hacia abajo a través del reactor con una WHSV de 1,24 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Los calentadores de bloque se controlaron de manera tal que los primeros 10,1 cm del reactor se mantuvieron a 260 °C, los segundos 10,1 cm del reactor eran a aproximadamente 306 °C, los siguientes 10,1 cm del reactor eran de aproximadamente 355 °C, y los últimos 10,1 cm del reactor a 400 °C. La presión del separador se mantuvo a 4.100.000 Pa (600 psig).

El efluente del reactor se enfrió con un fusionador enfriado a agua, se separó en un separador de tres fases, y luego se analizó tal como se describe en el Ejemplo 5. En este sistema, hubo completa conversión del glicerol. La Tabla 10 siguiente muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de compuestos de producto que contienen carbono.

Tabla 10. Rendimientos de productos que contienen hidrógeno y carbono del Ejemplo 35

K ₂ SO ₄ de carga de sulfato	1	20
Temperatura de bloque 1 (°C)	260	260
Temperatura de bloque 2 (°C)	307	305
Temperatura de bloque 3 (°C)	354	356
Temperatura de bloque 4 (°C)	400	400
H ₂ producido /mol de alimentación de glicerol	1,01	0,83
	%Carbono/Carbono en la alimentación	
CO ₂	42,8%	41,7%
CH ₄	15,7%	16,1%
C ₂ H ₆	15,8%	11,9%
C ₃ H ₈	19,9%	18,2%

	%Carbono/Carbono en la alimentación	
C ₄ H ₁₀	1,8%	3,0%
C ₅ H ₁₂	2,3%	3,4%
C ₆ H ₁₄	1,0%	1,7%
Hidrocarburos C ₆ + en la fase orgánica	0,0%	1,1%
Oxigenatos C ₂ - C ₆ en la fase orgánica	0,0%	0,7%
Oxigenatos C ₂ - C ₆ en la fase acuosa	0,2%	0,1%

Ejemplo 36

5 Se preparó un sistema catalizador biometálico que contiene platino y renio (5 % en peso de platino con una relación molar de Pt:Re de 1:5) con soporte de carbón activado (Calgon UU de carbono de malla 60x120) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente. El carbón activado se añadió lentamente a una solución 30% de peróxido de hidrógeno. Tras completar la adición de carbono, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con agua desionizada, y luego se secó al vacío a 100 °C. Se aplicó una solución acuosa, con un volumen igual al volumen de humectación incipiente para impregnar el carbono, 10,4 mL, y que contiene hexafluoroplatinato de dihidrógeno (IV) hexahidrato (Alfa Aesar, 39,85% Pt) y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76,41% HReO₄) gota a gota, con agitación, a carbono con función de peróxido de hidrógeno. El carbono humectado se secó a 100 °C con vacío.

Ejemplo 37

11,97 gramos del catalizador 1:5 Pt/Re que se describe en el Ejemplo 36 se cargaron en el tubo de reactor de acero inoxidable de 8,5 mm de diámetro que se describe en el Ejemplo 4 y el sistema de reactor ilustrado en el Ejemplo 1. El catalizador se redujo con flujo de hidrógeno a 350 °C durante dos horas antes de introducir la alimentación líquida en el lecho del catalizador. Se introdujo una solución 57,2 % en peso de sorbitol que contiene 0 ppm de sulfato en solución acuosa con flujo hacia abajo a través del reactor a una WHSV de 1,20 gramos de sorbitol por gramo de catalizador por hora. Los calentadores de bloque se controlaron de manera tal que los primeros 10,1 cm del reactor se mantuvieron a 260 °C, los segundos 10,1 cm del reactor eran a aproximadamente 360 °C, y los últimos 10,1 cm del reactor a 410 °C. La presión del separador se mantuvo a 4.100.000 (600 psig). El efluente del reactor se enfrió con un fusionador enfriado a agua, se separó en un separador de tres fases. Las fracciones de producto se analizaron como se describe en el Ejemplo 5. Además, se juntó una fase orgánica, se separó, se pesó, y se envió una muestra al Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) para el análisis de gasolina. En este sistema, hubo una completa conversión del glicerol. La Tabla 11 siguiente muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de compuestos del producto que contienen carbono.

Tabla 11. Rendimientos de productos que contienen hidrógeno y carbono del Ejemplo 37

Temperatura de bloque 1 (°C) (Figura 8, 10a)	260
Temperatura de bloque 2 (°C) (Figura 8, 10b)	260
Temperatura de bloque 3 (°C) (Figura 8, 10c)	360
Temperatura de bloque 4 (°C) (Figura 8, 10d)	410
Productos	
moles de H ₂ /mol de alimentación de sorbitol	1,36
%Carbono/Carbono en la alimentación	
CO ₂	44,37
Metano	9,24
Etano	8,25
Propano	11,74
Butano	6,53
Pentano	5,66
Hexano	3,79
C ₇ - C ₁₃ Normal	0,08
Isoparafina C ₄ - C ₁₃	0,99

%Carbono/Carbono en la alimentación	
Aromático C ₆ - C ₁₂	2,45
Naftaleno/Naftenos C ₈ - C ₁₁	0,93
Olefinas C ₅ - C ₁₀	0,45
Compuestos C ₄ - C ₆ oxigenados en la fase orgánica	1,68
Oxigenatos en la fase acuosa	3,83

Conversión de oxigenatos en compuestos C₅₊ mediante el uso de catalizadores ácidos

5 Ejemplo 38

Se preparó una solución acuosa 1,0 molar de nitrato de lantano y se añadieron extruidos de H-mordenita (BASF 712A-5-2641-1) para un objetivo de 3 % en peso de La sobre el catalizador después de la posterior descomposición del precursor metálico. La solución de La se mezcló brevemente con el catalizador y luego se remojó a 80 °C durante 6 horas. Luego se extrajo el exceso de líquido y se enjuagó el catalizador con agua desionizada. El catalizador luego se secó en estufa de vacío y se calcinó en aire a 55 °C. Después se molió el catalizador y se tamizó para restringir el tamaño de las partículas a las que son retenidas en una malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18.

15 Ejemplo 39

Se añadió agua desionizada a los extruidos de H-mordenita (BASF 712A-5-2641-1, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) hasta que el adicional de agua cubriera el soporte. Luego se añadió una solución acuosa 0,36 molar de nitrato de níquel al soporte húmedo hasta un objetivo de 1 % en peso de Ni después de la descomposición del precursor metálico. El catalizador se mezcló brevemente y se dejó en remojo durante 48 horas. El catalizador luego se secó en estufa de vacío y se calcinó al aire a 400 °C.

25 Ejemplo 40

Se preparó una solución acuosa 1,0 molar cloruro de europio y se añadió a H-mordenita (BASF 712A-5-2641-1, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) hasta un objetivo de 3 % en peso de Eu sobre el catalizador después de la descomposición del precursor metálico. La solución de Eu se mezcló brevemente con el catalizador y luego se dejó en remojo a 80 °C durante 6 horas. Luego se extrajo el exceso de líquido y el catalizador se enjuagó con agua desionizada. El catalizador luego se secó en estufa de vacío y se calcinó al aire a 550 °C. A continuación se molió el catalizador y catalizador y se tamizó para restringir el tamaño de las partículas a las que son retenidas en una malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18.

35 Ejemplo 41

Extruidos de H-Beta zeolita (extruidos de 1,6 mm de diámetro) se molieron y se tamizaron para restringir el tamaño de las partículas a las que son retenidas en una malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18. Se añadió una solución acuosa de nitrato de galio por humectación incipiente hasta un objetivo de 1,2 % en peso de Ga sobre el catalizador después de la descomposición del precursor metálico. El catalizador luego se secó en estufa de vacío y se calcinó al aire a 400 °C.

Ejemplo 42

Se diluyó ácido fosfórico con agua desionizada y se añadió por humectación incipiente a un soporte Davicat SiO₂/Al₂O₃ (Grace-Davis, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) hasta un objetivo de 5 % en peso de fósforo sobre el catalizador. El catalizador luego se secó en estufa de vacío durante la noche y luego se calcinó en una corriente de flujo de aire a 500 °C.

50 Ejemplo 43

Se añadió una solución acuosa de nitrato de níquel a una preparación de zeolita ZSM-5 ligada a alúmina (SiO₂:Al₂O₃ 30:1, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para un objetivo de carga de níquel de 1,0 % en peso. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una

corriente de flujo de aire a 400 °C.

Ejemplo 44

- 5 Se añadió una solución acuosa de nitrato de galio a una preparación de zeolita ZSM-5 ligada a alúmina ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 80:1, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para un objetivo de carga de galio de 1,2 % en peso. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una corriente de flujo de aire a 400 °C.

10

Ejemplo 45

- 15 Los sistemas catalizadores producidos mediante los métodos de los Ejemplos 38 a 44 se investigaron respecto de la condensación de fase vapor de diversos oxigenatos a una temperatura de 325 °C a 375 °C y una presión total entre 1.400.000 Pa y 4.300.000 Pa (200 psig y 625 psig) y con WHSV que varían de 1,9 a 42,8. En estas investigaciones, se usaron dos tamaños diferentes de reactores; se cargaron 15 y 18 mililitros de catalizador en un tubo de reactor de acero inoxidable de 8,5 mm de diámetro interno o entre 50 y 70 mililitros de catalizador se cargaron en un tubo de reactor de acero inoxidable de 21,2 mm de diámetro interno (Ejemplo 4). El flujo del proceso de reacción era el que se describe en el Ejemplo 1 o el Ejemplo 3 según el producto de alimentación, con un análisis completado tal como se describe en el Ejemplo 5.

20

- 25 Las condiciones operativas y los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 12. Cuando las composiciones de alimentación suman menos del 100%, el resto es agua. Tal como muestran estos resultados, diversos oxigenatos, incluso alcoholes y cetonas, tanto de 3 carbonos como de 5 carbonos, son sustratos que se pueden convertir en hidrocarburos C_{5+} para un amplio rango de condiciones. Las zeolitas son particularmente útiles en estas conversiones, tal como se muestra en los experimentos FF, GG, HH, II, JJ, LL y MM. Los Experimentos FF, GG, HH, II y JJ demuestran que los principales productos de la conversión de alcohol a través de mordenita y beta zeolitas eran productos de condensación olefínica. El catalizador de silicio alúmina impregnado con fósforo, el experimento KK, demostró un perfil de selectividad de un producto similar. En contraste, los catalizadores basados en ZSM-5, los Experimentos LL y MM, produjeron significativas fracciones de componentes aromáticos y parafínicos.

30

Tabla 12. Condensación de fase vapor de oxigenatos sobre catalizadores ácidos

Catalizador	La/mordenita	Ni/mordenita	Eu/mordenita	Eu/mordenita	Ga/Beta	5% fósforo/Silicio- alúmina	Ni / 30:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5	Ga/ 80:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5
Experimento	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
Alimentación	50% 2-pentanol	50% alcohol isopropílico	59% 2-pentanol	50% alcohol isopropílico	50% alcohol isopropílico	90% alcohol isopropílico	50% alcohol isopropílico	89,6% Acetona
WHSV	1,9	2,1	2,2	1,9	3,1	2,7	42,8	2,1
Temperatura del reactor	325	350	325	375	375	375	375	375
Presión	*(625)	*(625)	† (600)	† (600)	† (600)	† (600)	§ (200)	*(625)
Reactor Salida Rendimiento Distribución								
Alcanos C ₄₋	2,9	0,7	3,9	3,6	1,2	1,6	9,6	7,0
Olefinas C ₄₋	19,5	47,7	11,3	32,9	32,5	73,5	10,8	0,5
Total Hidrocarburos C ₄₋	223	48,4	15,3	36,5	33,7	75,1	20,5	7,5
Parafinas C ₅₊	6,6	0,8	16,9	3,1	4,3	1,9	29,6	8,5
Olefinas C ₅₊	56,2	46,9	43,1	56,6	52,0	18,4	21,7	0,1
Naftenos	0,0	2,5	1,5	5,6	3,2	3,4	2,7	1,0
Aromáticos	0,0	0,0	1,4	0,0	2,0	0,0	18,0	79,1
Otros Hidrocarburos C ₅₊	0,8	0,1	5,7	1,5	0,2	0,0	7,1	0,0
Total Hidrocarburos C ₅₊	63,6	50,3	68,6	66,7	61,8	23,7	79,2	88,6
* 4,300,000 † 4,100,000 § 1,4000,000								

Producción de compuestos C₅₊ a partir de hidrocarburos oxigenados.

Ejemplo 46

- 5 Se siguió una técnica de preparación de catalizador idéntica a la del Ejemplo 44 con la excepción de que el material de ZSM-5 ligado a alúmina tenía una proporción de SiO₂:Al₂O₃ de 30:1.

Ejemplo 47

- 10 Un catalizador producido mediante el uso del método del Ejemplo 46 se investigó para determinar la condensación de fase vapor de una mezcla de oxigenatos a 375 °C y 1.400.000 Pa (200 psig). En esta investigación, 11,3 gramos de catalizador se cargaron en un tubo de reactor de acero inoxidable de 8,5 mm de diámetro interno tal como se describe en el Ejemplo 4. El flujo de proceso de reacción era el que se describe en el Ejemplo 3. La mezcla de oxigenato incluía, en peso, 25% de 2-pentanona, 20% de 3-pentanona, 20% de 2-pentanol, 10% de alcohol isopropílico, 10% de ácido valérico, 5% de 2-metil-tetrahidrofurano. Esta mezcla se añadió mediante el uso de una bomba del sistema de reactor del Ejemplo 3 mientras que la segunda bomba añadía agua para que la alimentación combinada total contuviera 60 % en peso de agua y 40 % en peso de oxigenatos mixtos.

- 20 El proceso se monitoreó durante un periodo de 128 horas, con extracción periódica de muestras desde el sistema a fin de analizar el rendimiento del proceso. Cada análisis se completó tal como se describe en el Ejemplo 5. La Figura 15 muestra la fracción de carbono de alimentación que salía del sistema de reactor como compuestos C₅₊ en función del tiempo. La Figura 16 muestra la fracción de carbono de alimentación que salía del sistema de reactor como hidrocarburo aromático en función del tiempo. La Figura 14 muestra la fracción de carbono de alimentación que salía del sistema de reactor como oxigenatos en función del tiempo.

- 25 Tal como muestran las Figuras 14, 15 y 16, el sistema catalizador puede operar durante periodos prolongados con una mezcla de oxigenato que contiene una mezcla de oxigenatos, incluso alcoholes, cetonas, un ácido y un tetrahidrofurano. Con el tiempo, la producción de compuestos C₅₊ se mantiene relativamente estable, mientras que la cantidad de hidrocarburos aromáticos presentes en el producto desciende y aumenta el desdoblamiento de los compuestos oxigenados (Figura 14). Se cree que la desactivación del catalizador se debe sobre todo a la acumulación de depósitos carbonáceos que limitan la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos.

Ejemplo 48

- 35 Una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico se añadió a un carbono soporte de catalizador de carbono (OLC-AW, Calgon, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 50 después de pasar a través de una pantalla de malla 120) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para lograr una carga de platino de 1,8% y una carga de renio de 6,3% sobre el catalizador después de la posterior descomposición de los precursores metálicos. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se redujo en una corriente de flujo de hidrógeno a 400 °C. Después de ser reducido, el catalizador se almacenó en una atmósfera de nitrógeno hasta su uso.

Ejemplo 49

- 45 Se siguió una técnica de preparación de catalizador idéntica a la del 44, con la excepción de que el material de ZSM-5 ligado a alúmina tenían una proporción de SiO₂:Al₂O₃ de 150:1.

Ejemplo 50

- 50 Ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico disueltos en agua se añadieron a un soporte de catalizador monoclinico de zirconia (NorPro Saint Gobain, código de producto SZ31164, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para lograr una carga de platino de 1,8% y una carga de renio de 6,3% sobre el catalizador después de la posterior descomposición de los precursores metálicos. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una corriente de flujo de aire a 400 °C.

Ejemplo 51

- 60 Se siguió el mismo procedimiento usado para preparar el catalizador del Ejemplo 50 con la excepción de que la carga objetivo de renio era del 1,8%.

Ejemplo 52

- 65 Una zeolita ZSM-5 de proporción 80:1 SiO₂:Al₂O₃ (Zeolite International, CBV 8014) se mezcló con una relación molar 1:1 de polvos de ZnO y Al₂O₃ de manera tal que el ZnO y el Al₂O₃ (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) combinados comprendieran 30 % en peso del total de sólidos. Se añadió ácido nítrico diluido en el nivel de

2 % en peso de HNO₃ a la combinación de ZnO y Al₂O₃. Se ajustó la consistencia de la masa con adición de agua para formar una masa para trabajar adecuada para la extrusión y la mezcla se extruyó mediante un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche al vacío a 100 °C y luego se calcinaron a 600 °C con flujo de aire.

5 Ejemplo 53

10 Una solución acuosa de nitrato de galio se añadió al material del Ejemplo 52, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18, mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para lograr un objetivo de carga de galio de 1,2 % en peso. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una corriente de flujo de hidrógeno a 400 °C.

Ejemplo 54

15 Una solución acuosa de nitrato de níquel se añadió al material del Ejemplo 52, con tamaños de partículas restringido a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18, mediante el uso de una técnica de humectación incipiente para lograr un objetivo de carga de níquel del 1,0 % en peso. La preparación se secó durante la noche en estufa de vacío y luego se calcinó en una corriente de flujo de hidrógeno a 400 °C.

20 Ejemplo 55

25 Los sistemas catalizadores referidos en los Ejemplos 6, 46, 48, 49, 51, 53 y 54 se investigaron para la conversión de glicerol, sorbitol, sacarosa, y xilosa en hidrocarburos mediante el uso de la configuración de reactor que se describe en el Ejemplo 2. Los estudios se condujeron mediante el uso de dos reactores de acero inoxidable de 21,2 mm de diámetro interno que se muestran en el Ejemplo 4, con un análisis completado como se describe en el Ejemplo 5. Se colocó zirconia con tungsteno (NorPro-Saint Gobain, código de producto SZ61143, con tamaños de partículas restringidos a los retenidos en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de una pantalla de malla 18) en la parte superior del catalizador de condensación instalado en el segundo reactor a fin de proveer una zona de vaporización del efluente del primer reactor antes de entrar en el catalizador de condensación.

30 La Tabla 13 muestra los resultados de estas investigaciones. Para el Experimento NN (38% de sacarosa + 7% de xilosa), se combinó una corriente de hidrógeno con una tasa de flujo dirigido igual a tres veces los moles de sacarosa más 1,5 veces los moles de xilosa con la alimentación antes de ingresar en el reactor. Los demás experimentos se condujeron sin provisión externa de hidrógeno. Los calentadores externos al reactor, que se muestran en la Figura 9 como 10a, 10b, 10c, 10d, 23a, 23b, 23c y 23d, se usaron para mantener las temperaturas de las paredes del reactor tal como se indica en la Tabla 13. Los productos de hidrocarburos de estos estudios, descritos en la Tabla 13, se agruparon en una fracción C₄₊, que está predominantemente presente en la fase gas a temperatura y presión ambiente, y una fracción C₅₊, que generalmente es adecuada para su incorporación en los combustibles líquidos. Los resultados demuestran que diversos azúcares y alcoholes polihídricos se pueden
35 convertir fácilmente en hidrocarburos C₅₊ mediante los procesos descritos en la presente. Los productos contienen principalmente parafina y constituyentes aromáticos. El desdoblamiento de parafinas y aromáticos dentro de la presente muestra se presenta en la Figura 17.

Tabla 13. Conversión de azúcares y alcoholes polihídricos en hidrocarburos C₅₊

Experimento		NN	OO	PP	QQ
Descripciones de catalizador					
Hidrogenación		Ejemplo 6	Ninguna	Ninguna	Ninguna
APR/Desoxigenación		Ejemplo 48	Ejemplo 51	Ejemplo 51	Ejemplo 50
Condensación		Ejemplo 49	Ejemplo 53	Ejemplo 46	Ejemplo 54
Cargas del catalizador					
Hidrogenación	gramos	10	-	-	-
APR/Desoxigenación	gramos	40	52	60	60
Zirconia con tungsteno	gramos	71	60	~60	58
Condensación	gramos	62	60	60	60
Rangos de temperatura de calentador en bloque, entrada de lecho de catalizador - salida de lecho de catalizador					
Hidrogenación	°C	100-150	-	-	-
APR/Desoxigenación	°C	245-265	250-270	335-365	275-285
Zirconia con tungsteno	°C	250-375	370-370	395-375	395-375
Condensación	°C	375-375	385-385	375-375	375-375

45

Presiones					
Salida del primer reactor	Pa (psig)	* (625)	* (625)	* (625)	* (625)
Salida del segundo reactor	Pa (psig)	* (625)	† (350)	§ (250)	† (350)
Alimentación		38% Sacarosa+7% Xilosa	50% Glicerol	50% Glicerol	50% Sorbitol
Hidrógeno producción	mol/mol alimentación	-2,85	0,73	0,57	0,50
WHSV	$\frac{\text{peso}_{\text{alimentación}}}{(\text{peso}_{\text{catalizador}} \cdot h)}$	1,6	1,9	2,0	2,0
Distribución de salida del reactor					
Alcanos C ₄₋	% en peso de carbono de alimentación	21,2	26,9	8,1	13,0
Olefinas C ₄₋	% en peso de carbono de alimentación	1,1	1,4	1,3	5,2
Total hidrocarburos C ₄₋	% en peso de carbono de alimentación	22,3	28,3	9,4	18,1
Parafinas C ₅₊	% en peso de carbono de alimentación	20,0	7,9	9,5	11,3
Olefinas C ₅₊	% en peso de carbono de alimentación	0,8	1,9	1,2	7,8
Naftenos	% en peso de carbono de alimentación	1,9	1,4	1,6	1,2
Aromáticos	% en peso de carbono de alimentación	25,0	17,8	48,4	22,3
Otros hidrocarburos C ₅₊	% en peso de carbono de alimentación	0,0	1,1	0,2	3,4
Total hidrocarburos C ₅₊	% en peso de carbono de alimentación	47,7	30,1	61,0	46,1
* 4,300,000 † 2,400,000 § 1,700,000					

Ejemplo 56

- 5 El proceso que se describe en el Ejemplo 55 y se ejemplifica con el Experimento QQ de la Tabla 13 se operó durante un periodo de más de 400 horas. Después de un periodo inicial de operación, la conversión a componentes aromáticos y el rendimiento de los hidrocarburos disminuyó, como se muestra en las Figuras 18 y 19 como ciclo 1. En la Figura 18, se muestra el valor calórico de los hidrocarburos C₅₊ presentes en la salida del segundo reactor, como porcentaje del valor calórico de la alimentación. En la Figura 19, se muestra el carbono presente como hidrocarburos aromáticos a la salida del segundo reactor como porcentaje del carbono presente en la alimentación.
- 10 Después de aproximadamente 120 horas en la corriente, el segundo reactor era sobrepasado mientras que el primer reactor continuaba en operación. Luego se realizó una regeneración oxidativa del catalizador del segundo reactor. Durante la regeneración, se inició un flujo de nitrógeno y aire de manera tal que la concentración objetivo de oxígeno en la entrada del segundo reactor era de 1 % en moles. Luego se elevaron las temperaturas del bloque del segundo reactor a 500 °C y se continuó el flujo de nitrógeno y oxígeno hasta que ya no se detectaba dióxido de carbono en la salida del segundo reactor. Luego se elevó la concentración de oxígeno a un nivel objetivo de 5 % en moles. Este flujo se continuó hasta que ya no se detectaba dióxido de carbono en la salida del segundo reactor. En este momento se discontinuó el flujo de oxígeno mientras se continuaba con el flujo de nitrógeno. Luego se redujeron las temperaturas de bloque del segundo reactor a 400 °C mientras se cambió la composición del flujo de gas a través del lecho de catalizador a hidrógeno. Luego se ajustaron las temperaturas del bloque del segundo reactor a las mostradas para el Experimento QQ de la Tabla 13. El segundo reactor se volvió a colocar entonces en la línea, y se dirigieron las condiciones mostradas para el Experimento QQ de la Tabla 13. Luego se sometió el segundo reactor a múltiples ciclos de operación y regeneración, con el resultado para el periodo de tiempo en operación que se muestra en las Figuras 18 y 19. Tal como muestran estos resultados, la regeneración del catalizador de condensación dio por resultado el restablecimiento de la actividad, que concuerda con la teoría de que el depósito de materiales carbonáceos era la principal causa de un descenso del rendimiento del catalizador en el tiempo. Además, los resultados demuestran que el catalizador de condensación se puede regenerar múltiples veces sin pérdida significativa de rendimiento.

30

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar compuestos C_{4+} adecuados para su uso en un combustible líquido que comprende:

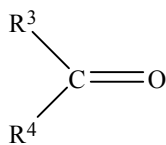
- 5 proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ en fase líquida acuosa y/o en fase de vapor, donde el hidrocarburo oxigenado comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste en polisacáridos, disacáridos, monosacáridos, derivados de celulosa, derivados de lignina, hemicelulosa, azúcares, alcoholes de azúcares y sus mezclas,
- 10 proporcionar H_2 ,
hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y una presión de desoxigenación para producir un oxigenato de hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción, donde dicho oxigenato comprende una mezcla de al menos dos de entre alcohol, cetona, aldehído, furano, diol, triol, ácido hidroxicarboxílico y ácido carboxílico, y
- 15 hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenato en presencia de un catalizador de condensación a una temperatura de condensación y presión de condensación para producir los compuestos C_{4+} por condensación, donde los compuestos C_{4+} comprenden un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{4+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado y una de sus mezclas, y donde:
- 20 - el catalizador de desoxigenación es un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre hidrógeno y el hidrocarburo oxigenado para retirar uno o más de los átomos de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para producir alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, dioles y trioles, donde dichos uno o más materiales están adheridos a un soporte y comprenden Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, sus aleaciones o combinaciones, y donde dicho soporte comprende un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, titanía, vanadia, ceria, óxido de zinc, cromia, nitruro de boro, heteropoliácidos, kieselguhr, hidroxiapatita o sus mezclas; y
- 25 - el catalizador de condensación comprende una zeolita y es un catalizador capaz de formar compuestos de cadena más larga uniendo dos especies que contienen oxígeno a través de un nuevo enlace carbono-carbono, y convirtiendo el compuesto resultante en un hidrocarburo, alcohol o cetona.
- 30

2. El método de la reivindicación 1, donde el H_2 comprende:

- 35 - H_2 generado *in situ* haciendo reaccionar catalíticamente en fase líquida y/o fase de vapor una porción del agua y del hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformado en fase acuosa a una temperatura de reformado y una presión de reformado para producir H_2 generado *in situ*;
- H_2 externo;
- H_2 reciclado;
- 40 o sus combinaciones.

3. El método de la reivindicación 1, donde

- 45 el alcano C_{4+} comprende un alcano C_{4-30} lineal o ramificado,
el alqueno C_{4+} comprende un alqueno C_{4-30} lineal o ramificado,
el cicloalcano C_{5+} comprende un cicloalcano C_{5+} monosustituido o multisustituido, donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena lineal, un fenilo y sus combinaciones;
- 50 el cicloalqueno C_{5+} comprende un cicloalqueno C_{5+} monosustituido o multisustituido, y donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena lineal, un fenilo, y sus combinaciones;
- el arilo comprende un arilo no sustituido o un arilo monosustituido o multisustituido, y donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena lineal, un fenilo, y sus combinaciones;
- 55 el arilo fusionado comprende un arilo fusionado no sustituido o un arilo fusionado monosustituido o multisustituido, y donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena lineal, un fenilo, y sus combinaciones;
- 60 el alcohol C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula R^1-OH , y donde R^1 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alquilo C_{4+} ramificado, un alquilo C_{4+} de cadena lineal, un alquileo C_{4+} ramificado, un alquileo C_{4+} de cadena lineal, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo y sus combinaciones; y
la cetona C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula



- 5 en donde R³ y R⁴ son independientemente miembros seleccionados del grupo que consiste en un alquilo C₃₊ ramificado, un alquilo C₁₊ de cadena lineal, un alquileo C₃₊ ramificado, un alquileo C₂₊ de cadena lineal, un cicloalcano C₅₊ sustituido, un cicloalcano C₅₊ no sustituido, un cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo, y sus combinaciones.
4. El método de la reivindicación 1, donde:
- 10 - el catalizador de condensación además comprende
- (i) un modificador seleccionado del grupo que consiste en Ce, La, Y, Sc, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, y sus combinaciones; o
- (ii) un metal seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, sus aleaciones y sus combinaciones.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, donde el H₂ comprende H₂ generado *in situ* haciendo reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o fase de vapor una porción de agua e hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformado en fase acuosa a una temperatura de reformado y una presión de reformado para producir H₂ generado *in situ*.
- 20 6. El método de la reivindicación 5, donde el H₂ comprende H₂ generado *in situ* haciendo reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o fase de vapor una porción de agua e hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformado en fase acuosa a una temperatura de reformado y una presión de reformado para producir H₂ generado *in situ*.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, donde la corriente de reacción además comprende agua, y donde el método además comprende deshidratar la corriente de reacción antes de hacer reaccionar el oxigenato en presencia del catalizador de condensación.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, donde la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con H₂ en presencia del catalizador de desoxigenación se realiza en presencia de una cantidad insignificamente efectiva de H₂ externo.
- 35 9. El método de la reivindicación 1, que además comprende hacer reaccionar los compuestos C₄₊ en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de terminación a una temperatura de terminación y a una presión de terminación, donde el catalizador de terminación comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, sus aleaciones y sus combinaciones.
- 40 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, realizado en un sistema de reactor que comprende uno o más recipientes de reacción, donde el sistema de reactor está adaptado para configurarlo como flujo continuo, por lotes, semilotes, multisistema o sus combinaciones.
- 45 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde cada reacción catalítica ocurre en un estado de equilibrio estacionario.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichos compuestos C₄₊ se seleccionan del grupo de benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, paraxileno, metaxileno, ortoxileno, aromáticos C₉, isómeros de los mismos y sus mezclas.

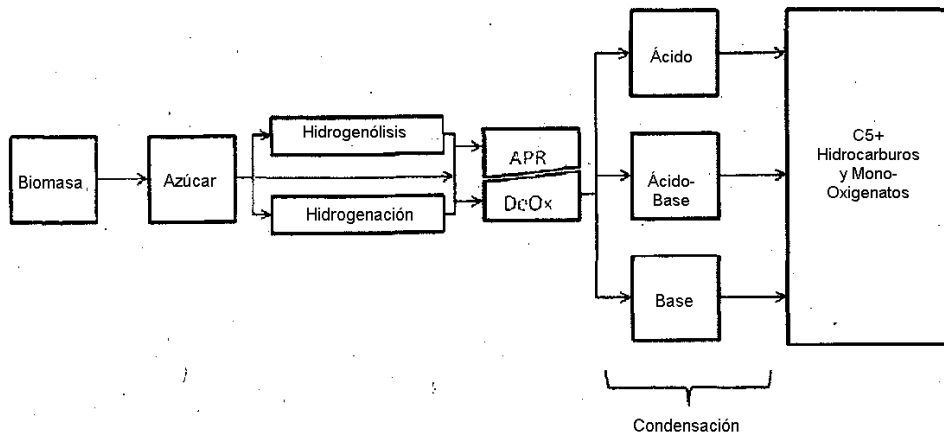


Fig. 1

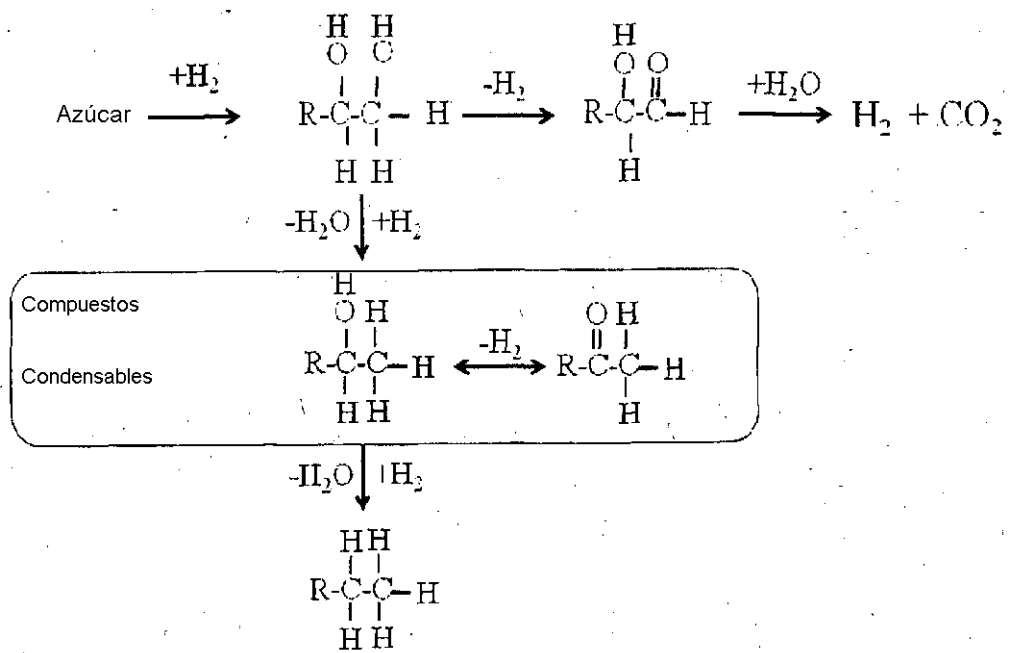


Fig. 2

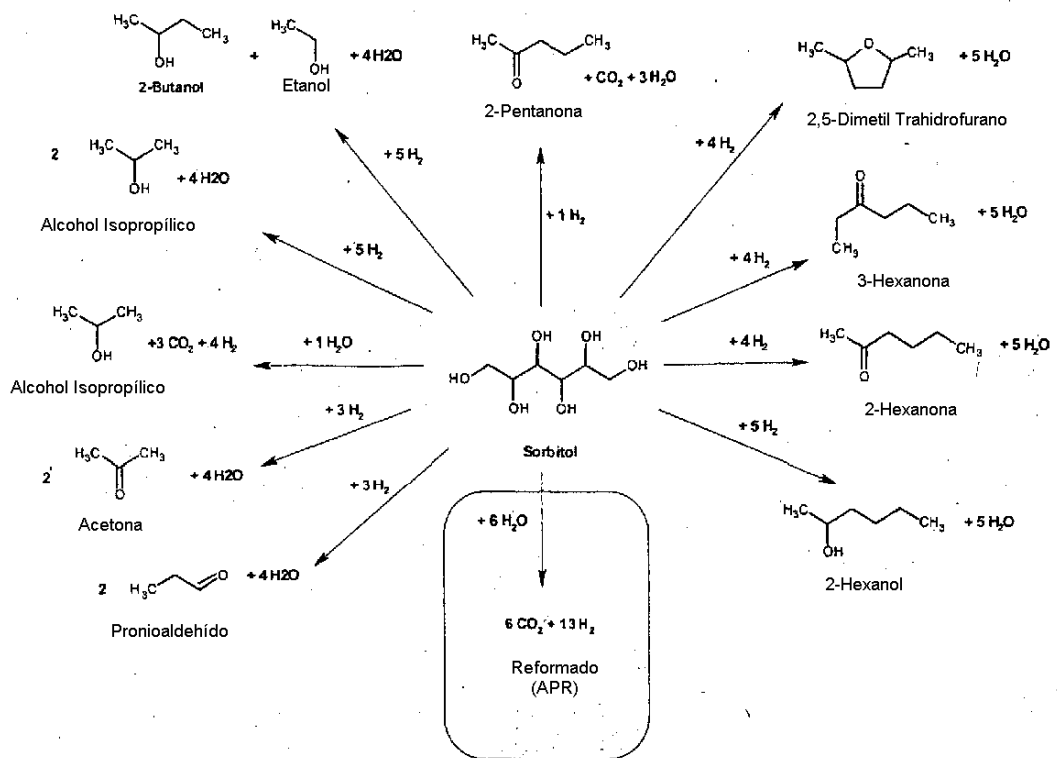


Fig. 3

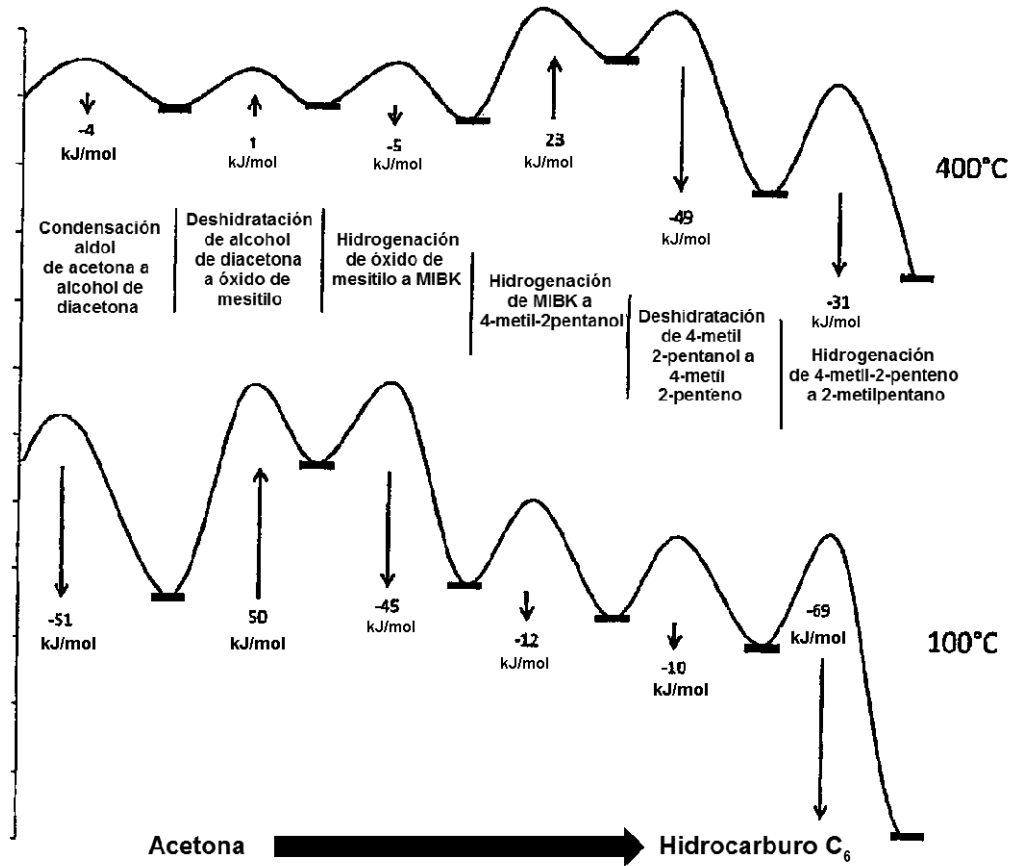


Figura 4

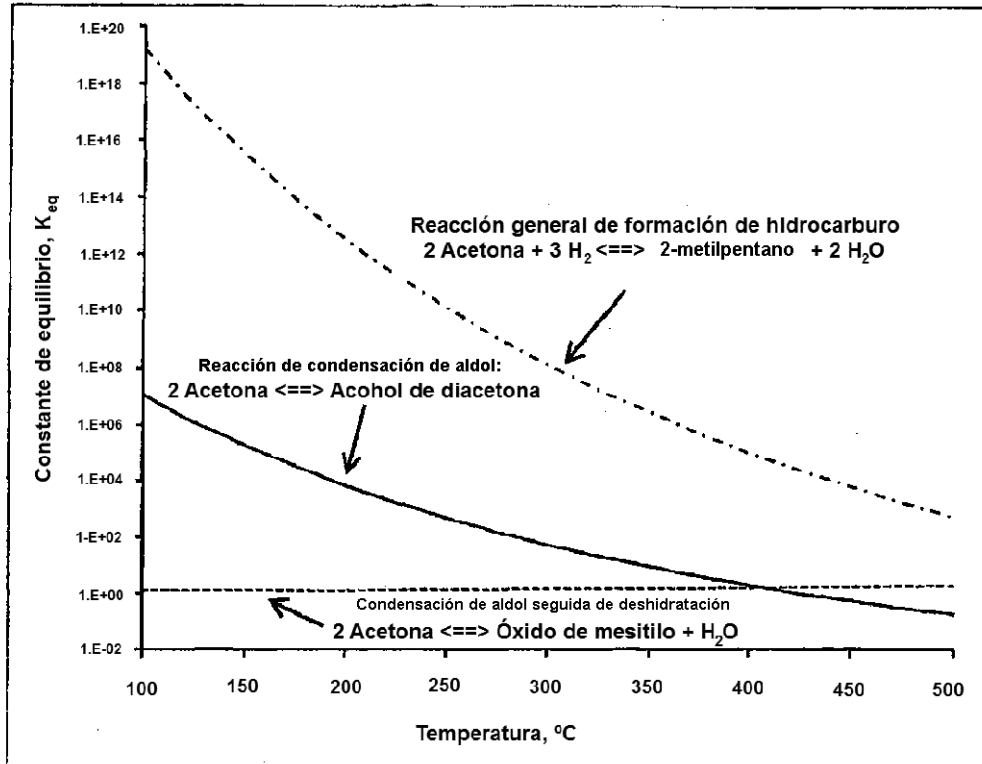


Fig. 5

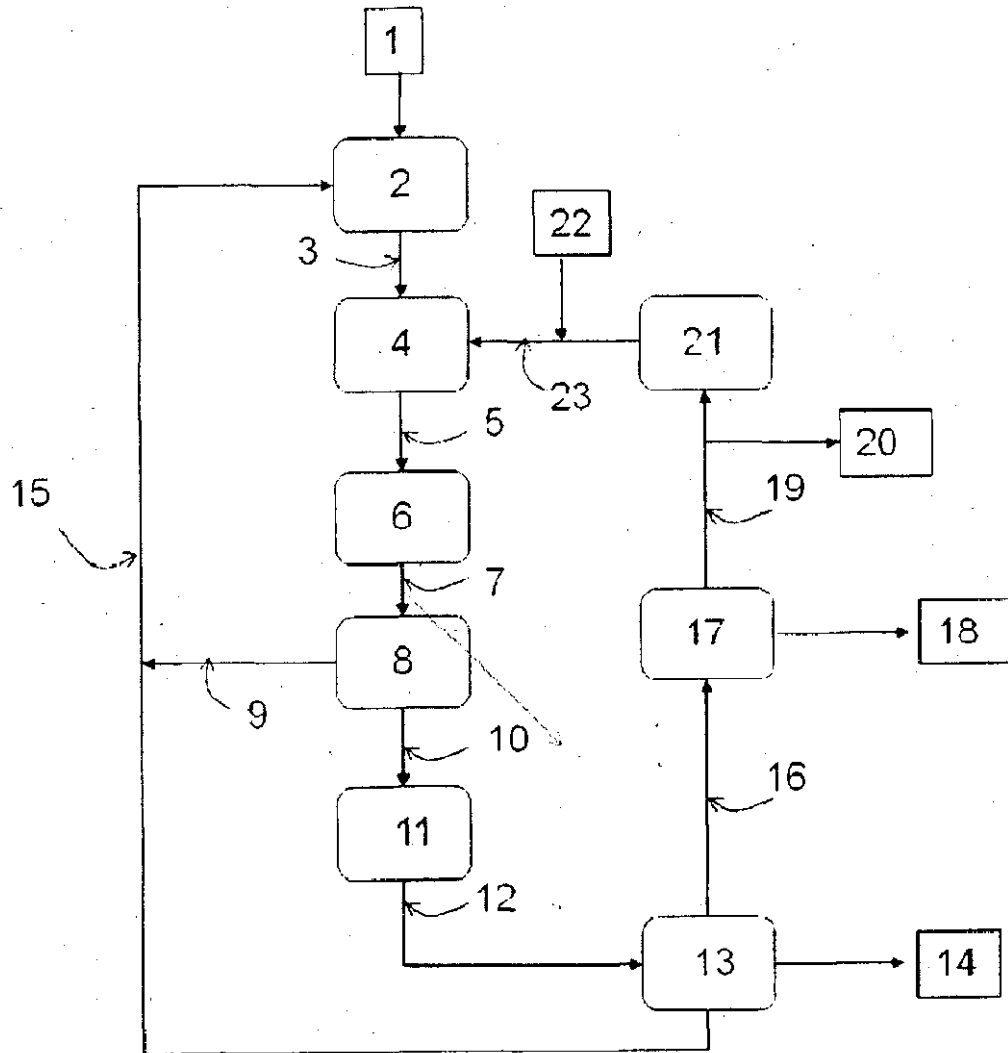


Fig. 6

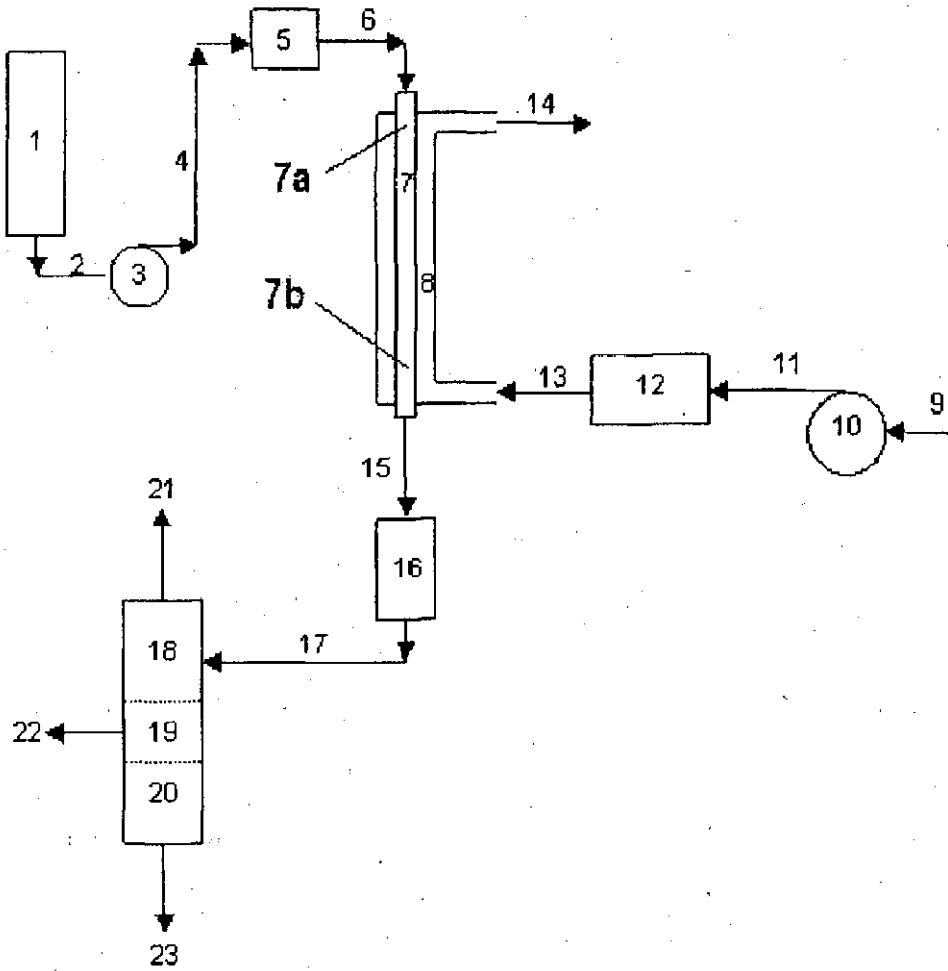


Fig. 7

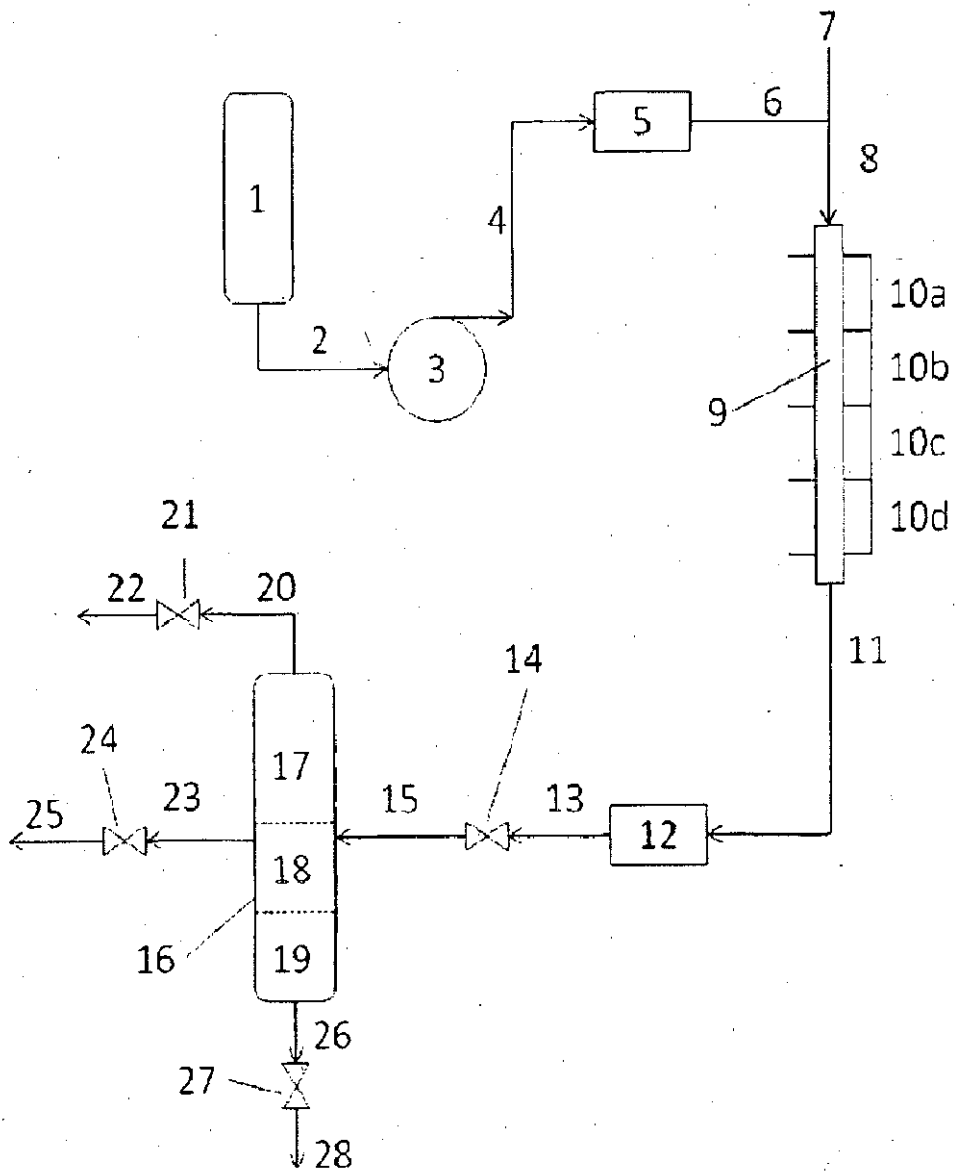


Fig. 8

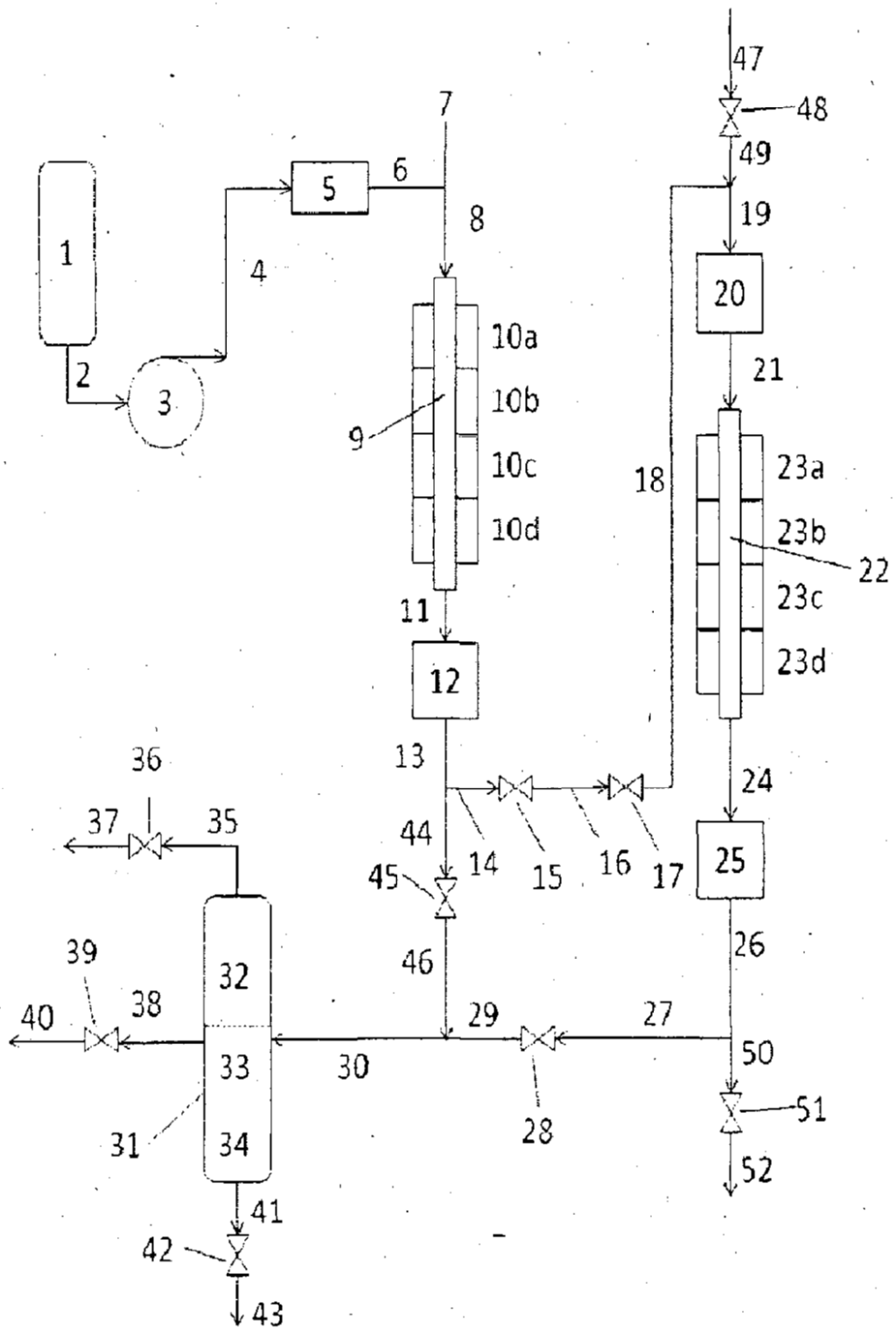


Fig. 9

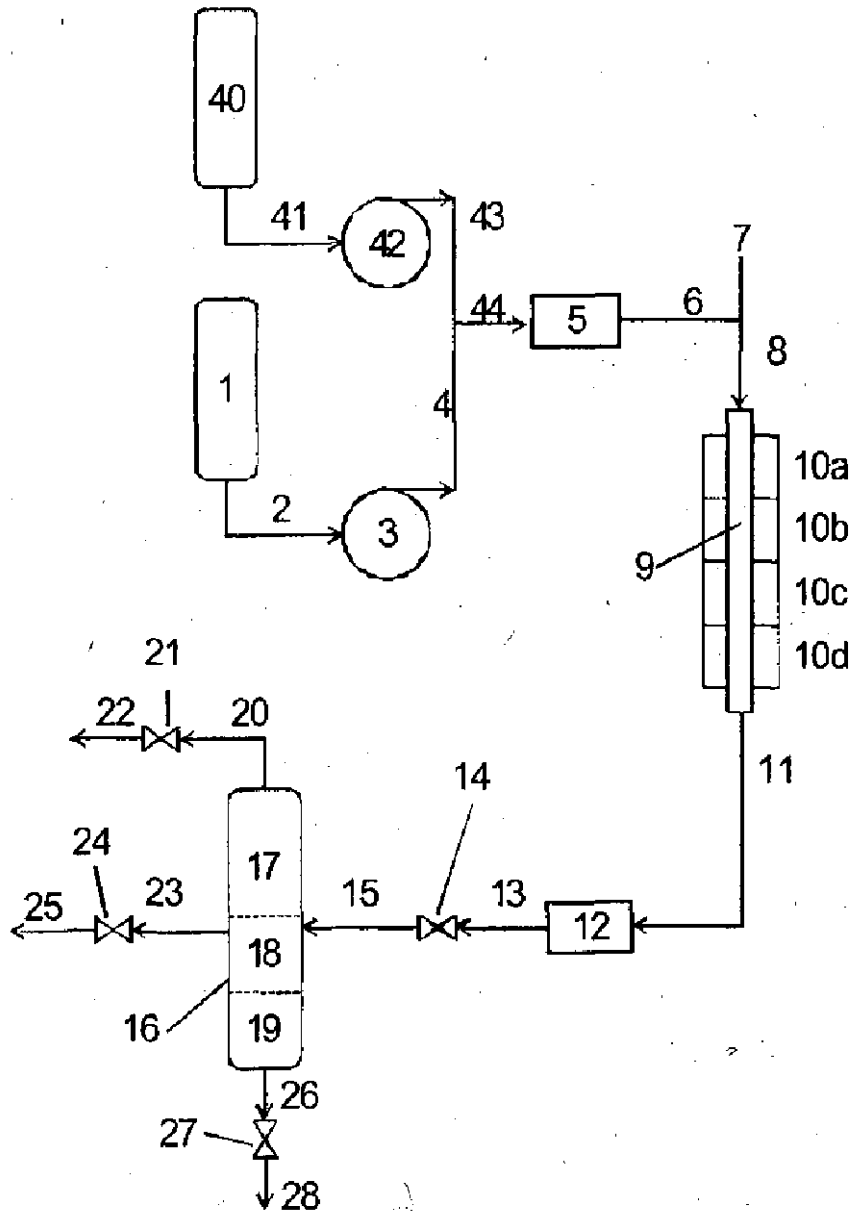


Fig. 10

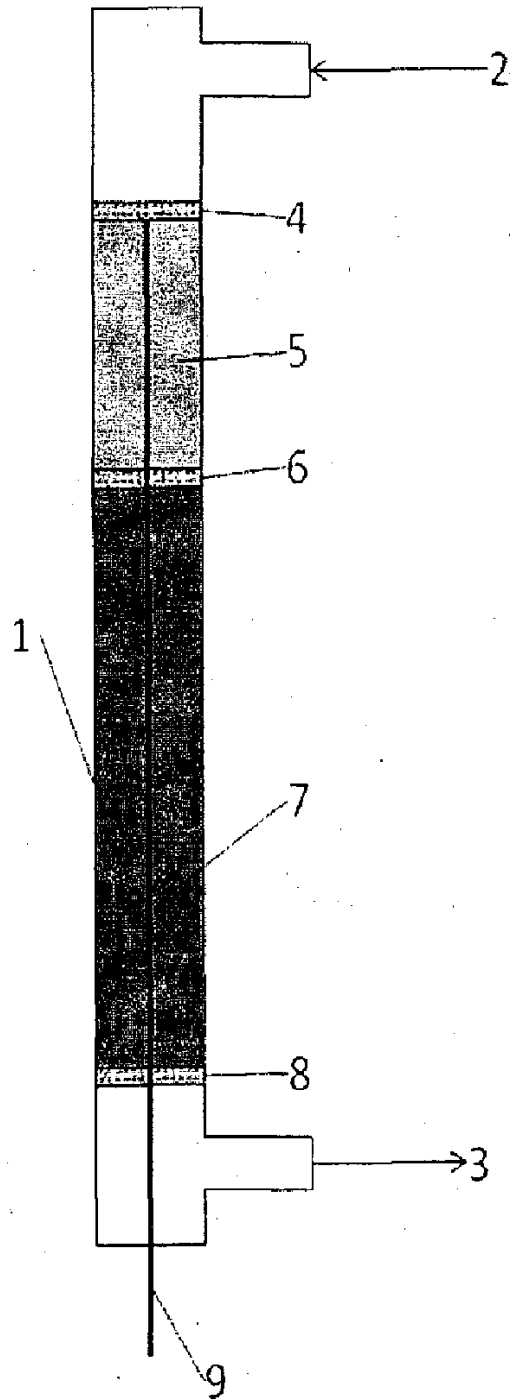


Fig. 11

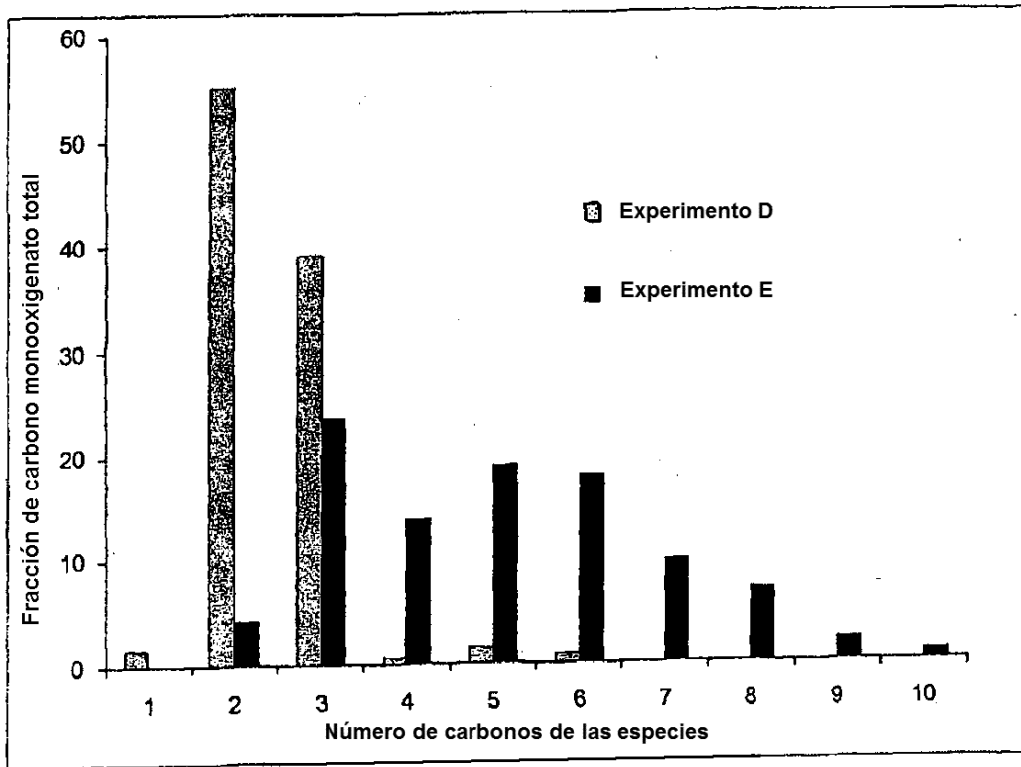


Fig. 12

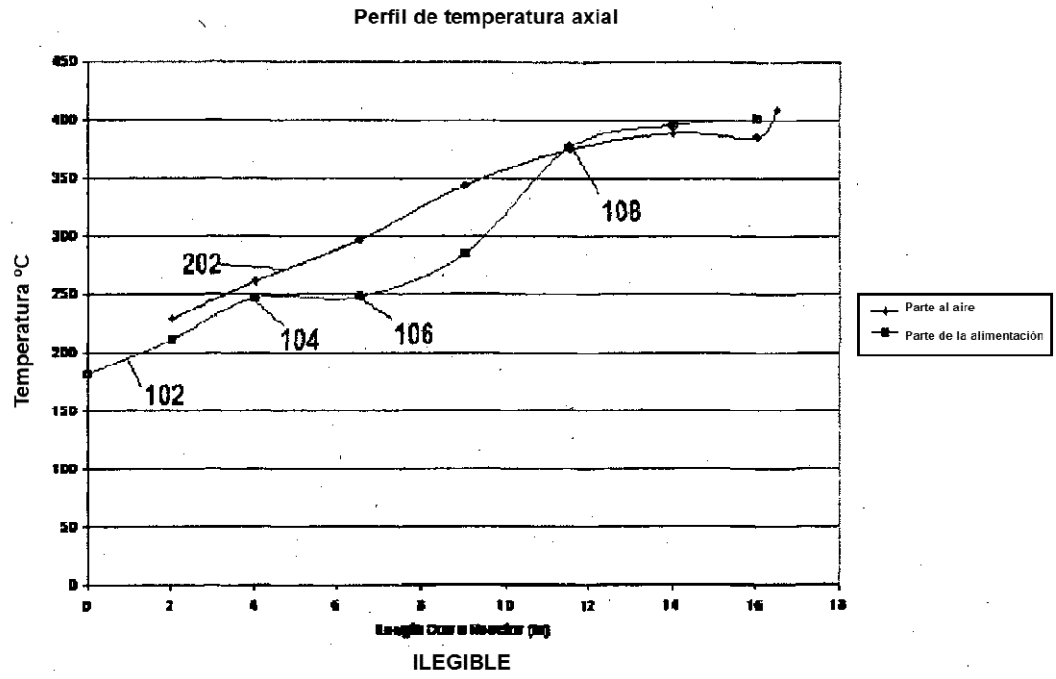


Fig. 13

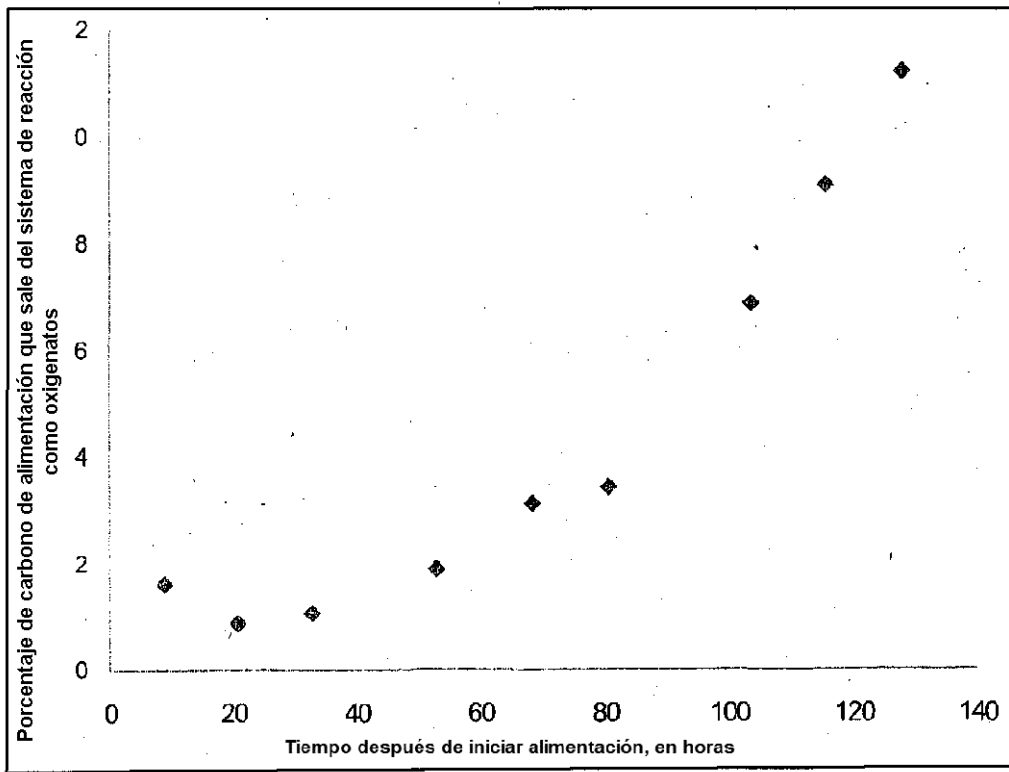


Fig. 14

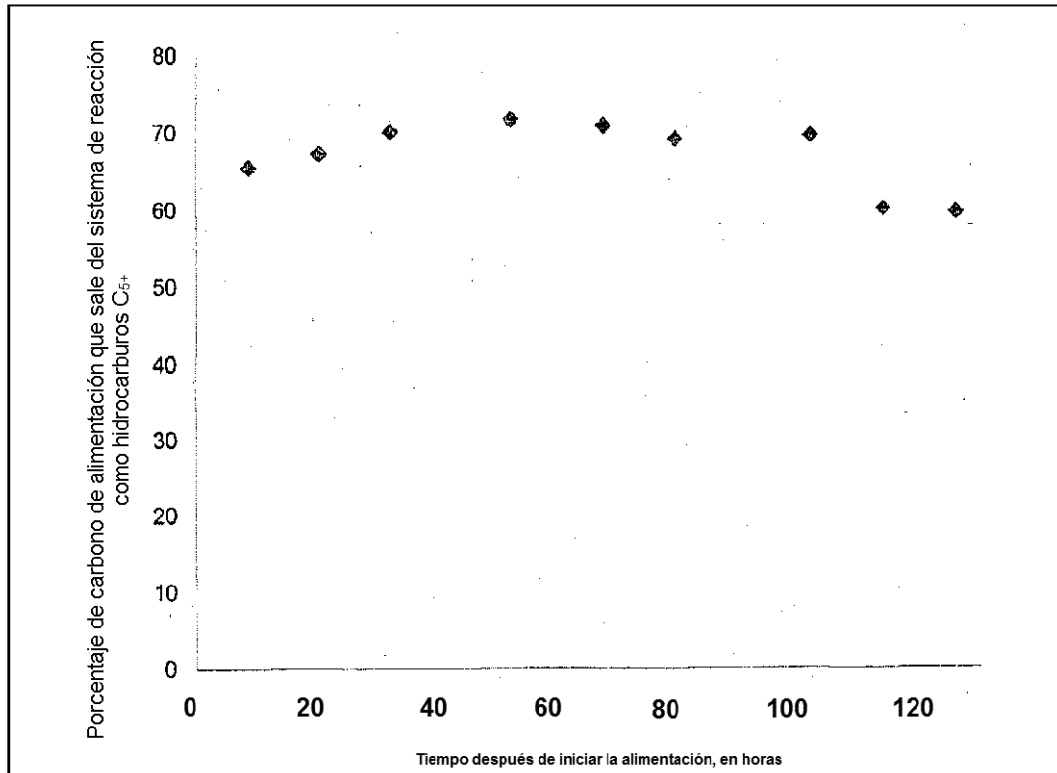


Fig. 15

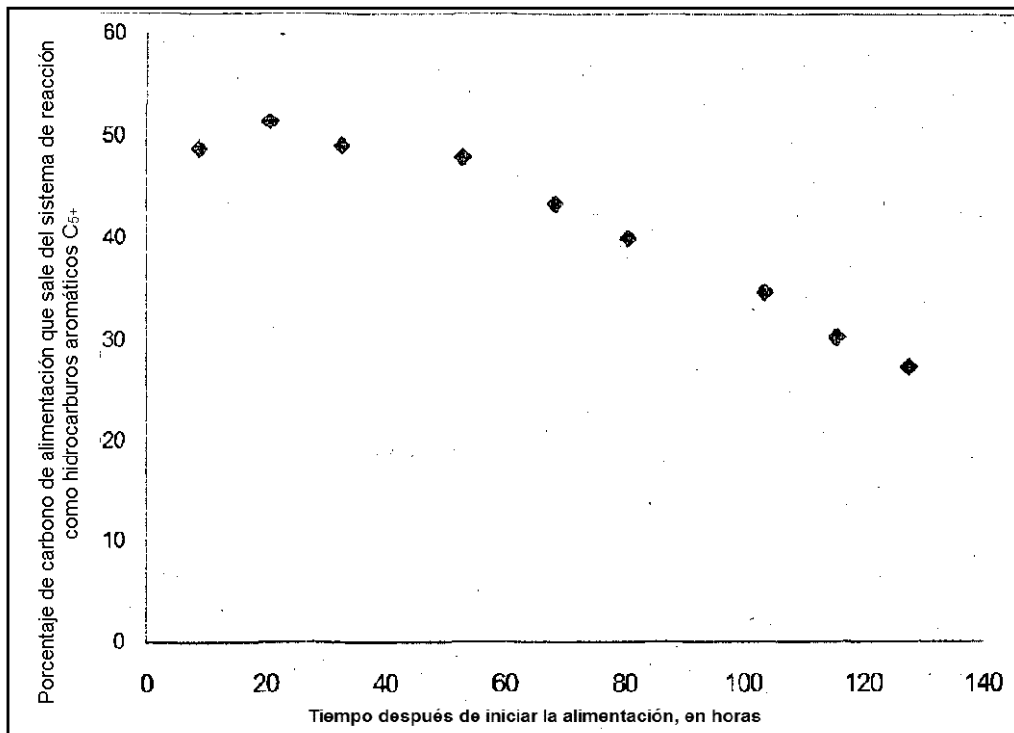


Fig. 16

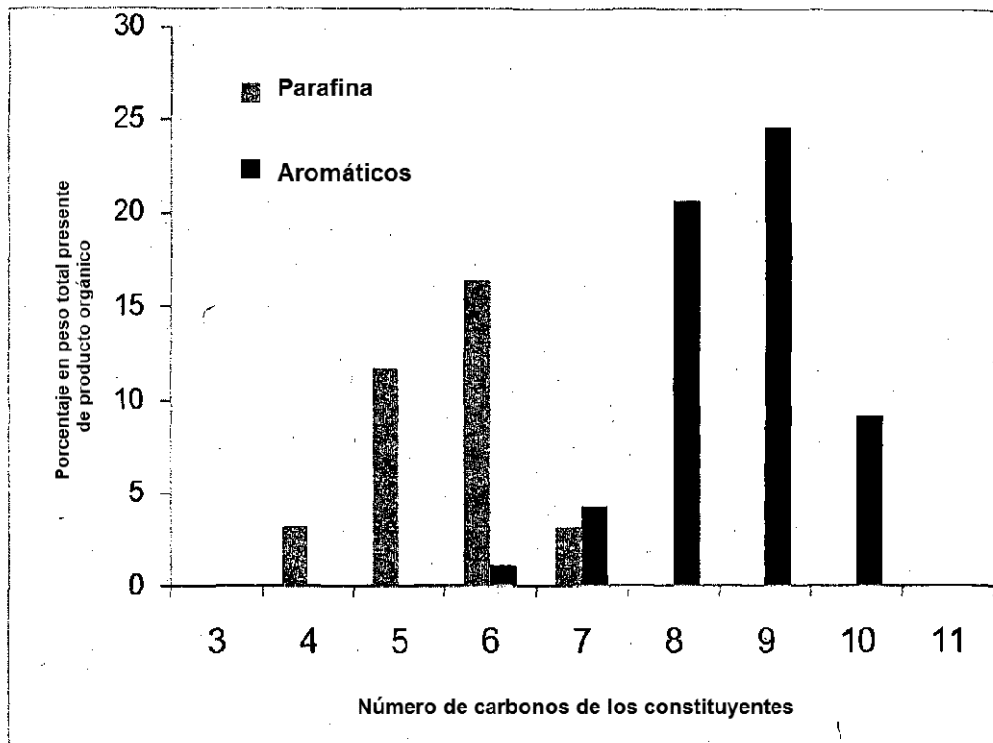


Fig. 17

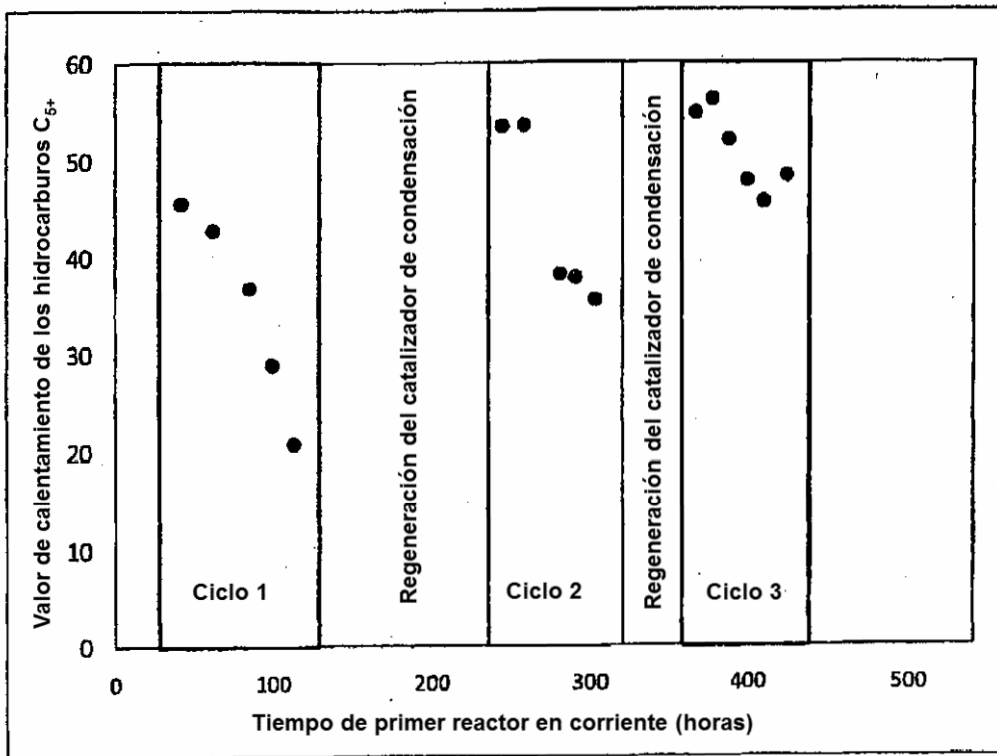


Fig. 18

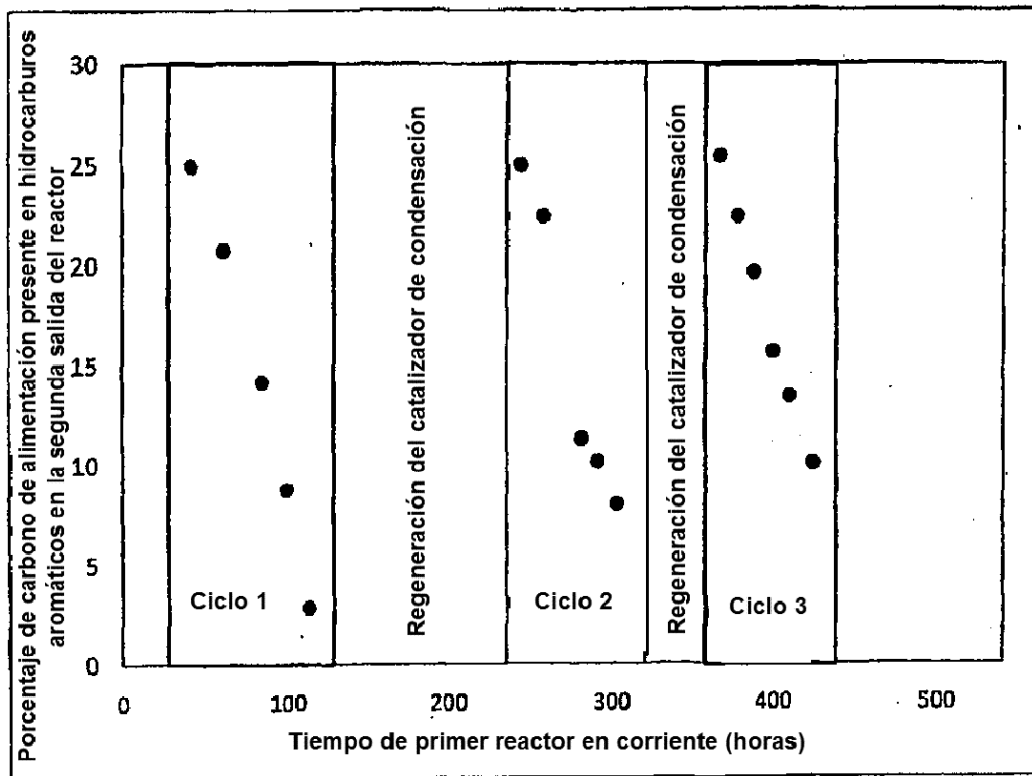


Fig. 19