SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-025912- -00007-0000
Fecha: 2013-12-05 14:14:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 214

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 011
Evento : 378
Actuación : 523

Referencia	:	Expediente **No. 11.025.912**
Asunto	:	Solicitud de Patente para: **"COMPOSICIONES DE COMBUSTIBLES LÍQUIDAS EN BASE A CARBOHIDRATOS OXIGENADOS CONDENSADOS Y DESOXIGENADOS CATALÍTICAMENTE"**
Solicitante	:	**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. AND VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.**
Fecha de Solicitud	:	03 de marzo de 2011

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, me refiero al oficio No. **13239** notificado por fijación en lista el 30 de julio de 2013.

2. Mediante memorial del 21 de Octubre se solicitó oportunamente plazo para responder la acción oficial No. **13239**.

3. Mediante oficio No. **13239** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio se refieren a la claridad del pliego reivindicatorio, a la claridad del capítulo descriptivo y a la novedad de las reivindicaciones 1 y 3 a 7 en vista del documento **D1**: CO 09-111111.

2

4. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

4.1 Modificación de una solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 15 reivindicaciones y un nuevo pliego descriptivo.

Se han introducido las siguientes modificaciones al capítulo reivindicatorio:

- Se ha revisado la redacción del pliego reivindicatorio con el fin de hacer claridad sobre la materia que se solicita proteger y el alcance de la misma. En particular, la reivindicación 1 ha sido redactada nuevamente y la misma ha sido limitada incluyendo las características técnicas esenciales de la reivindicación 2.

- De otro lado, se han adicionado 6 nuevas reivindicaciones, que se refieren a realizaciones preferidas de la invención de acuerdo con las enseñanzas de la descripción tal como fue originalmente presentada.

- Adicionalmente, se ha modificado el pliego descriptivo de la presente invención, teniendo en cuenta las observaciones y sugerencias del Examinador. En particular, se modificaron las figuras 1, 3, 4, 5, 18 y 19, se corrigió la inconsistencia de la descripción de la figura 6 y en el ejemplo 4 se corrigió la referencia a la figura 22, de conformidad con las sugerencias y observaciones del Examinador. En consecuencia, la objeción formulada a este respecto también se debe tener por superada.

4.2 El concepto de claridad de la descripción y de las reivindicaciones:

El concepto de claridad está consagrado en los artículos 28 y 30 de la Decisión 486:

> *"Art.28.- La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla".*
>
> *"Art.30.- Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción".*

De la cuidadosa lectura de estos artículos de la Decisión 486 se puede concluir que el cumplimiento del requisito de claridad, tanto de la descripción como de las reivindicaciones, está dirigido a que el Examinador esté en capacidad de comprender la invención y poder llevarla a cabo. Lo anterior, con el fin de que el Examinador pueda determinar el alcance del derecho solicitado, pueda determinar si la materia solicitada está incursa en una excepción de patentabilidad y finalmente, **pueda efectuar sobre la solicitud de patente la correspondiente búsqueda de anterioridades.**

En este sentido, el INSTRUCTIVO EXAMEN DE SOLICITUDES DE PATENTES DE INVENCIÓN Y MODELO DE UTILIDAD ha señalado lo siguiente, refiriéndose a las reivindicaciones:

> *"El examinador debe saber que las reivindicaciones deben ser claras y concisas y deben estar enteramente sustentadas por la descripción."*
>
> *"La búsqueda debe hacerse sobre la base de la invención definida por las reivindicaciones y soportada por la descripción y dibujos, si es el caso, ya que las reivindicaciones son las que determinan el alcance de protección".*

Por lo tanto, es claro que la revisión con respecto al cumplimiento del requisito de claridad, tanto de la descripción como de las reivindicaciones, es un paso previo a la búsqueda de anterioridades y al estudio de fondo de la solicitud. De tal manera que, teniendo en cuenta que el Examinador ha efectuado la búsqueda de anterioridades cercanas a la presente invención, está reconociendo que el alcance de la materia acá reivindicada se encuentra definida de forma clara y concisa, toda vez que solamente si resulta posible comprender la invención y el alcance de la misma frente a lo ya descrito en el estado de la técnica, se puede realizar un estudio de fondo de la solicitud.

Adicionalmente, solamente si resulta posible para el Examinador comprender la invención y la forma como la misma puede ser llevada a cabo, el Examinador podrá determinar si la invención cae dentro de alguna de las excepciones de patentabilidad o si haciendo parte de la materia patentable no es posible otorgarle este privilegio por ausencia de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial y por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

4.3 Argumentos con respecto a la falta de Novedad

De acuerdo al artículo 16 de la Dec. 486, se determina:

***"Artículo 16**: Una invención se considerará nueva cuando no esté comprendida en el estado de la técnica".*

"El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente, o en su caso, de la prioridad reconocida.

La novedad de una invención se evalúa a través de la comparación uno a uno de sus características esenciales. De este modo, una invención puede ser objetada por novedad cuando sus características esenciales son exactamente iguales a las de un antecedente que represente el estado de la técnica conocido al momento de presentar la

solicitud. Por lo tanto **en caso que llegue a existir al menos una diferencia en dicha comparación**, se afirma que la invención **SI** cumple con el requisito de novedad.

Con base en lo anterior, respetuosamente manifestamos nuestro desacuerdo con el análisis llevado a cabo por el Examinador y con las conclusiones del mismo y solicitamos atentamente la reconsideración de las razones por las cuales se objeta la novedad, con base en la siguiente información:

La reivindicación 1 del nuevo pliego reivindicatorio ha sido modificada incluyendo las características técnicas esenciales de la reivindicación 2, la cual no se ve afectada por falta de novedad en vista de las enseñanzas de D1, tal como se puede observar en el análisis realizado por el Examinador en la Acción Oficial pendiente. En particular, la nueva reivindicación 1 divulga que el componente de combustible reivindicado tiene un porcentaje promedio del material de base biológica del 99% y dicha característica no es anticipada por el documento D1. Por consiguiente, al haber al menos una diferencia entre el componente de combustible reivindicado en la presente solicitud y la materia reivindicada en el documento D1, es claro que la objeción formulada por novedad se debe tener por superada.

En consecuencia, la invención reclamada en el nuevo pliego reivindicatorio es novedosa frente a las enseñanzas de D1 y la materia acá reivindicada se debe tener como novedosa porque únicamente invenciones con todas las características técnicas identificadas en el mismo documento de la anterioridad **pueden** afectar la novedad de invenciones reivindicadas en una solicitud presentada posteriormente y por lo tanto, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

Además, se debe resaltar también que la presente invención no se deriva de manera evidente de las enseñanzas del documento D1, que en ningún momento sugiere el porcentaje promedio del material biológico ni la edad del componente que contiene al menos un compuesto C4+. Así entonces, es claro que la materia de invención revelada en la presente solicitud de patente también se debe tener como inventiva frente a las enseñanzas de D1 toda vez que dicho documento no enseña ni sugiere como un todo las

características técnicas esenciales de la presente invención y en consecuencia, una persona versada en la materia no se vería motivada a solucionar el problema técnico acá planteado que consiste en la necesidad de disponer de composiciones de combustibles líquidas de derivados de biomasa que puedan usarse en infraestructura de distribución actual y en los motores existentes sin necesidad de que haya necesidad de realizar modificaciones especiales y que no dependan de microorganismos u enzimas, tal como lo hace la presente invención.

4.4 Conclusión

Por todo lo anterior, el documento D1 no resulta una anterioridad válida capaz de afectar la novedad y el nivel inventivo de la invención de la presente solicitud.

Por lo tanto, consideramos que el Examinador está pasando por alto que una sola diferencia con respecto al estado de la técnica, permite concluir que el objeto reivindicado es nuevo. Además, está excluyendo el hecho de que el inventor en el momento de solucionar el problema técnico de la solicitud tuvo que emplear habilidad inventiva, pues la presente invención no resulta de la mera extrapolación de las enseñanzas del arte previo, como se afirma. Se está desconociendo el mérito investigativo empleado y que está aportando una ventaja al arte previo.

5. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 13239, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso. En este evento, y con base en el inciso 2 del artículo 45, respetuosamente solicitamos al Examinador expedir una nueva acción oficial que permita a mi representada contra argumentar las mismas o modificar la solicitud con el fin de cumplir los requisitos de patentabilidad.

6. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 15 reivindicaciones.
- Recibo por $150.000 por concepto de 5 reivindicaciones adicionales a la décima reivindicación.
- Nuevo capítulo descriptivo.
- Nuevo juego de figuras.

Señor Director,

LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén
T.P.A. No. 23.555

COLO-18216-0841-001-3
MGM\GCH\GCH\ID-256339\WPC18216
No. M-2013-256339\GCH

COMPOSICIONES DE COMBUSTIBLE LÍQUIDAS EN BASE A CARBONHIDRATOS OXIGENADOS CONDENSADOS Y DESOXIGENADOS CATALÍTICAMENTE

Campo de la invención

La presente invención describe composiciones de combustible líquidas que incluyen un componente derivado de hidrocarburos oxigenados solubles en agua.

Antecedentes de la invención

Hay mucho interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para proporcionar energía de otros recursos que no sean los combustibles fósiles. La biomasa es un recurso que promete ser una alternativa a los combustibles fósiles. A diferencia del combustible fósil, la biomasa también es renovable.

Un tipo de biomasa es la biomasa de plantas. La biomasa de plantas es la fuente más abundante de carbohidratos en el mundo, debido a los materiales lignocelulósicos que son componentes de las paredes celulares en plantas superiores. Las paredes celulares de plantas se dividen en dos partes, las paredes celulares primarias y las paredes celulares secundarias. Las paredes celulares primarias proporcionan la estructura para las células en expansión y están compuestas principalmente por tres polisacáridos (celulaosa, pectina y hemicelulosa) y un grupo de glicoproteínas. La pared celular secundaria, producida luego de que la célula completó su crecimiento, también contiene polisacáraidos y se refuerza con la lignina polimérica entrecruzada covalentemente con la hemicelulosa. Generalmente, la hemicelulosa y la pectina son abundantes, pero la celulosa es el polisacárido predominante y la fuente más abundante de carbohidratos.

La mayoría de los vehículos de transporte, ya sea botes, trenes, aviones o automóviles, requieren de una densidad de alta potencia por motores de combustión interna y/o de propulsión. Estos motores generalmente requieren combustibles de quemado limpio que generalmente se encuentran en estado líquido, y en menor grado, como gases comprimidos. Los combustibles líquidos son más portátiles debido a su elevada densidad energética y su capacidad de ser bombeados, lo que los hace más fáciles de manipular.

Actualmente, la biomasa es la única alternativa renovable para los combustibles de transporte líquidos. Lamentablemente, el avance en el desarrollo de tecnologías nuevas para producir biocombustibles líquidos ha sido lento, especialmente para los productos de combustible líquidos que se adaptan a la infraestructura actual. A pesar de que pueden producirse una variedad de combustibles a partir de recursos de biomasa, como el etano, metanol, biodiesel, el diesel de Fischer-Tropsch, y el queroseno, y los combustibles gaseosos, como ser el hidrógeno y el metano, estos combustibles pueden requerir nuevas tecnologías de distribución y/o tecnologías de combustión adecuadas a sus características. Además, la producción de estos combustibles generalmente es costosa.

Por ejemplo, el etanol, se forma por la conversión del carbohidrato de la biomasa en azúcar, que a su vez se convierte a etanol en un proceso de fermentación. El etanol es el biocombustible más ampliamente utilizado hoy día, con una capacidad actualmente de 4,3 mil millones de galones por año, basado en los cultivos de almidón, como el maíz. Sin embargo, el etano presenta desventajas muy importantes con respecto a su valor energético como combustible en relación con la cantaidad de energía que requiere su producción. El

etano producido por fermentación contiene elevadas concentraciones de agua, generalmente incluye únicamente aproximadamente 5 por ciento de etanol por volumen en el producto de fermentación del agua/alcohol. La eliminación de esta agua consume muy altos niveles de energía, y generalmente requiere del uso de gas natural como fuente de calor. Además, el contenido energético del etanol es menor que la gasolina, lo que significa que es necesario consumir más combustible para cubrir la misma distancia.

El etanol resulta muy corrosivo para los sistemas de combustible y no puede transportarse en las tuberías de petróleo. Por lo tanto, el etanol se transporta por ruta en camiones cisterna, lo cual aumenta su costo global y su consumo energético. Si se tiene en cuenta toda la energía consumida en la maquinaria agrícola, el cultivo, la plantación, los fertilizadores, los pesticidas, los herbicidas, los fungicidas a base de petróleo, los 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 a las bombas de venta, y menor contenido energético del combustible de etanol, el valor de contenido energético neto adicionado y entregado a los consumidores es muy bajo.

El biodiesel es otra fuente de energía potencial. El biodiesel puede elaborarse a partir de combustible vegetal, grasas de animal, aceites vegetales residuales, aceites de microalgas o grasas de restaurant recicladas, y se produce con un proceso ene l cual los combustibles de origen orgánico se combinan con alcohol (etanol o metanol) en presencia de un catalizador, para formar éster de etilo o metilo. Los esters de etilo o metilo derivados de la biomasa puede mezclarse con el combustible diesel convencional o utilizarse como combustible diesel puro (biodiesel

100%). Además, la elaboración de biodiesel es excesivamente costosa y presenta muchos problemas en términos de su uso y combustión. Por ejemplo, puede requerirse una manipulación especial para evitar la gelificación a temperaturas frías.

Además, también puede gasificarse la biomasa para producer un gas de síntesis compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono, también denominado singas o biosingas. El singas producido actualmente se utiliza directamente para generar calor y energía, pero son muchos los tipos de biocombustibles que pueden derivar del singas. Del singas puede recuperarse el hidrógeno, o puede convertirse catalíticamente en metanol. Además, el gas puede corer por un reactor biológico para producir etanol o convertirse utilizando un catalizador de Fischer-Tropsch en una corriente líquida con propiedades similares a las del combustible diesel, denominado diesel de Fischer-Tropsch. Sin embargo, estos procesos tienden a ser costosos.

Persiste la necesidad de disponer de composiciones de combustible líquidas que contienen un componente que derivan de biomasa y que es capaz de utilizarse con la infraestructura actual, a saber, el mismo sistema de distribución y los mismos motores sin que sea necesario realizar modificaciones especiales. Además, persiste la necesidad de disponer de composiciones de combustible líquido que contienen un componente que deriva de la biomasa que no depende de los microorganismos, las enzimas u otros procesos de producción costosos y delicados.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de combustible líquida que incluye una fracción de destilación de un componente que contiene al menos un

compuesto C_4+ derivado de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua preparado por un método que incluye:

proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que incluye un hidrocarburo Ci+Oi+ en una fase líquida acuosa y/o una fase vapor;

proporcionar H_2;

llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor del hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a temperaturas de desoxigenación y presiones de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo C1+O1-3 en una corriente de reacción; y

llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor en presencia de un catalizador de condensación a temperaturas de condensación y presiones de condensación para producer el compuesto C_{4+}, en el que el compuesto C_{4+} incluye un miembro seleccionado del grupo de alcohol C_{4+} , cetona C_{4+}, alcano C_{4+}, alqueno C_{4+}, cicloalcanos C_{5+}, cicloalqueno C_{5+}, arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos; en donde la composición de combustible líquido se selecciona de:

Una composición de gasoline con un punto de ebullición inicial en el rango de 15°C a 70°C (IP123), un punto de ebullición final de máxime 230°C (IP123), un RON en el rango de 85 a 110 (ASTM D2699) y un MON en el rango de 75 a 100 (ASTM D2700);

Una composición de combustible diesel con un punto de ebullición inicial en el rango de 130°C a 230°C (IP123), un punto de ebullición final de máxime 410°C (IP123) y un número de cetano en el rango de 35 a 120 (ASTM D613); y

Una composición de queroseno con un punto de ebullición inicial en el rango de 80 a 150°C, un punto de ebullición final en el rango de 200 a 320°C, y una viscosidad a -20°C en el rango de 0,8 a 10 mm^2/s (ASTM D445).

La presente invención proporciona asimismo una composición de gasolina que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con un punto de ebullición final en el rango de 150 a 220°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m^3, un contenido de azufre de máxime 5 mg/kg, un contenido de oxígeno de máxime 3,5 %p, un RON en el rango de 80 a 110, y un MON en el rango de 70 a 100, en donde dicha composición de gasolina presenta un punto de ebullición final en el rango de 15°C a 70°C (IP123), un punto de ebullición final de máxime 220 °C (IP123), un RON en el rango de 85 a 110 (ASTM D2699) y un MON en el rango de 75 a 100 (ASTM D2700).

Asimismo, la presente invención proporciona una composición de combustible diesel que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua con t a T95 en el rango de 220 a 380°C, un punto de inflamación en el rango de 30 a 70°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 900 kg/m^3, un contenido de azufre de máxime 5 mg/kg, un contenido de oxígeno de máxime 10%p, y una viscosidad a 40°C en el rango de 0,5 a 6 cSt, en donde dicha composición de combustible diesel presenta un punto de ebullición inicial en el rango de 130°C a 230°C (IP123), un punto de ebullición final de máxime 410°C (IP123), y un número de cetano en el rango de 35 a 120 (ASTM D613).

La presente invención proporciona asimismo una composición de queroseno que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con un punto de ebullición final en el rango de 120 a 215°C, un punto de ebullición final en el rango de 220 a 320°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m^3, un contenido de azufre de máxime 0,1 %p, un contenido de

aromáticos total de máxime 30% vol, un punto de congelación de -40°C o menor, un punto de humo de al menos 18 mm, una viscosidad a -20°C en el rango de 1 a 10 cSt, y un contenido energético específico en el rango de 40 a47 MJ/kg, en donde la composición de queroseno presenta un punto de ebullición inicial en el rango de 80 a 150°C, un punto de ebullición final en el rango de 200 a 320°C y una viscosidad a -20°C en el rango de 0,8 a 10 mm^2/s (ASTM D445).

La presente invención proporciona un método para preparar una composición de combustible líquida según la presente invención, que incluye mezclar:

a) Una fracción de destilación de un compuesto con al menos un compuesto C_4+ que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua preparado por un método que incluye:

Proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que incluye un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ en una fase líquida acuosa y/o una fase vapor;

proporcionar H_2;

llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor del hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a temperaturas de desoxigenación y presiones de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de

reacción; y llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor en presencia de un catalizador de condensación a temperaturas de condensación y presiones de condensación para producir un compuesto C_4+,

En el que el compuesto C_{4+} incluye un elemento seleccionado del grupo que consiste en alcohol C_{4+}, cetona C_{4+}, alcano C_{4+}, alqueno C_{4+}, cicloalcano C_{5+}, cicloalqueno C_{5+}, arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos, con

b) al menos un componente de combustible.

Breve descripción de las figuras

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

La figura 2 describe las rutas químicas potenciales que permiten que los carbohidratos como los azúcares, se conviertan en hidrocarburos no oxigenados. La figura 3 es una descripción de diversas vías de reacción involucradas en la desoxigenación de sorbitol a oxigenados e hidrógeno APR.

La figura 4 es una descripción de los equilibrios termodinámicos de la vía de reacción para convertir la acetona en pentano 2-metilo a 100°C y 400°C.

La figura 5 es una gráfica que describe las constantes de equilibrio asociadas con los productos de reacción intermediarios 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 describe un sistema reactor configurado para permitir el reciclaje del hidrógeno, los oxigenados y los hidrocarburos oxigenados.

La figura 7 es un diagrama de flujo que describe un sistema reactor configurado para permitir el uso de aire o un aceite como elemento controlador de la temperatura.

La figura 8 es un diagrama de flujo que describe un sistema reactor para la presente invención.

La figura 9 es un diagrama de flujo que describe un sistema reactor que utiliza dos reactores.

La figura 10 es un diagrama de flujo que describe un sistema reactor que utiliza dos líneas de fuente.

La figura 11 es una descripción de un reactor de utilidad para aplicar la presente invención.

La figura 12 es una gráfica que describe la distribución de carbono del mono oxigenado producido a partir del glicerol.

La figura 13 es una gráfica que describe un perfil de temperatura axial para un reactor cuando se aplica en la producción de compuestos a partir de una fuente de hidrocaburos oxigenados.

La figura 14 es una gráfica que describe el porcentaje de carbono de la fuente que sale como oxigenado de la conversión de una corriente de fuente oxigenada a compuestos C_{5+} en función del tiempo.

La figura 15 es una gráfica que describe el porcentaje de carbono de la fuente que sale como hidrocarburo C_{5+} de la conversión de una corriente de fuente oxigenada en función del tiempo.

La figura 16 es una gráfica que describe el porcentaje de carbono de la fuente que sale como hidrocarburo C_{5+} de la conversión de una corriente de fuente oxigenada en función del tiempo.

La figura 17 es una gráfica que representa el porcentaje en peso total de la parafina y de los compuestos aromáticos derivados de la conversión de una corriente de fuente de sacarosa y xilosa.

La figura 18 es una gráfica que describe el valor de calentamiento de los hidrocarburos C_{5+} que derivan de la producción de gasolina a partir de sorbitol, como porcentaje del valor de calentamiento de la fuente.

La figura 19 es una gráfica que describe el porcentaje de carbono recuperado como hidrocarburo aromático de la producción de gasolina a partir de sorbitol, que se representa como porcentaje de carbono presente en la fuente.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de combustible líquidas de la presente invención incluyen un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua. Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado soluble en agua deriva de la biomasa.

Generalmente, el proceso de preparación del componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua produce hidrocarburos, cetonas y alcoholes a partir de los hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa, como los azúcares, alcohole de azúcar, celulósicos, lignocelulosas, hemicelulosas, sacáridos y similares.

El componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua incluye alcanos C_{4+}, alquenos C_{4+}, cicloalcanos C_{5+}, cicloalquenos C_{4+}, arilos, arilos fusionados, alcoholes C_{4+}, cetonas C_{4+}, y sus mezclas (se denominan colectivamente en la presente "compuestos C_{4+}"). Los hidrocarburos C_{4+} generalmente presentan de 4 a 30 átomos de carbono y pueden ser cadenas ramificadas o lineales de alcanos o alquenos, o pueden ser arilos o cicloalcanos sin sustituir, monosustituidos o multisustituidos. Los alcoholes y cetonas C_{4+} pueden ser cíclicas, de cadenas lineales o ramificadas, y pueden incluir de 4 a 30 átomos de carbono.

Las fracciones más livianas, principalmente C_4-C_9 puede separarse para utilizar en gasolina. Las fracciones moderadas, como ser la C_7-C_{14}, puede separarse del queroseno, por ejemplo para utilizar como combustible de aviones, mientras que las fracciones más pesadas, como por ejemplo, C_{12}-C_{24}, pueden separarse para utilizar como combustible diesel. Las fracciones más

pesadas pueden utilizarse como lubricantes o pueden craquearse para producir más fracciones de gasolina y/o diesel. Los compuestos C_{4+} derivados de los hidrocarburos oxigenados solubles en agua puede también pueden ser útiles como químicos industriales, como el xileno, como intermediario o como producto final.

Un proceso de preparación de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua

El proceso general para preparar el componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua se describe en la figura 1. Se lleva a cabo la reacción de una solución de fuente que contiene un hidrocarburo oxigenado soluble en agua con uno o más átomos de carbono con hidrógeno sobre un catalizador de desoxigenación para producir oxigenados, y luego los oxigenados reaccionan con un catalizador de condensación bajo condiciones de temperatura y presión que sean efectivas para producir la reacción de condensación que producen los compuestos C_{4+}. El hidrógeno puede originarse de cualquier fuente, pero preferiblemente deriva *in situ* o en paralelo de la biomasa que utiliza la reforma de la fase gaseosa. El hidrógeno y los hidrocarburos oxigenados también pueden suplementarse con el hidrógeno reciclado y los hidrocarburos oxigenados que derivan del proceso. El hidrocarburo oxigenado puede seleccionares se monosacáridos, disacárido, polisacárido, celulosa, hemicelulosa, lignina, azúcar, alcohol de azúcar u otros alcoholes polídricos, o pueden derivar de la hidrogenación de un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano, o de la hidrogenólisis del azúcar, alcohol azucarado, polisacárido, monosacárido, disacárido, o alcohol polihídrico.

Una modalidad única del proceso de preparación del componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble

en agua en la presente invención es que los compuestos C_4+ derivan de componentes de biomasa que utilizan procesos catalíticos en lugar de métodos con microorganismos, enzimas, gasificación a temperaturas elevadas, o métodos de transesterificación. El proceso para preparar el componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la presente invención asimismo pueden generar hidrógeno *in situ* para evitar depender de fuentes externas de hidrógeno, como ser el hidrógeno generado de la reforma de vapor del gas natural, o la electrolisis o termólisis del agua. El proceso de preparación del componente que deriva de los hidrocarburos oxigenados solubles en agua en la presente invención también genera agua, que puede reciclarse y utilizarse en procesos corriente arriba o devolverse al entorno. El proceso de preparación del componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la presente invención también puede generar gases de combustible no condensable para proporcionar una fuente de calor dentro del sistema reactor o para procesos externos.

Los compuestos orgánicos más abundantes en la tierra y más difundidos son los carbohidratos. Los carbohidratos se producen durante la fotosíntesis, el proceso en el cual la energía del sol se convierte en energía química por combinación del dióxido de carbono con el agua para formar carbohidratos y oxígeno:

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \xrightarrow{\text{Luz solar}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

La energía de la luz solar se almacena en este proceso como energía química en forma de carbohidratos en las plantas. Los carbohidratos, especialmente en forma de azúcar, son compuestos altamente reactivos que se oxidan rápidamente con materiales vivos para generar

energía, dióxido de carbono y agua. Los materiales de plantas almacenan estos carbohidratos ya sea como azúcares, almidones, celulosa polimérica, y/o hemicelulosa.

La presencia de oxígeno en la estructura molecular de los carbohidratos contribuye a la reactividad de los azúcares en los sistemas biológicos. La tecnología de fermentación del etanol aprovecha esta naturaleza altamente reactiva con la formación de etanol a temperatura ambiente. La tecnología de fermentación disfuncionaliza esencialmente el azúcar altamente reactiva para generar un hidrocarburo parcialmente oxidado, el etanol. Sin embargo el etanol presenta desventajas importantes con respecto a su valor energético tal como se mencionó anteriormente.

La figura 2 describe las rutas químicas potenciales que permiten que los carbohidratos como los azúcares, se conviertan en hidrocarburos no oxigenados. Es sabido que los carbohidratos solubles en agua reaccionan con el hidrógeno sobre los catalizadores para generar alcoholes polihídricos, ya sea por hidrogenación o hidrogenólisis. Históricamente el hidrógeno ha sido generado externamente, a saber, a partir del gas natural o por otros procesos, pero actualmente puede generarse *in situ* o en paralelo de acuerdo con la presente invención, mediante la reforma en fase acuosa de los alcoholes polihídricos.

La reforma de la fase acuosa (APR) del alcohol polihídrico se realiza a través de la formación de un aldehído (representado en la figura 2) en el cual el aldehído reacciona sobre un catalizador con agua para formar hidrógeno, dióxido de carbono, y un alcohol polihídrico más pequeño. El alcohol polihídrico puede además reaccionar con hidrógeno sobre un catalizador por una serie de reacciones de desoxigenación para formar especies de alcohol, cetona, o aldehídos que

pueden sufrir reacciones de condensación para formar compuestos de cadenas de carbono lineales más extensas, compuestos de cadenas ramificadas, o compuestos cíclicos. Las reacciones de condensación pueden catalizarse con ácidos, bases, o tanto ácidos como bases. Los compuestos resultantes pueden ser hidrocarburos o hidrocarburos que contienen oxígeno, el oxígeno puede removerse por la reacción con hidrógeno sobre un catalizador. Los productos condensados resultantes incluyen alcoholes C_{4+}, cetonas C_{4+}, alcanos C_{4+}, cicloalcanos C_{5+}, cicloalquenos C_{5+}, arilos, arilos fusionados, y sus mezclas. Las mezclas pueden fraccionarse y mezclarse para producir las mezclas adecuadas de moléculas, utilizadas generalmente en la gasolina, queroseno (por ejemplo, como combustible de aviones), o en combustibles diesel.

La disfuncionalización comienza con la reacción de la glucosa con hidrógeno o bien en la reacción de hidrogenación o la reacción de hidrogenólisis para convertir la molécula de azúcar cíclica a su alcohol, sorbitol, o alcohol polihídrico inferior lineal correspondiente, o alcoholes polihídricos inferiores como ser el glicerol, glicol de propileno, glicol de etileno, xilitol, entre otros. Tal como se indicó anteriormente, el hidrógeno puede provenir de cualquier fuente, pero preferiblemente es hidrógeno generado *in situ* por la reforma de la fase acuosa o por hidrógeno en exceso reciclado del sistema reactor.

Durante el proceso de reforma de la fase acuosa, el carbohidrato primer sufre deshidrogenación para proporcionar intermediarios adsorbidos, antes del clivaje de los enlaces C-C o C-O. El posterior clivaje de los enlaces C-C da lugar a la formación de CO y H_2, con la reacción del CO con agua para formar CO_2 y H_2 por la reacción de cambio de agua a gas. Son muchos los métodos y técnicas APR descritas en las patentes de

EUA número 6,699,457; 6,964,757 y 6,964,758; en la solicitud de patente de EUA N° 11,234,727 (todos de Cortright et al., y titulados "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); y la patente de EUA N° 6,953,873 (de Cortright et al., y titulada "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); y WO 2007/075476 A2 (de Cortright et al., titulada "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"), todas incluidas en la presente como referencia. Los términos "reforma de la fase acuosa" y "APR" denominan, igualmente la reforma de los hidrocarburos oxigenados y el agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono, independientemente de si las reacciones tienen lugar en la fase acuosa o en la fase de líquidos condensados. "APR H_2" significa, genéricamente, el hidrógeno producido por el proceso APR.

El hidrocarburo oxigenado resultante, a saber el sorbitol o el glicerol, el glicol de propileno, el glicol de etileno, el xilitol, etc., posteriormente se disfuncionalizan por reacciones de desoxigenación para formar oxigenados, como los alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, dioles, trioles, ácidos carboxílicos hidroxilos, y ácidos carboxílicos para utilizar en posteriores reacciones de condensación. La figura 3 es una descripción de diversas vías de reacción involucradas en la desoxigenación de sorbitol a oxigenados e hidrógeno APR. En general, sin limitarse por una teoría en particular, se cree que las reacciones de desoxigenación incluyen la combinación de diversas vías de reacción diferentes, incluidas, sin limitaciones: La hidrodesoxigenación, la deshidratación e hidrogenación consecutivas, la hidrogenólisis, la hidrogenación y las reacciones de deshidratación, lo que resulta en la eliminación de oxígeno del

hidrocarburo oxigenado para formar una molécula de hidrocarburo con la fórmula general C_1+O_{1-3}.

Los oxigenados producidos posteriormente se convierten en compuestos C_{4+} por condensación. Sin limitarse excesivamente por teorías específicas, se cree que las reacciones de condensación de ácidos generalmente incluyen una serie de pasos que incluyen: (a) la deshidratación de los oxigenados a olefinas; (b) la oligomerización de las olefinas; (c) las reacciones de craqueo; (d) la ciclización de olefinas más grandes para formar compuestos aromáticos; (e) la isomerización de las parafinas; y (f) las reacciones de transferencia de hidrógeno para formar las parafinas. Se cree que las reacciones de condensación básicas incluyen generalmente una serie de pasos que incluyen: (1) la condensación de aldol para formar una 3-hidroxicetona o un 3-hidroxialdehído; (2) la deshidratación de la 3-hidroxicetona o del 3-hidroxialdehído para formar una enona conjugada; (3) la hidrogenación de la enona conjugada para formar una cetona o un aldehído, que participan en otras reacciones de condensación o de conversión a un alcohol o hidrocarburo; y (4) la hidrogenación de los carbonilos a alcoholes, o viceversa. Se cree que las reacciones de condensación de ácidos y bases involucran generalmente las etapas de reacciones ácidos o básicas previas.

En ciertas modalidades, las reacciones de condensación tienen lugar a temperaturas y presiones de condensación típicas.

Sin embargo, en diferentes modalidades, también puede ser más favorable llevar a cabo las reacciones de condensación a condiciones de temperatura y/o presión que son elevadas en comparación con los procesos típicos de condensación. Por lo general, las reacciones de condensación bajo condiciones elevadas resultan en procesos termodinámicos desfavorables que limitan el

nivel de conversión a los productos de condensación. La presente invención ha revelado que las reacciones con catalizadores de condensación y a las temperaturas y presiones descritas anteriormente superan estas limitaciones e inesperadamente promueven una conversión inmediata de los productos de condensación a hidrocarburos, cetonas y alcoholes. A su vez la conversión elimina los productos de condensación de la reacción, con lo que se superan las limitaciones termodinámicas del sistema para que puedan tener lugar otras reacciones de condensación. Las condiciones de temperatura y/o presión elevadas también evitan la conversión excesiva de los oxigenados directamente a sus hidrocarburos correspondientes. El proceso permite además la ventaja de permitir que las reacciones de condensación, las reacciones de desoxigenación y las reacciones APR tengan lugar en un solo reactor y bajo equilibrio en estado estacionario.

Para cualquier reacción dada, el cambio de energía libre indica lo favorable de la reacción siguiente. Cuanto más negativo el cambio de energía libre, más favorable es la reacción. Por lo tanto, las reacciones asociadas con un cambio altamente negativo en energía libre generalmente son favorables y potencialmente pueden exhibir una conversión a los productos de reacción elevada. Por otro lado, las reacciones asociadas a cambios positivos en la energía libre no son favorables y se encuentran limitados inherentemente en el grado de conversión de los reactivos a productos.

A modo descriptivo, la figura 4 representa los cambios de energía libre asociados con los pasos a lo largo de la vía de reacción para la conversión de acetona e hidrógeno a hidrocarburos C_6 (2-metilpentano) y agua a 100°C y 400°C. Los niveles conocidos de energía libre de los intermediarios estables que derivan de esta vía son los que se representan con una

línea entera. El primer paso en la vía de reacción es la condensación del aldol de las dos moléculas de acetona para formar una molécula de alcohol diacetona. La reacción a temperaturas menores (100°C) ocurre con un cambio de energía libre de -53KJ/mol y es favorable termodinámicamente, mientras que la reacción a temperaturas mayores (400°C) es menos favorable debido al cambio de energía libre de -10 KJ/mol. La consecuencia es que la conversión a máximas temperaturas de la acetona pura a alcohol diacetona para esta etapa disminuye a medida que aumenta la temperatura (más de 99% de conversión máxima teórica a 100°C a presión atmosférica, contra únicamente 15% a presiones atmosféricas a 400°C). De acuerdo con esto, las limitaciones en el equilibrio termodinámico imponen un límite absoluto en la concentración de alcohol diacetona que puede producirse bajo condiciones dadas y en ausencia de otras reacciones. Esto se describe a continuación en la figura 5, que es una gráfica que describe las constantes de equilibrio asociadas con los productos de reacción intermediarios 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. Puede apreciarse que la constante de equilibrio para la conversión de acetona a alcohol diacetona disminuye al aumentar la temperatura.

La presente invención omite el problema porque convierte inmediatamente el producto de condensación a un compuesto que proporciona un entorno de reacción más favorable. En el caso anterior, la eliminación del alcohol de diacetona
de la mezcla de reacción por la reacción de deshidratación que forma el óxido de mesitilo, permite formar más alcohol diacetona. En particular, la combinación de una etapa de condensación y de deshidratación para obtener óxido de mesitilo y agua a

partir de acetona permite generar un entorno de reacción más favorable. Tal como se representa en la figura 5, la conversión de la acetona a óxido de mesitilo y agua es levemente más favorable a temperaturas más elevadas.

La presión total del sistema de reacción también produce un efectivo positivo sobre el nivel teórico máximo de formación de un producto a partir del reactivo. Si se analiza el ejemplo de la reacción de condensación anterior, la conversión de la acetona a alcohol de diacetona se ve limitado a 15% a 400°C a presiones atmosféricas con una fuente de acetona pura. Al aumentar la presión del sistema a 600 psi de presión de manómetro, la conversión de equilibrio cambia, con lo que es posible alcanzar una conversión de 76% a la misma temperatura. Para las reacciones que presentan una disminución neta en el número de moles de producto en comparación con los moles de reactivo, el aumento en la presión del sistema (manteniendo todas las condiciones constantes) permite aumentar la conversión del producto de equilibrio. Para la conversión global de las cetonas a hidrocarburos, generalmente hay una disminución neta en los moles de producto comparada con los moles de reactivo, por lo que las presiones de reacción más elevadas permiten obtener conversiones de equilibrio potenciales más elevadas.

El proceso de preparación del componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la presente invención logra un equilibrio con las limitaciones termodinámicas anteriores porque opera con catalizadores de condensación y condiciones de presión y temperatura que dan lugar a cualquier reducción en la producción de los productos de condensación con un aumento en la conversión a otros productos corriente abajo.

La cinética de todo el sistema también es más favorable, de manera tal que los productos puedan producirse continuamente y a tasas más deseables. En términos de la producción a gran escala, luego del inicio, los sistemas de reactor pueden controlar el proceso, y las reacciones continúan como en el equilibrio del estado estacionario.

Oxigenados

Los compuestos C_{4+} derivan de los oxigenados. Tal como se utiliza en la presente en relación con el proceso de preparación del componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua, en términos generales, "oxigenado" es un compuesto de hidrocarburo con 1 o más átomos de carbono y entre 1 y 3 átomos de oxígeno (denominados hidrocarburos $C_{1+}O_{1-3}$), como por ejemplo los alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos carboxílicos, dioles y trioles. Preferiblemente, los oxigenados contienen de 1 a 6 átomos de carbono, o 2 a 6 átomos de carbono, o 3 a 6 átomos de carbono. Los alcoholes pueden incluir, sin limitaciones, los alcoholes primarios, secundarios, lineales, ramificados o cíclicos C_{1+}, tales como el metanol, etanol, alcohol n-propilo, el alcohol isopropilo, el alcohol butílico, el alcohol isobutílico, butanol, pentanol, ciclopentanol, hexanol, ciclohexanol, 2-metil-ciclopentanonol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, y sus isómeros. Las cetonas pueden incluir, sin limitaciones, las hidrocetonas, las cetonas cíclicas, las dicetonas, acetona, propanona, 2-oxopropanal, butanona, butan-2,3-diona, 3-hidroxibutan-2-ona, pentanona, ciclopentanona, pentan-2,3-diona, pentan-2,4-diona, hexanona, ciclohexanona, 2-metil-ciclopentanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, metilglioxal, butandiona, pentandiona, dicetohexana, y sus isómeros.

Los aldehídos pueden incluir, sin limitaciones, los hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, undecanal, dodecanal, y sus isómeros. Los ácidos carboxílicos pueden incluir, sin limitaciones, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico el ácido butanoico, el ácido pentanoico, el ácido hexanoico, el ácido heptanoico, los isómeros y sus derivados, incluidos los derivados hidroxilados, como por ejemplo el ácido 2-hidroxibutanoico y el ácido láctico. Los dioles pueden incluir, sin limitaciones, el glicol etileno, glicol propileno, 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, dodecanodiol, y sus isómeros. Los trioles pueden incluir, sin limitaciones, el glicerol, el 1,1,1 tris(hidroximetil)-etano (trimetiloletano), trimetilolpropano, hexanotriol, y sus isómeros. Los furanos y furfuralos incluyen, sin limitaciones, el furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furan metanol, 2-metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-metil furano, 2-etil-tetrahidrofurano, 2-etil furano, hidroxilmetilfurfural, 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 tetrahidrofurfurilo, 1-(2-furil)etanol, hidroximetiltetrahidrofurfural, y sus isómeros.

Los oxigenados pueden provenir de cualquier fuente, pero preferiblemente derivan de biomasa. Tal como se utiliza en la presente "biomasa" sin limitaciones son materiales orgánicos producidos por las plantas (como las hojas, raíces, semillas y tallos), y residuos metabólicos microbianos y animales.

Las fuentes comunes de biomasa incluye: (1) Residuos agrícolas, como los tallos de maíz, paja, cáscaras de colza, restos de caña de azúcar, bagazo, cáscara de nuez, y estiércol de ganado, aves de corral, y porcinos; (2) materiales de madera, como madera y corteza, serrín, leña de tronco, y residuos de la laminadora; (3) residuos municipales, como papel residual y podas; y (4) cultivos energéticos, tales como álamos, sauces, pasto aguja, alfalfa, andropogon de las pampas, maíz, soja, y similares. El término se refiere asimismo a los bloques de construcción primaria de los anteriores, a saber, sacáridos, liginina, celulósicos, hemicelulosa y almidones, entre otros.

Los oxigenados de la biomasa pueden producirse por cualquier método conocido. Estos métodos incluyen las tecnologías de fermentación que utilizan enzimas o microorganismos, las reacciones de Fischer-Tropsch para producir alcoholes alfa C_{2-10}, y tecnologías de pirólisis para producir alcoholes a partir de combustibles, entre otros. En un aspecto, los oxigenados se producen utilizando las tecnologías de reforma catalítica, como la tecnología de BioForming™ de Virent Energy Systems, Inc. (Madison, Wisconsin).

Hidrocarburos oxigenados

En un aspecto, los oxigenados derivan de la reforma catalítica de los hidrocarburos oxigenados. Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo oxigenado soluble en agua, con uno o más átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno (denominados en la presente hidrocarburos $C_{1+}O_{1+}$). Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado contiene de 2 a 12 átomos de carbono (hidrocarburos $C_{1-12}O_{1-11}$), y más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono ((hidrocarburos $C_{1-6}O_{1-6}$). El hidrocarburo oxigenado puede presentar además un coeficiente oxígeno a carbono en el

rango de 0.5:1 a 1.5:1, incluidos los coeficientes de 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0 y otros coeficientes intermedios. En un ejemplo, el hidrocarburo oxigenado presenta un coeficiente de oxígeno a carbono de 1:1. Entre los ejemplos no limitantes de los hidrocarburos oxigenados preferidos solubles en agua se 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, butanodioles, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohexosas, alditoles, hemicelulosas, derivados celulósicos, derivados lignocelulósicos, almidones, polioles y similares. Preferiblemente, los hidrocarburos oxigenados incluyen azúcar, alcoholes de azúcar, sacáridos y otros alcoholes polihídricos. Más preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado es un azúcar como la glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, como el arabitol, eritritol, glicerol, isomalta, lactitol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol, ribitol, o glicol.

Los hidrocarburos oxigenados también se refieren a los alcoholes que derivan de la hidrogenación o hidrogenólisis de los antemencionados, y los incluyen. En algunas modalidades, puede ser preferible convertir el hidrocarburo oxigenado inicial en otra forma de hidrocarburo oxigenado que puede convertirse más prontamente en los oxigenados deseados (por ejemplo, alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos). Por ejemplo, algunos azúcares no se convierten tan eficientemente a oxigenados en comparación con sus correspondientes derivados alcohólicos de azúcar. Por lo tanto, puede ser

deseable convertir el material de partida, como el azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano, en su correspondiente derivado alcohólico, como ser por hidrogenación, o a moléculas de alcohol más pequeñas, como por ejemplo por hidrogenólisis.

Son varios los procesos conocidos para la hidrogenación de azúcares, furfurales, ácidos carboxílicos, cetonas, y furanos a su correspondiente forma alcohólica, incluidos los descritos en: 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. (U.S. Patent números 6,253,797 y 6,570,043), que describen el uso de un catalizador de rutenio libre de nickel y renio en un soporte de titanio con más de 75% de rutilo para convertir los azúcares en alcoholes de azúcar, todos incluidos en la presente como referencia. Arndt et al describe otros catalizadores de rutenio adecuados en la solicitud de patente de EUA publicada 2006/0009661 (presentada el 3 de diciembre de 2003), y Arena en las patentes de EUA números 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), todas incluidas en la presente como referencia. El catalizador de hidrogenación incluye generalmente Cu, Re, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Os, Ir, y aleaciones o combinaciones de los mismos, ya sea solos o con promotores como W, Mo, Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, B, P, Bi, y aleaciones o combinaciones de los mismos. Asimismo, el catalizador de hidrogenación puede incluir cualquiera de los soportes aquí descritos, y según la funcionalidad deseada del catalizador. Otros materiales de catalizadores de hidrogenación efectivos incluyen o

el soporte níquel o el rutenio modificado con renio. En general, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de hidrogenación de entre aproximadamente 80°C a 250°C, y las presiones de hidrogenación se encuentran en el rango de aproximadamente 100 psig a 2000 psig. El hidrógeno utilizado en la reacción puede incluir el H_2 generado in situ, el H_2 externo, el H_2 reciclado o sus combinaciones.

El catalizador de hidrogenación asimismo puede incluir un catalizador de metal del grupo VIII soportado y un material de esponja metálica, como por ejemplo un catalizador de níquel esponja. Los catalizadores de níquel esponja activados (por ejemplo, de Raney) son un material de una clase bien conocida que son efectivos en diversas reacciones de hidrogenación. Un tipo de catalizador de níquel esponja es el tipo de catalizador A7063 disponible de Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn. El tipo de catalizador de tipo A70 63 es un catalizador con molibdeno, generalmente contiene aproximadamente 1,5% de molibdeno y 85% de níquel. El uso del catalizador de níquel esponja con una fuente que incluye xilosa y dextrosa lo describe M. L. Cunningham et al. en U.S. 6,498,248, presentada el 9 de setiembre de 1999, incluida en la presente como referencia. El uso del catalizador de níquel de Raney con almidón de maíz hidrolizado también se describe en la patente de EUA 4,694,113, presentada el 4 de junio de 1986, e incluida en la presente como referencia.

La preparación de los catalizadores de hidrogenación de níquel de Raney la describe A. Yoshino et al. en la solicitud de patente de EUA 2004/0143024, presentada el 7 de noviembre de 2003, e incluida en la presente como referencia. El catalizador de níquel de Raney puede prepararse por tratamiento de una aleación

de concentraciones aproximadamente equivalentes en peso de níquel y aluminio con una solución alcalina acuosa, por ejemplo, que contiene aproximadamente 25% en peso de hidrógeno de sodio. El aluminio se disuelve selectivamente con la solución alcalina acuosa, con lo que quedan partículas con una construcción de esponja, compuestas predominantemente de níquel con una menor concentración de aluminio. Los metales promotores, como el molibdeno o el cromo, pueden incluirse asimismo en la aleación inicial en concentraciones tales que aproximadamente 1 a 2% en peso permanece en el catalizador de níquel esponja. En otra modalidad, el catalizador de hidrogenación se prepara por impregnación de un material de soporte adecuado con una solución de rutenio (III), nitrosilnitrato, nitrosilnitrato de rutenio (III), o cloruro de rutenio (III) en agua para formar un sólido que posteriormente se seca durante 13 horas a 120°C en un horno de bola de rotación (el contenido de agua residual es menor a 1% en peso). Posteriormente, se reduce el sólido a presión atmosférica en una corriente de hidrógeno a 300°C (sin calcinar) o 400°C (calcinado) en un horno de bola de rotación durante 4 horas. Luego de enfriar y tornar inerte con nitrógeno, el catalizador puede pasivarse pasando un volumen de oxígeno de 5% en nitrógeno durante un período de 120 minutos.

En otro aspecto, la reacción de hidrogenación se realiza utilizando un catalizador que incluye un catalizador de renio y níquel o un catalizador de níquel modificado con tungsteno. Un ejemplo de este catalizador de hidrogenación adecuado es una composición de catalizador de renio y níquel soportado con carbono descrito por Werpy et al. en la U.S. 7,038,094, presentada el 30 de setiembre de 2003, e incluida en la presente como referencia.

En otros aspectos, puede también ser deseable convertir el hidrocarburo oxigenado de partida, como el azúcar, el alcohol de azúcar u otros alcoholes polihídricos, a una molécula más pequeña que puede convertirse más rápidamente a los oxigenados deseados, como por ejemplo, por hidrogenólisis. Estas moléculas más pequeñas pueden incluir los alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos con menos átomos de carbono que los hidrocarburos oxigenados que los originan. Son varios los procesos conocidos para dichas reacciones de hidrogenólisis, incluidas las descritas por: Werpy et al. en las patentes de EUA números 6,479,713 (presentada el 23 de octubre de 2001), 6,677,385 (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 setiembre de 2003), todas incluidas a la presente como referencia y que describen la hidrogenólisis de 5 y 6 azúcares de carbono y alcoholes de azúcar a glicol de propileno, glicol de etileno y glicerol con un catalizador multimetálico que contiene renio. Entre otros sistemas se incluye el descrito por Arena en la patente de EUA 4,401,823 (presentada el 18 de mayo de 1981) relacionada con el uso de un catalizador piropolímero carbonado que contiene metales de transición (como por ejemplo el cromo, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, cobre y cadmio) o metales del Grupo VIII (como hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio) para producir alcoholes, ácidos, cetonas, y éteres a partir de compuestos polihidroxilados, como los azúcares y los alcoholes de azúcar, y la patente de EUA número 4,496,780 (presentada el 22 de junio de 1983) que describe el uso de un sistema catalizador con un metal noble del grupo VIII sobre un soporte sólido con un óxido de metal alcalino, para producir glicerol, glicol de etileno y

1, 2-propanodiol a partir de carbohidratos, todos incluidos en la presente como referencia. Otro sistema incluye el descrito por Dubeck et al. en la patente de EUA número 4,476,331 (presentada el 6 de setiembre de 1983) que describe el uso de un catalizador de rutenio modificado con sulfuro para producir glicol etileno y glicol propileno a partir de alcoholes polihídricos más grandes, como el sorbitol, también incluida en la presente como referencia. Otros sistemas incluyen los descritos por Saxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni,MoandCu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis," Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005), que describen el uso de Ni, W, y Cu sobre el soporte diatomita incluida en la presente como referencia.

En una modalidad, el catalizador de hidrogenólisis incluye Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, o Os, y aleaciones o combinaciones de los mismos, ya sea solo o con promotores como el Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, B, 0 y aleaciones o combinaciones de éstos. Otros materiales catalizadores de hidrogenólisis efectivos pueden incluir los metales anteriormente descritos combinados con un óxido de metal térreo alcalino o adherido al soporte catalíticamente activo, como ser diatomita, o cualquiera de los soportes que se describen a continuación.

Las condiciones del proceso para llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis pueden variar dependiendo del tipo de fuente y de los productos deseados. En general, la reacción de hidrogenólisis se lleva a cabo a temperaturas de al menos 110°C, o entre 110°C y 300°C, o entre 170°C y 240°C. La reacción también debe llevarse a cabo bajo condiciones básicas, preferiblemente a pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 13, o a un pH de aproximadamente 10 a

aproximadamente 12. Asimismo, la reacción debería llevarse a cabo a presiones de entre aproximadamente 10 psig y 2400 psig, o entre aproximadamente 250 psig y 2000 psig, o de entre aproximadamente 700 psig y 1600 psig.

El hidrógeno utilizado en la reacción puede incluir H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de éstos.

Producción de oxigenados

Se preparan los oxigenados por la reacción de una solución de fuente acuosa que contiene agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua con hidrógeno sobre un material catalítico para obtener los oxigenados deseados. Preferiblemente, el hidrógeno se genera *in situ* con una reforma de la fase acuosa (H_2 o APR H_2 generado *in situ*), o una combinación de APR H_2, H_2 externo o H_2 reciclado, o simplemente, H_2 externo o H_2 reciclado. El término "H_2 externo" es el hidrógeno que no se origina de una solución de fuente, pero que se adiciona al sistema reactor a partir de una fuente externa. El término "H_2 reciclado" es hidrógeno sin consumir que se origina de una solución de fuente, y que se recoge y nuevamente se recicla en el sistema reactor para su posterior uso. El H_2 externo y el H_2 reciclado puede asimismo llamarse colectiva o individualmente "H_2 suplemental". En general, el H_2 suplemental puede adicionarse para suplementar el hidrógeno APR, o para sustituir la inclusión de una etapa de producción del hidrógeno APR, o para aumentar la presión de reacción dentro del sistema, o para aumentar el coeficiente molar del hidrógeno y el carbono y/o el oxígeno para promover la producción de ciertos tipos de productos de reacción, como las cetonas y los alcoholes.

En los procesos que utilizan H_2 APR, los oxigenados se preparan por la reacción catalítica de una porción de solución de fuente acuosa que contiene agua y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador APR a temperaturas de reforma y presión de reforma para producir H_2 APR, y la reacción catalítica del APR H_2 (y del H_2 reciclado y/o H_2 externo) con una porción de solución de fuente en presencia de un catalizador de desoxigenación a temperaturas de desoxigenación y presiones de desoxigenación para obtenerse los oxigenados deseados. En los sistemas que utilizan el H_2 reciclado o H_2 externo como fuente de hidrógeno, los oxigenados se preparan simplemente por la reacción catalítica del H_2 reciclado y/o del H_2 externo con la solución de fuente en presencia del catalizador de desoxigenación a temperaturas y presiones de desoxigenación. En cada uno de los antemencionados, los oxigenados también pueden incluir los oxigenados reciclados (los hidrocarburos $C_{1+}O_{1-3}$). Al menos que se indique lo contrario, las discusiones sobre los catalizadores APR y los catalizadores de desoxigenación son ejemplos no limitantes de los materiales catalíticos adecuados.

El catalizador de desoxigenación preferiblemente es un catalizador heterogéneo con uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre el hidrógeno y los hidrocarburos oxigenados para eliminar uno o más de los átomos de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para producir alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, dioles y trioles. En general, los materiales se adhieren a un soporte y pueden incluir, sin limitaciones, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, aleaciones y sus combinaciones. El catalizador de desoxigenación puede incluir estos elementos solos o combinados con uno o más de 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 modalidad, el catalizador de desoxigenación incluye Pt, Ru, Cu, Re, Co, Fe, Ni, W o Mo. En otra modalidad, el catalizador de desoxigenación incluye Fe o Re y al menos un metal de transición que se selecciona de Ir, Ni, Pd, P, Rh, y Ru. En aún otra modalidad, el catalizador incluye Fe, Re, y al menos Cu o un metal de transición del grupo VIIIB. El soporte puede ser cualquiera de los soportes descritos a continuación, que incluyen: nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, titanio, vanadio, cerio, óxido de zinc, cromo, nitruro de boro, heteropoliácidos, diatomita, hidroxiapatita, y sus mezclas. Asimismo, el catalizador de desoxigenación puede ser atómicamente idéntico al catalizador APR o al catalizador de condensación.

Además, el catalizador de desoxigenación puede ser un catalizador bifuncional. Por ejemplo, los soportes ácidos (por ejemplo, soportes con bajos puntos isoeléctricos) son capaces de catalizar reacciones de deshidratación de compuestos oxigenados, seguido de las reacciones de hidrogenación sobre sitios de catalizador metálico en presencia de H_2, lo que da lugar a átomos de carbono que no se unen a los átomos de oxígeno. La vía de deshidratación/hidrogenación bifuncional consume H2 y produce la subsiguiente formación de diversos polioles, dioles, cetonas, aldehídos, alcoholes y éteres cíclicos, como por ejemplo los furanos y piranos. Entre los ejemplos de catalizadores se incluye la zirconia con tungsteno, zirconia con titanio, zirconia sulfatada, alúmina ácida, alúmina de sílice, zeolitas y soportes heteropoliácidos. Los heteropoliácidos son una clase de ácidos de fase sólida ejemplificados en especies tipo $H_{3+x}PMO_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, y $H_6P2W_{18}O_{62}$. Los heteropoliácidos son ácidos de fase

sólida con una estructura local bien definida, la más común es la estructura de Keggin a base de tungsteno.

La carga del primer elemento (a saber, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, aleaciones y sus combinaciones) es en el rango de 0,25 %p a 25 %p sobre carbono, con incrementos en los porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% entre los mismos, como por ejemplo 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. El coeficiente atómico preferido del segundo elemento (a saber, 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) se encuentra en el rango de 0.25-a-1 a 10-a-1, incluido los coeficientes entre los mismos, por ejemplo,0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1. Si el catalizador se adhiere a un soporte, la combinación de catalizador y soporte es de 0.25% p a 10% p del elemento primario.

Para producir los oxigenados, el hidrocarburo oxigenado se combina con agua para proporcionar una solución de fuente acuosa con una concentración efectiva para producir la formación de los productos de reacción deseada. El coeficiente de agua y carbono
En moles preferiblemente es de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 100:1, incluidos coeficientes 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 coeficiente intermedio. La solución de fuente también puede caracterizarse como una solución que presenta al menos 1.0 % (%p) de la solución total como hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede incluir uno o más hidrocarburos oxigenados, con una concentración total de hidrocarburos oxigenados en la solución de al menos aproximadamente 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o más en peso, incluidos los porcentajes intermedios, y según el hidrocarburo oxigenado que se utilice. En un aspecto, la solución de fuente incluye

al menos aproximadamente 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, o 60% de un azúcar, como la glucosa, fructosa, sacarosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, como ser un sorbitol, manitol, glicerol o xilitol, en peso. Los coeficientes de agua y carbono y los porcentajes fuera de los rangos antemencionados también se incluyen. Preferiblemente, el restante de la solución fuente es agua. En ciertos aspectos, la solución de fuente incluye esencialmente agua, uno o más hidrocarburos oxigenados, y, opcionalmente, uno o más modificadores de la fuente descritos en la presente, como ser un álcali o hidróxidos de álcali o sales alcalino térreos o ácidos. La solución de fuente puede además incluir los hidrocarburos oxigenados reciclados reciclados a partir del sistema reactor. La solución de fuente puede además incluir concentraciones despreciables de hidrógeno, preferiblemente menos de aproximadamente 1.5 moles de hidrógeno por mol de fuente. En los aspectos preferidos, el hidrógeno no se adiciona a la solución de fuente.

La solución de fuente reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador de desoxigenación a condiciones de temperaturas y presiones de desoxigenación, y a una velocidad espacial por hora peso, efectiva para producir los oxigenados deseados. Los oxigenados específicos producidos dependerán de diversos factores, incluidos la solución de fuente, la temperatura de reacción, la presión de reacción, la concentración de agua, la concentración de hidrógeno, la reactividad del catalizador, y la tasa de flujo de la solución de fuente porque afecta la velocidad espacial (masa/volumen de un reactivo por unidad de catalizador por unidad de tiempo), velocidad espacial del gas por hora (GHSV), y velocidad espacial por hora peso (WHSV). Por ejemplo, un aumento en la tasa de flujo, y por lo tanto una reducción de la exposición de

la fuente a los catalizadores en el tiempo, limita el grado de las reacciones que pueden tener lugar, lo que provoca un rendimiento aumentado de producción de dioles y trioles, con una reducción en los rendimientos de cetonas y alcoholes.

La temperatura y presión de desoxigenación se seleccionan preferiblemente para mantener al menos una porción de la fuente en fase líquida a la entrada del reactor. Sin embargo, debe reconocerse que las condiciones de temperatura y la presión pueden asimismo seleccionarse para producir de manera más favorable los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción debe llevarse a cabo a condiciones del proceso en las que la termodinámica de la reacción propuesta resulte favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la fuente en fase líquida probablemente varíe con la temperatura de reacción. A medida que aumenta la temperatura, generalmente se requerirán presiones más elevadas para mantener la fuente en fase líquida, si se desea. Las presiones por encima de las requeridas para mantener la fuente en fase líquida (por ejemplo, en fase vapor) son también condiciones de operación adecuadas.

En reacciones líquidas en fase condensada, la presión dentro del reactor debe alcanzar para mantener
los reactivos en la fase líquida condensada a 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 puede ser de aproximadamente 72 psig a 1300 psig. En una modalidad, la temperatura de reacción es de entre aproximadamente 120°C y 300°C, o entre aproximadamente 200°C y 280°C, o entre aproximadamente 220°C y 260°C, y la presión de reacción es de entre aproximadamente 72 y 1200 psig, o de entre aproximadamente 145 y 1200 psig,

o de entre aproximadamente 200 y 725 psig, o de entre aproximadamente 365 y 700 psig, o de entre aproximadamente 600 y 650 psig.

Para las reacciones de fase vapor, la reacción debe realizarse a temperaturas en las cuales la presión de vapor del hidrocarburo oxigenado es de al menos 0.1 atm (y preferiblemente, bastante mayor) y la termodinámica de la reacción es favorable. Esta temperatura varía dependiendo del compuesto hidrocarburo oxigenado específico utilizado, pero generalmente se encuentra en el rango de aproximadamente 100°C a 600°C para las reacciones de fase vapor. Preferiblemente, la temperatura de reacción es de entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 300°C, o de entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 280°C, o de entre aproximadamente 220°C y aproximadamente 260°C.

En una modalidad, la temperatura de desoxigenación es de entre aproximadamente 100°C y 400°C, o de entre 120°C y 300°C, o entre aproximadamente 200°C y 280°C, y la presión de reacción es de entre aproximadamente 72 y 1300 psig, o de entre aproximadamente 72 y 1200 psig, o de entre aproximadamente 200 y 725 psig, o de entre aproximadamente 365 y 700 psig.

Es posible además aplicar un método de fase líquida condensada con un modificador que aumenta la actividad y/o la estabilidad del sistema catalizador. Es preferible que el agua y el hidrocarburo oxigenado reaccionen a un pH adecuado de aproximadamente 1.0 a aproximadamente 10.0, incluidos valores de pH en aumentos de a 0.1 y 0.05 y más preferiblemente, a un pH de aproximadamente 4.0 a aproximadamente 10.0. Generalmente, el modificador se adiciona a la solución de fuente en concentraciones en el rango de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso en comparación con el peso total del sistema catalizador

utilizado, a pesar de que las concentraciones fuera de este rango se incluyen dentro de la presente invención.

Generalmente, la reacción se realiza bajo condiciones en las que el tiempo de residencia de la solución de fuente en el catalizador es adecuado para generar los productos deseados. Por ejemplo, el WHSV para la reacción puede ser de aproximadamente 0.1 gramos de hidrocarburos oxigenados por gramo de catalizador por hora, y más preferiblemente el WHSV es de aproximadamente 0.1 a 40.0 g/g hr, incluido un WHSV de aproximadamente 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, 2.6, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.6, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.6, 5.0, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/g hr.

El hidrógeno utilizado en la reacción de desoxigenación preferiblemente es un H_2 generado in situ, pero puede ser un H_2 externo o reciclado. Cuando está presente, la concentración de H_2 externo agregada es preferiblemente parca. Más preferiblemente, la concentración de H_2 externa se agrega en concentraciones que proporcionan menos de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en todos los hidrocarburos oxigenados en la corriente de fuente antes del contacto con el catalizador de desoxigenación. Por ejemplo, el cociente molar entre el H_2 externo y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua totales en la solución de fuente preferiblemente se seleccionan para no agregar más de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado. Asimismo, el cociente molar de los hidrocarburos oxigenados en la fuente con el H_2 externo introducido en la fuente preferiblemente no es más de 1:1, o más preferiblemente hasta 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 o mayores (incluidos 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 concentración (moles) de H_2 externo introducido en la fuente 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% del número total de moles de hidrocarburos oxigenados en la fuente, incluidos todos los valores intermedios. Cuando la solución de fuente, o cualquier porción de la misma, reacciona con hidrógeno APR y H_2 externo, el cociente molar del hidrógeno APF y el H_2 externo es 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 los cocientes entre (incluido 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). Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado reacciona con H_2 en presencia de una cantidad insignificantemente efectiva de H_2 externo.

La concentración de H_2 externo (o H_2 suplemental) adicionada puede calcularse considerando la concentración de los hidrocarburos oxigenados en la solución de la fuente. Preferiblemente, la concentración de H_2 externo adicionado debería proporcionar un cociente molar de átomos de oxígeno en los hidrocarburos oxigenados con los moles de átomos de hidrógeno (a saber, 2 átomos de oxígeno por molécula de gas hidrógeno) de menos de 1.0 o igual a 1.0. Por ejemplo, si la fuente es una solución acuosa con glicerol (3 átomos de oxígeno), la concentración de H_2 suplemental adicionado a la fuente preferiblemente no es más de aproximadamente 1.5 moles de H_2 por mol de glicerol ($C_3H_8O_3$), y preferiblemente, no más de aproximadamente
1.25, 1.0, 0.75, 0.50 o 0.25. En general, la concentración de H_2 suplemental adicionado es menos de 0.75-veces, y más preferiblemente 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 concentración de H_2 total (H_2 APR y H_2 externo) que proporcionaría un cociente atómico 1:1 de átomos de oxígeno e hidrógeno.

La concentración de H_2 APR dentro del reactor puede identificarse o detectarse por cualquier método adecuado. El H_2 APR puede determinarse en base a la composición de la corriente de producto como función de la composición de la corriente de fuente, la composición de catalizador y las condiciones de reacción, independientemente del mecanismo de reacción real que tiene lugar dentro de la corriente de fuente. La concentración de H_2 APR puede calcularse en base al catalizador, a las condiciones de reacción (por ejemplo, velocidad de flujo, temperatura, presión, etc) y los contenidos de fuente y productos de reacción. Por ejemplo, la fuente puede ponerse en contacto con el catalizador APR (por ejemplo, platino) para generar H_2 APR *in situ*, y una primera corriente de producto de reacción en ausencia de un catalizador de desoxigenación. La fuente también puede ponerse en contacto tanto con el catalizador APR como con el catalizador de desoxigenación para obtener una segunda corriente de producto de reacción. Si se compara la composición de la primera corriente de producto de reacción y la segunda corriente de producto de reacción a condiciones de reacción comparables, uno puede identificar la presencia de H_2 APR y calcular la concentración de H_2 APR producida. Por ejemplo, un aumento en la concentración de compuestos oxigenados con mayores grados de hidrogenación en el producto de reacción comparado con los componentes de la fuente puede indicar la presencia de H_2 APR.

Producción de hidrógeno in-situ

Una ventaja del proceso de preparación del componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la presente invención es que permite producir y utilizar el H_2 generado *in situ*. El H_2 APR se produce a partir de una fuente bajo condiciones de reforma de la fase acuosa utilizando un catalizador de reforma de fase acuosa (catalizador APR). El catalizador APR es preferiblemente, un catalizador heterogéneo, capaz de catalizar la reacción del agua y de los hidrocarburos oxigenados par formar H_2 bajo las condiciones anteriormente descritas. En un aspecto, el catalizador APR incluye un soporte y al menos un metal del grupo VIIIB, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, aleaciones y combinaciones de los mismos. El catalizador APR también puede incluir al menos un otro material de los metales del grupo VIIIB, grupo VIIB, grupo VIB, grupo VB, grupo IVB, grupo IIB, grupo IB, grupo IVA o grupo VA, como por ejemplo 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, las aleaciones y combinaciones de los mismos. El metal del grupo VIIB preferido incluye Re, Mn, o sus combinaciones. El metal del grupo VIB preferido incluye Cr, Mo, W o sus combinaciones. El metal del grupo VIIIB incluye Pt, Rh, Ru, Pd, Ni, o sus combinaciones. Los soportes pueden incluir cualquiera de los soportes de catalizador descritos a continuación, según la actividad deseada del sistema catalizador.

Asimismo, el catalizador APR puede ser atómicamente idéntico al catalizador de desoxigenación o al catalizador de condensación. Por ejemplo, el catalizador APR y de desoxigenación puede incluir Pt en aleación o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones o combinaciones de los mismos. El catalizador APR y el catalizador de desoxigenación pueden incluir Ru en aleación o mezclado con Ge, Bi, B,

Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones o combinaciones de los mismos. El catalizador APR incluye además Ni en aleación o mezclado con Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones y combinaciones de los mismos.

La carga preferida del metal del grupo VIIIB primario se encuentra en el rango de 0.25 p% a 25 p% sobre carbono, con los porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% incrementos entre como ser 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. El cociente atómico preferido del segundo material se encuentra en el rango de 0.25-a-1 a 10-a-1, incluidos los cocientes intermedios, como por ejemplo 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1.

Una composición de catalizador preferida se logra por la adición de óxidos del grupo IIIB, y óxidos térreos raros asociados. En este evento, los componentes preferidos serían óxidos de lantanio o cerio. El cociente atómico preferido de los compuestos del grupo IIIB con los metales del grupo VIIIB primarios se encuentra en el rango de 0.25-a-1 a 10-a-1, incluidos los cocientes intermedios, como por ejemplo 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1.

Otra composición de catalizador preferida es una que contiene platino y renio. El cociente atómico preferido de Pt con Re se encuentra en el rango de 0.25-a-1 a 10-a-1, incluidos los cocientes intermedios, como por ejemplo 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.00-a-1. La carga preferida de Pt se encuentra en el rango de 0.25 p% a 5.0 p%, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% entre, como por ejemplo .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, y 4.0%.

Preferiblemente, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación son la misma formulación atómica. Los catalizadores también pueden ser de diferentes formulaciones. En ese caso, el cociente atómico preferido del catalizador APR con el

catalizador de desoxigenación se encuentra en el rango de 5:1 a 1:5, como por ejemplo, sin limitaciones, 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 las concentraciones intermedias.

De forma similar a las reacciones de desoxigenación, la temperatura y presión se seleccionan preferiblemente para mantener al menos una porción de la fuente en fase líquida a la entrada del reactor. Sin embargo, las condiciones de temperatura y presión pueden asimismo seleccionarse para producir de manera más favorable los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción APR debe realizarse a temperaturas en que favorezcan la termodinámica. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la fuente en fase líquida varía con la temperatura de reacción. A medida que aumenta la temperatura, generalmente se requerirán presiones más elevadas para mantener la fuente en fase líquida. Las presiones por encima de las requeridas para mantener la fuente en fase líquida (por ejemplo, en fase vapor) son también presiones de operación adecuadas. Para las reacciones de fase vapor, la reacción debe realizarse a temperaturas de reforma en las cuales la presión de vapor del hidrocarburo oxigenado es de al menos 0.1 atm (y preferiblemente, bastante mayor) y la termodinámica de la reacción es favorable. Esta temperatura varía dependiendo del compuesto hidrocarburo oxigenado específico utilizado, pero generalmente se encuentra en el rango de aproximadamente 100°C a 450°C, o de aproximadamente 100°C a 300°C, para las reacciones de fase vapor. Para las reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 80°C a 400°C, y la presión de reacción puede ser de aproximadamente 72 psig a 1300 psig.

En una modalidad, la temperatura de desoxigenación es de entre aproximadamente 100°C y 400°C, o de entre 120°C y 300°C, o entre aproximadamente 200°C y 280°C, y la presión de reacción es de entre aproximadamente 72 y 1300 psig, o de entre aproximadamente 72 y 1200 psig, o de entre aproximadamente 145 y 1200 psig, o de entre Aproximadamente 200 y 725 psig, o de entre aproximadamente 365 y 700 psig, o de entre aproximadamente 600 y 650 psig.

Es también posible aplicar un método de fase líquida condensada con un modificador que aumenta la actividad y/o la estabilidad del sistema del catalizador APR. Es preferible que el agua y el hidrocarburo oxigenado reaccionen a un pH adecuado de aproximadamente 1.0 a aproximadamente 10.0, o a pH de a aproximadamente 4.0 a aproximadamente 10.0, incluidos los incrementos en los valores de pH de 0.1 y 0.05 entre los mismos. Generalmente, el modificador se adiciona a la solución de fuente en concentraciones en el rango de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso en comparación con el peso total del sistema catalizador utilizado, a pesar de que las concentraciones fuera de este rango se incluyen dentro de la presente invención.

Es posible también adicionar sales térreas alcalinas o álcalis a la solución de fuente para optimizar la proporciona de hidrógeno en los productos de reacción. Entre los ejemplos de sales solubles en agua adecuadas se incluyen uno o más seleccionadas del grupo de sales de álcali o hidróxido de metal térreo alcalino, carbonato, nitrato, o cloruro. Por ejemplo, la adición de sales álcali (básicas) para proporcionar un pH de aproximadamente 4.0 a aproximadamente 10.0 puede mejorar la selectividad del hidrógeno de las reacciones de reforma.

La adición de compuestos ácidos puede también proporcionar mayor selectividad a los productos de reacción deseados en las reacciones de hidrogenación descritas a continuación. Es preferible que el ácido soluble en agua se seleccione del grupo de nitrate, fosfato, sulfato, sales de cloruro, y sus mezclas. Si se utiliza un modificador ácido, es preferible que esté presente en concentraciones que alcancen para disminuir el pH de la corriente de fuente acuosa a un valor entre aproximadamente pH 1.0 y aproximadamente pH 4.0. La disminución del pH de la corriente de fuente de esta manera puede aumentar la proporción de oxigenados en los productos de reacción final.

En general, la reacción debe realizarse bajo condiciones tales que el tiempo de residencia de la solución de fuente sobre el catalizador APR sea adecuada para generar una concentración de hidrógeno APR suficiente para reaccionar con una segunda porción de la solución de fuente sobre el catalizador de desoxigenación para proporcionar los oxigenados deseados. Por ejemplo, la WHSV de la reacción puede ser de al menos aproximadamente 0.1 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR, y preferiblemente entre aproximadamente 1.0 a 40.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR, y más preferiblemente entre aproximadamente 0.5 a 8.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR. En términos de la producción a gran escala, luego del inicio, los sistemas de reactor APR pueden controlar el proceso, y las reacciones continúan como en el equilibrio del estado estacionario.

Etapa de condensación

Los oxigenados producidos posteriormente se convierten en compuestos C_{4+} por condensación. Sin limitarse excesivamente por teorías específicas, se

cree que las reacciones de condensación de ácidos generalmente incluyen una serie de pasos que incluyen: (a) la deshidratación de los oxigenados a olefinas; (b) la oligomerización de las olefinas; (c) las reacciones de craqueo; (d) la ciclización de olefinas más grandes para formar compuestos aromáticos; (e) la isomerización de las parafinas; y (f) las reacciones de transferencia de hidrógeno para formar las parafinas. Se cree que las reacciones de condensación básicas incluyen generalmente una serie de pasos que incluyen: (1) la condensación de aldol para formar una 3-hidroxicetona o un 3-hidroxialdehído; (2) la deshidratación de la 3-hidroxicetona o del 3-hidroxialdehído para formar una enona conjugada; (3) la hidrogenación de la enona conjugada para formar una cetona o un aldehído, que participan en otras reacciones de condensación o de conversión a un alcohol o hidrocarburo; y (4) la hidrogenación de los carbonilos a alcoholes, o viceversa. Se cree que las reacciones de condensación de ácidos y bases involucran generalmente las etapas de reacciones ácidos o básicas previas.

La producción de los compuestos C_{4+} tiene lugar por condensación de los oxigenados en presencia de un catalizador de condensación. El catalizador de condensación generalmente será un catalizador capaz de formar cadenas más largas de compuestos por el enlace de dos especies con oxígeno por un enlace carbono carbono nuevo, y convirtiendo el compuesto resultante en hidrocarburo, alcohol o cetona, como ser un catalizador ácido, un catalizador básico o un catalizador multifuncional que tiene tanto funcionalidad básica como ácida. El catalizador de condensación puede incluir, sin limitaciones, carburos, nitruros, zirconio, alúmina, sílice, aluminosilicatos, fosfatos, zeolitas, óxidos de titanio, óxidos de zinc, óxidos de vanadio, óxidos de lantanio, óxidos de itrio,

óxidos de escandio, óxidos de magnesio, óxidos de cerio, óxidos de bario, óxidos de calcio, hidróxidos, heteropoliácidos, ácidos inorgánicos, resinas modificadas con ácido, resinas modificadas con base, y sus combinaciones. El catalizador de condensación puede incluir los anteriores por sí solos o combinados con un modificador, como por ejemplo 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, como por ejemplo Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y sus combinaciones, para proporcionar una funcionalidad metálica. Asimismo, el catalizador de condensación puede ser atómicamente idéntico al catalizador APR y/o al catalizador de desoxigenación.

El catalizador de condensación puede soportarse solo (a saber, el catalizador no requiere de otro material para servir como soporte) o puede requerir un soporte diferente adecuado para suspender el catalizador en la corriente de reacción. Un soporte particularmente beneficioso es la sílice, especialmente la sílice con un área de superficie elevada (mayor a 100 metros cuadrados por gramo) obtenida por la síntesis de sol-gel, precipitación o emanaciones. En otras modalidades, particularmente cuando el catalizador de condensación es un polvo, el sistema catalizador puede incluir un ligando para ayudar en la formación del catalizador en una forma de catalizador deseable. El proceso de formación aplicable incluye la extrusión, la precipitación, el goteo de aceite u otros procesos conocidos. Además, el óxido de zinc, la alúmina, y el agente precipitador pueden mezclarse juntos y someterse a extrusión para producir el material formado. Luego del secado, se calcina el material a temperaturas adecuadas para la formación de la fase catalíticamente activa, que generalmente

requiere de temperaturas que superen los 450°C. Otros soportes de catalizador pueden incluir los que se describen con más detalle a continuación.

Catalizadores ácidos

La reacción de condensación ácida se realiza con catalizadores ácidos Los catalizadores ácidos incluyen, sin limitaciones, aluminosilicatos (zeolitas), fosfatos de sílice y alúmina (SAPO), fosfato de aluminio (ALPO), alúmina de sílice amorfa, zirconio, zirconio sulfatado, zirconio con tungsteno, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, titanio, alúmina ácida, alúmina fosfatada, sílice fosfatada, carburos sulfatados, carburos fosfatados, resinas ácidas, heteropoliácidos, ácidos inorgánicos, y sus combinaciones. En un aspecto, el catalizador puede incluir asimismo un modificador, como por ejemplo Ce, La, Y, Sc, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, y sus combinaciones. Es también posible modificar el catalizador mediante la adición de un metal, como por ejemplo el 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 combinaciones, para proporcionar la funcionalidad metálica, y/o sulfuros y óxidos 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 ha encontrado que el galio es particularmente útil como promotor del presente proceso. El catalizador ácido puede ser homogéneo, de autosoporte, o adherirse a cualquiera de los soportes posteriormente descritos, incluidos los soportes que contiene carbono, sílice, alúmina, zirconio, titanio, vanadio, cerio, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos.

Es también posible intercambiar el Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta y los lantánidos sobre zeolitas para proporcionar un catalizador zeolita con

actividad. El término "zeolita" tal como se utiliza en la presente se refiere no solo a una aluminosilicato cristalino microporoso pero también a las estructuras de aluminosilicato que contienen metal cristalino microporoso, como por ejemplo, galoaluminosilicatos y galosilicatos. La funcionalidad metálica puede obtenerse de metales, como por ejemplo Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y sus combinaciones de los mismos.

Entre los ejemplos de catalizadores zeolitas adecuadas se incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. La zeolita ZSM-5, y su método convencional de preparación, aparece descrito en la patente de EUA número 3,702,886; Re. 29,948 (highly siliceous ZSM-5); 4,100,262 y 4,139,600, incluidas en la presente como referencia. La zeolita ZSM-11, y su método convencional de preparación, se describe en la patente de EUA número 3,709,979 y se incluye en la presente como referencia. La zeolita ZSM-12, y su método convencional de preparación, se describe en la patente de EUA número 3,832,449 y se incluye en la presente como referencia. La zeolita ZSM-23, y su método convencional de preparación, se describe en la patente de EUA número 4,076,842 y se incluye en la presente como referencia. La zeolita ZSM-35, y su método convencional de preparación, se describe en la patente de EUA número 4.016.245 y se incluye en la presente como referencia. En la patente de EUA número 4,107,195 se describe otro método de preparación de ZSM-35, su descripción se incluye en la presente como referencia. La zeolita ZSM-48, y su método convencional de preparación, se describe en la patente de EUA número 4,375,573 y se incluye en la presente como referencia. En la patente de EUA 5,019,663 y en la patente de EUA 7,022,888 se describen otros ejemplos de catalizadores

de zeolita y se incluyen en la presente como referencia.

Tal como se describe en la patente de EUA 7,022,888, el catalizador ácido puede ser catalizador zeolita pentasilo bifuncional, 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 los mismos, o un modificador del grupo de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Au, Ag, Y, Sc, Ni, P, Ta, lantánidos, y sus combinaciones. La zeolita preferiblemente contiene sitios ácidos y de deshidrogenación fuertes, y pueden utilizarse con corrientes de reactivos que contienen un hidrocarburo oxigenado a temperaturas inferiores a 500°C. El zeolita pentasilo bifuncional puede presentar una estructura tipo cristal ZSM-5, ZSM-8 o ZSM-11, que incluye un número grande de anillos de oxígeno de 5 miembros, a saber, anillos pentasilo. El zeolita con la estructura de tipo ZSM-5 es el catalizador particularmente preferido. El catalizador zeolita pentasilo bifuncional preferiblemente es zeolita del tipo ZSM-5 modificado con Ga y/o In como ser el H-ZSM-5 impregnado con Ga y/o In, H-ZSM-5 con Ga y/o In intercambiado, H-galosilicato de estructura de tipo ZSM-5 y H-galoaluminosilicato de estructura de tipo ZSM-5. La zeolita pentasilo de tipo ZSM-5 bifuncional puede contener aluminio y/o galio tetraédrico presente en el marco de zeolita o galio o indio de red cristalina u octaedra. Los sitios octaédricos preferiblemente no están presentes en el marco de zeolita pero están presentes en los canales de zeolita en relación cercana con los sitios de ácido protónico zeolíticos, que 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 del zeolita y que el Ga y/o In

octaédrico y no marco es responsable de la función de deshidrogenación del zeolita.

En una modalidad, el catalizador de condensación puede ser un zeolita de pentasilo bifuncional de tipo H-galoaluminosilicato de ZSM-5 con un marco (tetraédrico) Si/Al y Si/Ga cociente molar de aproximadamente 10-100 y 15-150, respectivamente, y Ga (octaédrico)no marco de aproximadamente 0.5-5.0 p%. Cuando se utilizan estos zeolitas de H-galoaluminosilicato de pentasilo como catalizador de condensación, la densidad de los sitios ácidos fuertes pueden controlarse por el cociente molar Al/Si marco: Cuanto mayor el cociente Al/Si, mayor la densidad de los sitios ácidos fuertes. Las especies de óxido de galio sin marco altamente dispersas pueden obtenerse por la desgaliación de la zeolita por su pretratamiento con H_2 y vapor. Se prefiere la zeolita que contiene sitios de ácido fuerte con especies de óxido de galio sin marco de alta densidad y también altamente dispersos próximos al sitio de ácido zeolita. El catalizador puede contener opcionalmente cualquier ligando como por ejemplo material de alúmina, sílice o arcilla. El catalizador puede utilizarse en la forma de precipitado, extrudado y partículas de diferentes formas y tamaños.

Los catalizadores ácidos pueden incluir uno o más estructuras de zeolitas que incluyen estructuras tipo jaula de sílice y alúmina. Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos con una estructura de poro bien definida. Las zeolitas pueden incluir sitios activos, generalmente sitios ácidos, que pueden generarse en el marco de zeolita. La resistencia y la concentración de los sitios activos pueden ajustarse a las aplicaciones particulares. Entre los ejemplos de zeolitas adecuados para la condensación de los alcoholes y alcanos secundarios se incluyen los

aluminosilicatos modificados opcionalmente con cationes, como por ejemplo Ga, In, Zn, Mo y mezclas de estos cationes, como se describe por ejemplo en la patente de EUA 3,702,886, que se incluye en la presente como referencia. Tal como se reconoce en la técnica, la estructura la zeolita o zeolitas en particular pueden modificarse para proporcionar diferentes concentraciones de diversas especies de hidrocarburos en la mezcla de producto. Según la estructura del catalizador de zeolita, la mezcla de producto puede incluir diversas concentraciones de hidrocarburos aromáticos y cíclicos.

Alternativamente, los catalizadores ácidos sólidos como por ejemplo, la alúmina modificada con fosfatos, cloruro, sílice y otros óxidos ácidos puede utilizarse en la práctica de la presente invención. Además, tanto el zirconio sulfatado como el zirconio con tungsteno pueden proporcionar la acidez necesaria. Los catalizadores de Re y Pt/Re también son útiles para promover la condensación de los oxigenados a hidrocarburos C_{5+} y/o monooxigenados C_{5+}. El Re es suficientemente ácido para promover la condensación catalizada por ácidos. La acidez también puede adicionarse al carbono activado por adición ya sea de los sulfatos o de los fosfatos.

Catalizadores básicos

La reacción de condensación básica se realiza con catalizadores básicos. El catalizador básico incluye al menos Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Zn, Ce, La, Y, Sc, Y, Zr, Ti, hidrotalcita, aluminato de zinc, fosfato, zeolita aluminosilicato tratado con base, una resina básica, un nitruro básico, sus aleaciones o combinaciones. Además, el catalizador básico puede incluir un óxido de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Co, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd,

Mg, P, Fe,y sus combinaciones. En una modalidad, el catalizador de condensación también incluye un metal, como el Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y las combinaciones de los mismos. Los materiales del grupo IA preferido incluyen Li, Na, K, Cs y Rb. Los materiales del grupo IIA preferido incluyen Mg, Ca, Sr y Ba. Los materiales del grupo IIB preferidos incluyen Zn y Cd. Los materiales del grupo IIIB preferido incluyen Y y La. Las resinas básicas incluyen resinas que presentan una funcionalidad básica como ser Amberlyst. El catalizador básico puede ser de autosoporte, o adherirse a cualquiera de los soportes posteriormente descritos, incluidos los soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, zirconio, titanio, vanadio, cerio, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos.

El catalizador básico incluye además los zeolitas y otros soportes microporosos que contienen compuestos del grupo IA, como por ejemplo, Li, Na, K, Cs y Rb. Preferiblemente, el material del grupo IA está presente en concentraciones mayores que las requeridas para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Estos materiales pueden utilizarse en cualquier combinación, y también en combinación con alúmina o sílice. Una función metálica puede proporcionarla la adición de metales del grupo VIIIB, o Cu, Ga, In, Zn o Sn.

En un aspecto, el catalizador de condensación deriva de la combinación de MgO y Al_2O_3 para formar un material hidrotalcita. Otro material preferido incluye ZnO y Al_2O_3 en forma de espinelas de aluminato de zinc. Otro material preferido es una combinación de Zn, Al_2O_3 y CuO. Cada uno de estos materiales también puede incluir una función metálica adicional, proporcionada por un metal del grupo VIIIB, como por ejemplo Pd o Pt. En una modalidad, el catalizador básico es un óxido de

metal que contiene Cu, Ni, Zn, V, Zr, o sus mezclas. En otra modalidad, el catalizador básico es un metal de aluminato de zinc que contiene Pt, Pd Cu, Ni, o sus mezclas.

La carga preferida del metal primario se encuentra en el rango de 0,10 p% a 25 p% con los porcentajes en peso de incrementos de 0.10% y 0.05% entre como ser 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. El cociente atómico preferido del segundo material, si corresponde, se encuentra en el rango de 0.25-a-1 a 10-a-1, incluidos los cocientes intermedios, como por ejemplo 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1.

Catalizadores ácido base

La reacción de condensación ácido base se realiza utilizando un catalizador multifuncional que presenta tanto la funcionalidad ácida como la básica. El catalizador ácido base puede incluir la hidrotalcita, zinc-aluminato, fosfato, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Si, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr y sus combinaciones. En otras modalidades, el catalizador ácido base puede incluir uno o más óxidos 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. El catalizador de ácido base también puede incluir una funcionalidad metálica proporcionada por Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, sus aleaciones o combinaciones. En una modalidad, el catalizador también incluye Zn, Cd o fosfato. En una modalidad, el catalizador de condensación es un óxido de metal que contiene Pd, Pt, Cu o Ni, e incluso más preferiblemente un óxido de metal aluminato o zirconio que contiene Mg y Cu, Pt, Pd o Ni. El catalizador ácido base puede también incluir un hidroxiapatita (HAP) combinado con uno o más de los

metales anteriores. El catalizador ácido base puede ser de autosoporte, o adherirse a cualquiera de los soportes posteriormente descritos, incluidos los soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, zirconio, titanio, vanadio, cerio, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos.

El catalizador de condensación incluye además los zeolitas y otros soportes microporosos que contienen compuestos del grupo IA, como por ejemplo, Li, Na, K, Cs y Rb. Preferiblemente, el material del grupo IA está presente en concentraciones menores que las requeridas para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Una función metálica puede proporcionarla la adición de metales del grupo VIIIB, o Cu, Ga, In, Zn o Sn.

En una modalidad, el catalizador de condensación deriva de la combinación de MgO y Al_2O_3 para formar un material hidrotalcita. Otro material preferido contiene una combinación de MgO and ZrO_2, o una combinación de ZnO y Al_2O_3. Cada uno de estos materiales también puede incluir una función metálica adicional agregada por cobre o un metal del grupo VIIIB, como ser Ni, Pd, Pt o sus combinaciones.

Si se incluye un metal del grupo IIB, VIB, VIIB, VIIIB, IIA o IVA, la carga del metal se realiza en el rango de 0.10 p% a 10 p%, con incrementos en los porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% entre por ejemplo 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00% y 7.50%, etc. Si se incluye un segundo metal,
el cociente atómico preferido del segundo metal, se encuentra en el rango de 0.25-a-1 a 5-a-1, incluidos los cocientes intermedios, como por ejemplo 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50-a-1.

Reacciones de condensación.

Los compuestos C_{4+} específicos producidos dependerán de diversos factores, incluidos, sin limitaciones, el tipo de oxigenados en la corriente reactiva, la temperatura de condensación, la presión de condensación, la reactividad del catalizador, y la tasa de flujo de la corriente de reactivos en la manera que afecta la velocidad espacial, GHSV y WHSV. Preferiblemente, la corriente de reactivos se pone en contacto con el catalizador de condensación a una WHSV que es adecuada para producir el producto hidrocarburo deseado. Preferiblemente, la WHSV es al menos aproximadamente 0,1 gramos de oxigenado en la corriente de reactivo por hora, más preferiblemente WHSV está entre aproximadamente 0.1 a 40.0 g/g hr, incluida una WHSV de aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35 g/g hr, con incrementos entre dichos valores.

En general, la reacción de condensación debería realizarse a temperaturas a las cuales la termodinámica de la reacción propuesta sea favorable. Para las reacciones de fase líquida condensada, la presión dentro del reactor debe alcanzar para mantener al menos una porción de los reactivos en la fase líquida condensada en la entrada del reactor. Para las reacciones de fase vapor, la reacción debe realizarse a temperaturas en las cuales la presión de vapor del oxigenado es de al menos 0.1 atm (y preferiblemente, bastante mayor) y la termodinámica de la reacción es favorable. La temperatura de condensación varía dependiendo del oxigenado específico utilizado, pero generalmente se encuentra en el rango de aproximadamente 80°C a 500°C para las reacciones que tienen lugar en la fase vapor, y más preferiblemente de aproximadamente 125°C a 450°C. Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de condensación puede ser de aproximadamente 80°C a 500°C, y la presión de

condensación de aproximadamente 0 psig a 1200 psig. Preferiblemente, la temperatura de condensación es de entre 125°C a 300°C, o de entre aproximadamente 125°C y 250°C, o entre aproximadamente 250°C y 425°C. La presión de reacción es preferiblemente de al menos aproximadamente 0.1 atm, o de entre aproximadamente 0 y 1200 psig, o de entre aproximadamente 0 y 1000 psig, o de entre aproximadamente 0 y 700 psig.

Variando los factores anteriores, así como otros, resulta generalmente en una modificación de la composición específica y los rendimientos de los compuestos C_{4+}. Por ejemplo, si variamos la temperatura y/o la presión del sistema reactor, o de las formulaciones particulares del catalizador, pueden producirse alcoholes C_{4+} y/o cetonas en lugar de hidrocarburos C_{4+}. El producto hidrocarburo C_{4+} puede también incluir una variedad de olefinas, y alcanos de diversos tamaños (generalmente alcanos ramificados). Según el catalizador de condensación utilizado, el producto hidrocarburo puede además incluir compuestos hidrocarburos aromáticos y cíclicos. El producto hidrocarburo C_{4+} puede incluir también niveles elevados no deseados de olefinas, que pueden producir coquización o depósitos en los motores de combustión, u otros productos hidrocarburo no deseados. En este caso, opcionalmente pueden hidrogenarse las moléculas de hidrocarburo producidas para reducir las cetonas a alcoholes e hidrocarburos, mientras que los alcoholes y el hidrocarburo insaturado puede reducirse a alcanos, formándose así un producto hidrocarburo más deseable con bajos niveles de olefinas, aromáticos o alcoholes.

La etapa de terminación generalmente es una reacción de hidrogenación que remueve el grupo carbonilo remanente o el grupo hidroxilo remanente. En este evento, puede utilizarse cualquiera de los catalizadores de hidrogenación descritos anteriormente.

Estos catalizadores pueden incluir uno o más de los siguientes metales, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, sus aleaciones y combinaciones, juntos o con promotores como el Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Bi, y sus aleaciones, pueden utilizarse en diferentes cargas, en el rango de 0.01 a aproximadamente 20 p% en el soporte anteriormente mencionado.

En general, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de terminación de entre aproximadamente 80°C a 250°C, y las presiones de terminación se encuentran en el rango de aproximadamente 100 psig a 2000 psig. La etapa de terminación puede llevarse a cabo en la fase de vapor o en la fase líquida, y puede utilizarse el H_2 generado in situ, el H_2 externo, el H_2 reciclado, o sus combinaciones, de ser necesario.

Otros factores, como ser la concentración de agua o de oxigenados no deseados, pueden afectar la composición y los rendimientos de los compuestos C_4+, así como la actividad y la estabilidad de los catalizadores de condensación. En este caso, el proceso puede incluir una etapa de eliminación de agua que elimina una porción del agua antes de la condensación, o una unidad de separación para la eliminación de los oxigenados no deseados. Por ejemplo, una unidad separadora, como un separador, extractor, purificador o una columna de destilación de fases, pueden instalarse antes de la etapa de condensación para eliminar una porción del agua de la corriente de reactivos que contiene oxigenados. Es posible asimismo instalar una unidad de separación para eliminar los oxigenados específicos para permitir la producción de una corriente de producto deseado que contiene hidrocarburos dentro de un rango de carbono en particular, o para utilizar como producto final o en otros sistemas o procesos.

Compuestos C_{4+}

La práctica del proceso de preparación del componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la presente invención resulta en la producción de alcanos C_{4+}, alquenos C_{4+}, cicloalcanos C_{5+}, cicloalquenos C_{5+}, arilos, arilos fusionados, alcoholes C_{4+}, cetonas C_{4+}, y sus mezclas. Los alcanos C_{4+} y los alquenos C4+ tienen de 4 a 30 átomos de carbono (alcanos C_{4-30} y alquenos C_{4-30}) y pueden ser alcanos o alquenos de cadena ramificada o lineal. Los alcanos C_4+ y los alquenos C_4+ pueden incluir asimismo fracciones de alcanos y alquenos C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24} respectivamente, con la fracción C_{4-9} dirigida a la gasolina, la fracción C_{7-14} dirigida al queroseno (por ejemplo, combustibles de avión), y la fracción C_{12-24} dirigida al combustible diesel y a otras aplicaciones industriales. Entre los ejemplos de diversos alcanos C_{4+} y alquenos C_{4+} se incluyen, sin limitaciones, butano, 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 y cicloalquenos C_5+ contienen desde 5 a 30 átomos de carbono y pueden estar sin sustituir, monosustituidos o multisustituidos. En el caso de los compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un

alquilo ramificado C_{3+}, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} de cadena ramificada, un alquileno C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. En una modalidad, al menos un grupo sustituido incluye un alquilo C_{3-12}, un alquilo C_{1-12} de cadena lineal, un alquileno C_{3-12} de cadena ramificada, un alquileno C_{1-12} de cadena lineal, un alquileno C_{2-12} de cadena ramificada, un fenilo o sus combinaciones. En otra modalidad, al menos un grupo sustituido incluye un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena lineal, un alquileno C_{3-4} de cadena ramificada, un alquileno C_{1-4} de cadena lineal, un alquileno C_{2-4} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. Entre los ejemplos de cicloalcanos y cicloalquenos C_{5+} deseables se incluye, sin limitaciones, el ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano, ciclohexeno, metil-ciclopentano, metil-ciclopenteno, etil-ciclopentano, etil-ciclopenteno, etil-ciclohexano, etil-ciclohexeno, y sus isómeros.

Generalmente, los arilos incluyen un hidrocarburo aromático ya sea en forma sin sustituir (fenilo), monosustituido o multisustituido. En el caso de los compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo ramificado C_{3+}, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} de cadena ramificada, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. En una modalidad, al menos un grupo sustituido incluye un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena lineal, un alquileno C_{3-12} de cadena ramificada, un alquileno C_{1-12} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. En otra modalidad, al menos un grupo sustituido incluye un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena lineal, un alquileno C_{3-4} de cadena ramificada, un alquileno C_{2-4} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. Entre los ejemplos de

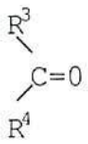
diversos arilos se incluyen, sin limitaciones, benceno, tolueno, xileno (dimetilbenceno),
Etil benceno, paraxileno, metaxileno, ortoxileno, aromáticos C_9.

Generalmente, los arilos fusionados incluyen un hidrocarburo aromático bicíclico y policíclico ya sea en forma sin sustituir, monosustituido o multisustituido. En el caso de los compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo ramificado C_{3+}, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un alquileno C_{3+} de cadena ramificada, un alquileno C_{2+} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. En otra modalidad, al menos un grupo sustituido incluye un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena lineal, un alquileno C_{3-4} de cadena ramificada, un alquileno C_{2-4} de cadena lineal, un fenilo o sus combinaciones. Entre los ejemplos de diversos arilos fusionados se incluyen, sin limitaciones, el naftaleno, antraceno, tetrahidronaftaleno, y el decahidronaftaleno, indano, indeno, e isómeros de los mismos.

Los alcoholes y cetonas C_{4+} pueden ser cíclicas, de cadenas lineales o ramificadas, y pueden incluir de 4 a 30 átomos de carbono. En general, los alcoholes C_{4+} puede ser un compuesto de la fórmula R^1-OH, en la cual R^1 es un miembro seleccionado del grupo de alquilo C_{4+} ramificado, alquilo C_{4+} de cadena lineal, alquileno ramificado C_{4+}, una cadena lineal C_{4+}, un cicloalcanos C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sin sustituir, un arilo, un fenilo o sus combinaciones. Entre los ejemplos de alcoholes C_4+ deseables se incluyen, sin limitaciones, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptildecanol, octildecanol, nonildecanol,

eicosanol, uneicosanol, doeicosanol, trieicosanol, tetraeicosanol, y sus isómeros.

Las cetonas C_{4+} pueden ser cíclicas, de cadenas lineales o ramificadas, y pueden incluir de 4 a 30 átomos de carbono. En general, la cetona C_{4+} puede ser un compuesto según la fórmula:



En la que R^3 y R^4 son, de manera independiente, un miembro seleccionado del grupo de alquilo C_{3+} ramificado, 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+} sin sustituir, un cicloalqueno C_{5+} sin sustituir, un C_{5+} ciclo alqueno sin sustituir, un arilo, un fenilo y sus combinaciones. Entre los ejemplos de cetonas C_{4+} deseables se incluyen sin limitaciones, butanona, pentanona, hexanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, tridecanona, tetradecanona, pentadecanona, hexadecanona, heptildecanona, octildecanona, nonildecanona, eicosanona, uneicosanona, doeicosanona, trieicosanona, tetraeicosanona, y sus isómeros.

Las fracciones más livianas de las anteriores, principalmente C_4-C_9 pueden separarse para utilizar con gasolina. Las fracciones moderadas, como ser la C_7-C_{14}, puede separarse del queroseno, (combustible de avión), mientras que las fracciones más pesadas, como por ejemplo, C_{12}-C_{24}, pueden separarse para utilizar como combustible diesel. Las fracciones más pesadas pueden utilizarse como lubricantes o pueden craquearse para producir más fracciones de gasolina y/o diesel.

Soportes de catalizador

En diversas modalidades anteriores, el sistema catalizador incluye un soporte, adecuado para suspender el catalizador en la solución de fuente. El soporte debe ser tan que proporcione una plataforma estable para el catalizador seleccionado y las condiciones de reacción. El soporte puede adquirir cualquier forma que es estable a las condiciones de reacción seleccionadas para funcionar a niveles deseados, y específicamente estables en soluciones de fuente acuosa. Dichos soportes incluyen, sin limitaciones, carbono, sílice, sílice alúmina, alúmina, zirconio, titanio, cerio, vanadio, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, hidroxiapatita, óxido de zinc, cromo, y sus mezclas. Pueden asimismo utilizarse soportes nanoporosos como los zeolitas, los nanotubos de carbono, o fulereno de carbono.

Un soporte de catalizador particularmente preferido es carbono, especialmente los soportes de carbono que presentan áreas de superficie relativamente grandes (mayores a 100 metros cuadrados por gramo). Estos carbonos incluyen el carbono activado (granulado, en polvo o como precipitados), tela de carbón activado, fieltro o fibras, nanotubos o nanohorns, fulereno de carbono, alvéolos de carbono de gran área de superficie, espumas de carbono (espumas de carbono reticulado), y bloques de carbono. El carbono puede producirse por activación química o de vapor de turba, madera, lignita, carbón, cáscara de coco, carozo de aceitunas, y carbono a base de petróleo. Otro soporte preferido es el carbono activado granulado obtenido del coco. En una modalidad, el sistema APR y de catalizador de desoxigenación incluye el Pt sobre carbono, Pt además forma una aleación o mezcla con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones.

Otro soporte catalizador preferido es zirconio. El zirconio puede producirse por precipitación del

hidróxido de zirconio a partir de sales de zirconio, mediante el procesamiento sol-gel, o cualquier otro método. Preferiblemente, el zirconio está presente en forma cristalina, lograda por la calcinación del material precursor a temperaturas que superan las fases cristalinas. Puede adicionarse un agente modificador, para mejorar las propiedades de textura o catalíticas del zirconio. Estos agentes modificadores incluyen, sin limitaciones, el sulfato, tungstenato, fosfato, titanio, sílice, y óxidos de metales del grupo IIIB, especialmente Ce, La, o Y. En una modalidad, el catalizador de APR y desoxigenación es Pt sobre una fase de zirconio modificado con sílice principalmente tetragonal, con el Pt luego en aleación o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones.

Otro soporte de catalizador preferido es el titanio. El titanio puede producirse por precipitación de las sales de titanio, mediante el procesamiento sol-gel, o cualquier otro método. Preferiblemente, el titanio está presente en forma cristalina y puede incluir tanto las fases cristalinas de anatasa y rutilo. Puede adicionarse un agente modificador, para mejorar las propiedades de textura o catalíticas del titanio. Estos agentes modificadores incluyen, sin limitaciones, el sulfato, sílice, y óxidos de metales del grupo IIIB, especialmente Ce, La, o Y. En una modalidad, el sistema catalizador formadores de APR y oxigenado es Ru sobre titanio principalmente con fase de rutilo, con el Ru luego en aleación o mezclado con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Re, Pt, sus aleaciones y combinaciones.

Otro soporte de catalizador preferido es la sílice. La sílice puede combinarse opcionalmente con alúmina para formar un material de sílice-alúmina. En una modalidad, el sistema de catalizador APR es Pt sobre sílice-alúmina o sílice, Pt además forma una aleación o

mezcla con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, sus aleaciones y combinaciones. En otra modalidad, el sistema catalizador APR es Ni sobre sílice-alúmina o sílice, con níquel además en aleación
O en mezcla con Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, sus aleaciones o combinaciones.

El soporte también puede tratarse o modificarse para activar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte puede tratarse como por modificación de superficie, para modificar las unidades de superficie, como el hidrógeno o hidroxilo. Los grupos de hidrógeno o hidroxilo de superficie pueden producir variaciones de pH que afectan la eficiencia catalítica. El soporte también puede modificarse, por ejemplo, por tratamiento del mismo con sulfatos, fosfatos, tungstenatos, silanos, lantánidos, compuestos álcali o compuestos álcali térreos. Para los soportes de carbono, el carbono puede pretratarse con vapor, oxígeno (del aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más sitios de oxígeno de superficie. El pretratamiento preferido sería utilizar o el oxígeno o el peróxido de hidrógeno. El carbono pretratado también puede modificarse por adición de óxidos del grupo IVB y del grupo VB. Es preferible utilizar óxidos de Ti, V, Zr y sus mezclas.

Los sistemas catalizadores, ya sean por sí solos o combinados, pueden prepararse mediante métodos convencionales, conocidos en la técnica. Estos incluyen humectación incipiente, impregnación evaporativa, deposición química en fase de vapor, revestimiento húmedo, técnicas de dispersión magnetrónica, y similares. El método seleccionado para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para la función de la invención, con la condición de que los diferentes catalizadores darán lugar a diferentes

resultados, según algunas consideraciones como el área de superficie global, la porosidad, etc.

Materiales suplementarios

Los materiales y composiciones suplementarias ("suplementos") pueden agregarse a la solución de fuente en diversas etapas del proceso para activar la reacción o dirigirla a la producción de los productos de reacción deseados. Los suplementos pueden incluir, sin limitaciones, ácidos, sales y más hidrógeno o fuente. Estos suplementos pueden adicionarse directamente a la corriente de fuente antes del contacto con el catalizador pertinente, o contiguo al mismo, o directamente al lecho de reacción para las reacciones adecuadas.

En una modalidad, el suplemento puede incluir una solución de fuente adicional para proporcionar hidrocarburos oxigenados adicionales para la formación de oxigenado. La fuente puede incluir cualquiera o más de los hidrocarburos oxigenados anteriormente referidos, incluidos uno o más alcoholes de azúcar, glucosa, polioles, glicerol o sacáridos. Por ejemplo, el material suplementario puede incluir glicerol. En esta modalidad, el glicerol crudo se utiliza para iniciar la reacción y para producir hidrógeno como para evitar la contaminación del catalizador de desoxigenación con contaminantes del glicerol crudo. El glicerol purificado posteriormente se adiciona a la solución de fuente antes de poner en contacto la fuente origina con el catalizador de desoxigenación, o simultáneamente, para aumentar los hidrocarburos oxigenados disponibles para el procesamiento. Se prevé que puede utilizarse lo contrario con el glicerol crudo, que funciona como suplemento dependiendo de las características del catalizador APR y del catalizador de desoxigenación.

En otra modalidad, el suplemento puede incluir otros oxigenados para la reacción de condensación. Los oxigenados pueden incluir uno o más de los oxigenados anteriormente descritos. Por ejemplo, el material suplementario puede incluir un alcohol propilo. En esta modalidad, el alcohol propilo puede producirse en un sistema paralelo de la fuente de glicerol y posteriormente puede combinarse con los oxigenados producidos por el procesamiento de la fuente de sorbitol para proporcionar una corriente reactiva más efectiva en la producción de un producto que contiene una combinación de hidrocarburos C_{6-12}.

En otra modalidad, el material suplementario puede incluir oxigenados reciclados y/o hidrocarburos oxigenados que no han reaccionado en su totalidad durante el proceso de producción. Los oxigenados y los hidrocarburos oxigenados pueden incluir uno o más de los oxigenados e hidrocarburos oxigenados anteriormente referidos.

En aún otra modalidad, el material suplementario puede incluir ácidos y sales adicionados al proceso. La adición de compuestos ácidos puede proporcionar una mayor selectividad a los oxigenados deseados, y en última instancia, compuestos C_{4+}. Los ácidos solubles en agua pueden incluir, sin limitaciones, el nitrate, fosfato, sulfato, sales de cloruro, y sus mezclas. Si se utiliza un modificador ácido opcional, es preferible que esté presente en concentraciones que alcancen para disminuir el pH de la corriente de fuente acuosa a un valor entre aproximadamente pH 1.0 y aproximadamente pH 4.0. La disminución del pH de una corriente de fuente durante la formación de oxigenado de esta forma puede aumentar la proporción de dioles, polioles, cetonas o alcoholes para una posterior condensación.

Sistema reactor

Las reacciones descritas en la presente pueden realizarse en cualquier reactor de diseño adecuado, incluido de flujo continuo, lote, semilote, o multisistema, sin limitaciones en lo que respecta al diseño, tamaño, geometría, tasas de flujo, etc. El sistema reactor puede a su vez utilizarse como sistema de lecho catalítico fluido, sistema de lecho oscilante, sistema de lecho fijo, sistema de lecho móvil, o una combinación de éstos. Preferiblemente, la presente invención se aplica utilizando un sistema de flujo continuo en equilibrio de estado estacionario.

En un sistema de flujo continuo, el sistema reactor incluye al menos un lecho de reforma adaptado para recibir una solución de fuente acuosa para producir hidrógeno, un lecho de desoxigenación adaptado para producir oxigenados a partir del hidrógeno y una porción de la solución de fuente, y un lecho de condensación para producir los compuestos C_{4+} a partir de los oxigenados. El lecho de reforma se configura de manera tal de poner en contacto la solución de fuente acuosa en una fase de vapor o en una fase líquida con el catalizador APR para obtener hidrógeno en la corriente del reactivo. El lecho de desoxigenación se configura de manera tal de recibir la corriente reactiva para el contacto con el catalizador de desoxigenación y la producción de los oxigenados deseados. El lecho de condensación se configura de manera tal de recibir la corriente reactiva para el contacto con el catalizador de condensación y la producción de los oxigenados deseados. Para los sistemas que no incluyen una etapa de producción de hidrógeno APR, puede eliminarse el lecho de reforma. Para los sistemas que no incluyen una etapa de producción de hidrógeno u oxigenado, puede eliminarse el lecho de reforma y de desoxigenación. Debido a que el catalizador APR, de desoxigenación y de condensación

pueden ser atómicamente idénticos, los catalizadores pueden coexistir en el mismo lecho. Para los sistemas que incluyen una etapa de hidrogenación o hidrogenólisis, puede incluirse otro lecho de reacción antes del lecho de desoxigenación y/o de reforma. Para los sistemas con una etapa de acabado, puede incluirse otro lecho de reacción luego del lecho de condensación para llevar a cabo el proceso de acabado.

En los sistemas que producen tanto el hidrógeno como los oxigenados, el lecho de condensación puede ubicarse dentro del mismo recipiente de reactor junto con el lecho de reforma o en un segundo recipiente de reactor comunicado con el primer recipiente de reactor con un lecho de reforma. El lecho de condensación puede estar dentro del mismo recipiente reactor junto con el lecho de reforma o de desoxigenación o en un recipiente de reactor separado en comunicación con el recipiente de reactor con un lecho de desoxigenación. Preferiblemente, cada recipiente de reactor incluye una salida adaptada para remover la corriente de producto del recipiente de reactor. En los sistemas que incluyen una etapa de hidrogenación o de hidrogenólisis, la reacción de hidrogenación o de hidrogenólisis puede encontrarse en el mismo recipiente reactor junto con el lecho de reforma o desoxigenación o en un recipiente reactor separado en comunicación con el recipiente reactor con un lecho de reforma y/o lecho de desoxigenación. Para los sistemas con una etapa de acabado, el lecho de la reacción de acabado puede estar en el mismo recipiente de reactor junto con el lecho de condensación o en un recipiente de reactor separado en comunicación con el recipiente de reactor con el lecho de condensación.

El sistema de reactor también puede incluir salidas adicionales, que permiten eliminar porciones de la corriente de reactivo para posteriormente propulsar o dirigir la reacción hacia los productos de reacción deseados, y para permitir recoger y reciclar los productos secundarios de la reacción, para utilizarlos en otras partes del sistema. El sistema reactor también puede incluir entradas adicionales, que permiten introducir materiales suplementarios para posteriormente propulsar o dirigir la reacción hacia los productos de reacción deseados, y para permitir el reciclaje de los productos secundarios para utilizar en los procesos de reforma. Por ejemplo, el sistema puede diseñarse de manera tal que el hidrógeno en exceso se produce sobre el catalizador APR, con una porción del hidrógeno en exceso removida y reintroducida corriente abajo en el proceso para suplementar la reacción de los oxigenados sobre el catalizador de condensación o el acabado del producto de condensación para lograr los compuestos C_4+ deseados. Alternativamente, el sistema puede diseñarse de manera tal que el hidrógeno en exceso se produce sobre el catalizador APR, con una porción del hidrógeno en exceso eliminada y utilizada en otros procesos corriente arriba, como ser en los procesos de pretratamiento de la fuente y en las reacciones de hidrogenación o hidrogenólisis.

Asimismo, el sistema reactor puede incluir elementos que permiten separar la corriente de reactivos en diferentes compuestos que pueden ser útiles en diferentes esquemas de reacción, o simplemente para promover las reacciones deseadas. Por ejemplo, una unidad separadora, como un separador, extractor, purificador o una columna de destilación de fases, pueden instalarse antes de la etapa de condensación para eliminar una porción del agua de la corriente de reactivos para avanzar en la reacción de

condensación y favorecer la producción de hidrocarburos. Es posible asimismo instalar una unidad de separación para eliminar los oxigenados específicos para permitir la producción de una corriente de producto deseado que contiene hidrocarburos dentro de un rango de carbono en particular, o para utilizar como producto final o en otros sistemas o procesos.

En un aspecto, se configure el sistema de reacción de manera tal que la dirección de flujo de la solución de fuente acuosa se establece para garantizar la interacción máxima con el H_2 generado *in situ*. El reactor puede diseñarse como para que la corriente de reactivo circule horizontal, vertical o diagonalmente al plan gravitacional para maximizar la eficiencia del sistema. En los sistemas en los que la corriente de reactivos fluye vertical o diagonalmente al plano gravitacional, la corriente puede fluir o bien en contra de la gravedad (sistema de flujo ascendente), en sentido de la gravedad (sistema con flujo descendente) o ambos combinados. En una modalidad preferida, el reactor Wessel APR y/o de desoxigenación se diseña como un sistema de flujo ascendente, mientras que el recipiente del reactor de condensación se diseña como un sistema descendente. En esta modalidad, la solución de fuente primero entra en contacto con el lecho de reforma que contiene el catalizador APR para producir el H_2 generado *in situ*. Debido a la configuración del reactor, así el H_2 APR puede, bajo ciertas condiciones, percolar por un segundo lecho de reacción que contiene el catalizador de desoxigenación a velocidades mayores o iguales a las de la solución de la fuente para maximizar la interacción de la solución de fuente con H_2 y el catalizador de desoxigenación. La corriente de reactivo resultante es vertida entonces en el reactor de condensación en una configuración de flujo descendente para su procesamiento.

Si el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación se encuentra en una única cámara, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación se pueden colocar en configuración apilada para permitir que la solución de fuente primero entre en contacto con el catalizador APR y posteriormente con el catalizador de desoxigenación, o una serie de catalizadores de desoxigenación según los productos de reacción deseados. Los lechos de reacción para el catalizador APR y para el catalizador o catalizadores de desoxigenación pueden asimismo colocarse en una dependencia lado a lado en el mecanismo de flujo particularmente utilizado. Cualquiera sea el caso, la solución de fuente puede introducirse en el recipiente de reacción mediante una o más entradas, y posteriormente dirigirse a los catalizadores para su procesamiento. En otra modalidad, la solución de fuente se dirige por el catalizador APR para obtener H_2 APR, y posteriormente tanto H_2 APR como la solución de fuente remanente se dirigen al catalizador o catalizadores de desoxigenación, para obtener los oxigenados deseados. En una configuración paralela, la solución de fuente puede separarse para dirigir una primera porción de la solución de fuente al lecho de reforma en el cual se produce H_2 APR, y una segunda porción al lecho de desoxigenación en el que se producen los oxigenados deseados utilizando el H_2 APR generado *in situ*. Alternativamente, el reactor puede configurarse como para acomodar el uso de dos soluciones de fuente diferentes, con la primera solución de fuente dirigida al recipiente de reactor APR y la segunda solución de fuente dirigida al recipiente del reactor de desoxigenación. En una siguiente configuración, el reactor puede diseñarse como para que la solución de fuente fluya por el recipiente del reactor APR y hacia el recipiente del reactor de desoxigenación. En las

modalidades que emplean un catalizador de APR/desoxigenación combinados, la generación de H_2 APR y de oxigenados tiene lugar de manera simultánea. En cualquiera de estos sistemas, debido a que el H_2 APR se produce *in situ*, se agrega presión por un mecanismo de bombeo que también dirige a la solución de fuente por las cámaras del reactor.

La figura 6 es un diagrama de un proceso que describe un sistema de reactor potencial que es de utilidad para aplicar el proceso de preparación del componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la presente invención. Una corriente de fuente de hidrocarburos oxigenados 1 (con o sin agua) se mezcla con una corriente de agua reciclada y oxigenados reciclados en 2, para proporcionar una solución de fuente acuosa 3. La solución de fuente 3 posteriormente se hidrogena en una etapa de pretratamiento 4 para proporcionar una solución de fuente 5 que se convierte rápidamente en los oxigenados deseados. El H_2 para la etapa de hidrogenación puede derivar de una fuente externa 22 o reciclarse del hidrógeno a partir del sistema como se describe en las etapas 13 a 21 a continuación. La solución de fuente 5 reacciona con un recipiente reactor 6 que contiene un catalizador APR y un catalizador de desoxigenación para obtener una corriente de producto 7 que contiene agua, H_2, dióxido de carbono, hidrocarburos y oxigenados. El agua en la corriente de producto 7 posteriormente se elimina en 8 y proporciona una corriente de producto 10 que contiene oxigenados, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos. El agua de la etapa de eliminación de agua 8 posteriormente se recicla en 9 y 15 para mezclarse con la corriente de hidrocarburos oxigenados en 2. La corriente de producto 10 posteriormente se pasa por el recipiente reactor 11, que incluye un catalizador de condensación para obtener una corriente

de producto 12 que contiene compuestos C_{4+}, agua, H_2 y dióxido de carbono. La corriente de producto 12 posteriormente se pasa por el separador de tres fases 13 para separar los gases no condensables 16 (a saber, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, y propano) de la corriente de producto hidrocarburo 14 que contiene compuestos C_4+ y agua 15. El agua 15 del separador puede o bien reciclarse o exportarse del sistema. La corriente de gas no condensable 16 puede pasar por la unidad de separación 17 para proporcionar una corriente de H_2 purificada 19 y una corriente de refinado 18 que contiene dióxido de carbono, metano, etano, propano y algo de hidrógeno. El H_2 purificado 19 puede luego exportarse del sistema en 20 o pasar por un compresor de reciclaje 21 para proporcionar una corriente de hidrógeno reciclada 23.

En otro sistema reactor preferido, descrito en la figura 7, se proporciona un primer sistema reactor para convertir la solución de fuente deseada en compuestos C_4+. La solución de fuente se almacena en un tanque 1 y posteriormente pasa por la línea de fuente 2 en una bomba de carga 3. La bomba de carga 3 aumenta la presión de la solución de fuente a la presión de reacción deseada, por ejemplo, 600 psi, y posteriormente descarga la solución por la línea 4 en un precalentador eléctrico 5 que calienta la fuente a la temperatura de ingreso deseada. La solución calentada 6 posteriormente se pasa a un lado de procesamiento del reactor con una configuración esencialmente de tubo dentro de tubo (tubo 7 dentro de tubo 8). Según la presión del reactor y las temperaturas a las cuales se operan las diferentes etapas, la corriente de reactivo que fluye por el tubo reactor 7 generalmente se mantiene sustancialmente en fase líquida, pero puede vaporizarse debido al calor de la condensación de la porción distal 7B, de manera que

la mayor parte del producto que sale del extremo de salida del reactor por la línea 15 está en forma de vapor.

Las etapas y regiones de las etapas del tubo reactor 7 incluyen un catalizador de APR/desoxigenación (combinados) y un catalizador de condensación, cada uno empacado en lechos catalíticos sucesivos (a saber, uno sobre el otro). En este ejemplo, el tubo reactor 7 contiene un catalizador APR/desoxigenación en la porción proximal 7 a del tubo reactor 7 y un catalizador de condensación en la porción distal 7 b. El sistema catalizador se soporte en la parte inferior con esferas de acero inoxidable de malla pequeña sobre un frito de acero inoxidable. Las esferas de acero inoxidable también pueden estar sobre el lecho de catalizador. Para facilitar la separación del catalizador utilizado para reciclar o regenerar, se separan los lechos de catalizador por medio de un material poroso, como lana de vidrio. El reactor también puede separarse físicamente en tubos separados con conductos que conectan los tubos para permitir un flujo continuo. Este arreglo puede permitir un mejor manejo térmico, lo que permite la optimización de la temperatura de acuerdo con los requerimientos de las reacciones en diversas etapas del reactor.

La reacción de APR generalmente es endotérmica, mientras que la reacción de condensación generalmente es altamente exotérmica. Preferiblemente el sistema reactor permite utilizar el calor generado en la reacción de condensación para calentar las reacciones de APR y de desoxigenación. Una de las ventajas asociadas a llevar a cabo estas dos reacciones juntas es que se transfiere inmediatamente el calor desde la reacción de condensación exotérmica a las reacciones de reforma/desoxigenación endotérmica.

El tubo 7 del proceso preferiblemente se forma a partir de un material conductor de calor configurado para transferir el calor desde una porción distal 7 b a la porción proximal 7 a. Además, el tubo del proceso puede calentarse con aceite caliente o aire caliente que fluye por el espacio anular entre el tubo del proceso 7 y el tubo externo 8. El aire caliente puede generarse por calentamiento del aire del ambiente desde un soplador 10 con un calentador eléctrico 12 y puede enviarse al reactor por la línea 13. El aceite caliente igualmente puede además utilizarse y generarse con un calentador y una bomba (no se representa) y enviarse 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 contracorriente al fluido del proceso en el tubo 7. De acuerdo con esto, el tubo del reactor 7 es preferiblemente más caliente en la parte inferior que en la parte superior.

Alternativamente, el tubo del proceso 7 puede separarse en dos tubos o regiones diferentes para facilitar la optimización de las condiciones de reacción en forma separada para las reacciones de APR y desoxigenación, y para la reacción de condensación. Por ejemplo, la separación del catalizador utilizado para su regeneración puede simplificarse de esta manera. En una segunda etapa de dos regiones en un reactor vertical, se permite el desplazamiento del calor que se genera por condensación en la región inferior por convección hacia la región superior para utilizar en la reacción de reforma. La segunda región puede configurarse además para proporcionar un gradiente continuo o por etapas de catalizadores de condensación o reforma mezclados, con más catalizador de reforma en el extremo superior y más catalizador de condensación en el extremo inferior.

El efluente 15 del tubo reactor 7 incluye productos gaseosos (como el hidrógeno, CO y CO_2) así como productos acuosos y orgánicos líquidos. El efluente se enfría a temperatura ambiente utilizando el agua enfriada en un condensador de tubo 16. El efluente 17 del condensador 16 posteriormente se dirige a un separador de tres fases para separar las fases de producto: El gas no condensable 18 (fase superior), una fase líquida orgánica de densidad menor 19 (fase media), y una fase líquida acuosa de alta densidad 20 (fase inferior). La presión del sistema se mantiene mediante el control del flujo de gas no condensable por la línea 21. El nivel de líquido se mantiene con el control del flujo de los componentes de fase acuosa por la línea 23. La fase de líquido orgánica posteriormente se separa de la parte superior de la fase acuosa por la línea 22.

Se retira la fase acuosa 20 por la línea 23. Si la fase acuosa 20 contiene niveles significativos de oxigenados residuales (a saber, productos de reforma incompleta), la fase acuosa 20 puede conducirse por la línea 23 nuevamente hacia la fuente de fuente 6 en donde se utiliza para dirigir a la fuente nuevamente hacia el reactor. Así, se recupera el contenido de carbono y el valor energético del proceso intermediario.

La fase media 19 contiene compuestos C_{5+}. Generalmente, esta fase contiene hidrocarburos y monooxigenados principalmente en el rango de C_4 a C_{30}. Las fracciones más livianas, principalmente C_4-C_9 pueden separarse para utilizar en gasolina. Las fracciones moderadas, por ejemplo C_7-C_{14} pueden separarse para utilizar en queroseno (por ejemplo, en combustible para aviones). Las fracciones más pesadas, principalmente C_{12}-C_{24} pueden separarse para utilizar en diesel. Las fracciones más pesadas pueden utilizarse como

lubricantes o pueden craquearse para producir más fracciones de gasolina y/o diesel.

La fase vapor 18 contiene hidrógeno y otros productos de reacción APR, como por ejemplo, gas monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, y/o hexano. Parte de este gas se purga desde el sistema para evitar la formación de hidrocarburos livianos y CO_2 en el sistema por la línea 22. Los gases también pueden utilizarse como fuente de combustible, para proporcionar calor al sistema reactor. En términos de la producción a gran escala, luego del inicio, los sistemas de reactor pueden controlar el proceso, y las reacciones continúan como en el equilibrio del estado estacionario.

Componente que contiene al menos un compuesto C_{4+}

El componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua por el proceso descrito anteriormente se separa preferiblemente en varias fracciones de destilación por cualquier método conocido antes de utilizarse en las composiciones de combustible líquido de la presente invención. Preferiblemente, el componente que contiene al menos un compuesto C_4+ que deriva del proceso anteriormente descrito se separa en una o más fracciones de destilación, en las que al menos una de las fracciones de destilación es una fracción más liviana, moderada o pesada descrita a continuación.

Tal como se mencionó anteriormente, las fracciones más livianas, principalmente C_4-C_9 pueden separarse para utilizar con gasolina. Las fracciones moderadas, por ejemplo C_7-C_{14} pueden separarse para utilizar en queroseno (por ejemplo, en combustible para aviones). Las fracciones más pesadas, principalmente C_{12}-C_{24} pueden separarse para utilizar en diesel. Las fracciones más pesadas pueden utilizarse como lubricantes o pueden

craquearse para producir más fracciones de gasolina, queroseno y/o diesel.

Debido a que el componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua convenientemente deriva de la biomasa, la edad del componente o de sus fracciones es inferior a 100 años, preferiblemente inferior a 40 años, más preferiblemente inferior a 20 años, edad calculada a partir de la concentración de carbono 14 del componente.

Fracciones más livianas

Las fracciones más livianas del componente que incluye al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua preferiblemente contiene una o mas de las siguientes propiedades (LF-i a LF-vi): (LF-i) Un punto de ebullición final en el rango de 150 a 220°C, más preferiblemente en el rango de 160 a 210°C; (LF-ii) una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m^3, más preferiblemente en el rango de 720 a 800 kg/m^3; (LF-iii) un contenido de azufre de máxime 5 mg/kg, más Preferiblemente máxime 1 mg/kg; (LF-iv) un contenido de oxígeno de máxime 3.5 %p, más Preferiblemente máxime 3.0 %p, típicamente máxime 2.7 %p; (LF-v) un RON en el rango de 80 a 110, más Preferiblemente en el rango de 90 a 100; (LF-vi) un MON en el rango de 70 a 100, más Preferiblemente en el rango de 80 a 90. Convenientemente, las fracciones más livianas de componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua tiene propiedades coherentes con las propiedades detalladas en las anteriores LF-i a LF-vi, más convenientemente

con cada uno de los valores preferidos para cada una de las propiedades detalladas en las anteriores LF-i a LF-vi.

Fracciones moderadas

Las fracciones moderadas del componente que incluye al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua preferiblemente contiene una o más de las siguientes propiedades (MF-i a MF-vix):

(MF-i) un punto de ebullición inicial en el rango de 120 a 215°C, más preferiblemente en el rango de 130 a 205 °C; (MF-ii) un punto de ebullición final en el rango de 220 a 320 °C, más preferiblemente en el rango de 230 a 320°C; (MF-iii) una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg, más preferiblemente en el rango de 730 a 84 0 kg/m^3; (MF-iv) un contenido de azufre de máxime 0.1 %p, más Preferiblemente máxime 0.01 %p.; (MF-v) un contenido total de aromáticos de máxime 30% vol, más preferiblemente máxime 25%vol.,incluso más preferiblemente máxime 20% vol., más preferiblemente máxime 15% vol; (MF-vi) un punto de congelación de -40 °C o menor, más preferiblemente al menos -47°C o menor; (MF-vii) un punto de humeado de al menos 18 mm, más preferiblemente al menos 19 mm, incluso más preferiblemente al menos 25 mm; (MF-viii) una viscosidad a -20 °C en el rango de 1 a 10 cSt, más preferiblemente en el rango de 2 a 8 cSt. (MF-vix) un contenido de energía específico en el rango de 40 a 47 MJ/kg, más preferiblemente en el rango de 42 a 46 MJ/kg. Convenientemente, las fracciones moderadas de componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua tiene propiedades coherentes con las propiedades detalladas en las anteriores MF-i a LF-vix, más convenientemente con cada uno de los valores preferidos para cada una de las propiedades detalladas en las anteriores MF-i a MF-vix. Fracciones más pesadas

Las fracciones más pesadas del componente que incluye al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua preferiblemente contiene una o mas de las siguientes propiedades (HF-i a HF-vi): (HF-i) una T95 en el rango de 220 a 380 °C, más preferiblemente en el rango de 260 a 360 °C; (HF-ii) un punto de encendido en el rango de 30 a 70 °C, más preferiblemente en el rango de 33 a 60°C; (HF-iii) una densidad a 15°C en el rango de 700 a 900 kg/m^3, más preferiblemente en el rango de 750 a 850 kg/m^3; (HF-iv) un contenido de azufre de máxime 5 mg/kg, más preferiblemente máxime 1 mg/kg; (HF-v) un contenido de oxígeno de máxime 10 %p, más preferiblemente máxime 8 %p; (HF-vi) una viscosidad a 40 °C en el rango de 0.5 a 6 cSt, más preferiblemente en el rango de 1 a 5 cSt. Convenientemente, las fracciones más pesadas del componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua tiene propiedades coherentes con las propiedades detalladas en las anteriores HF-i a HF-vi, más convenientemente con cada uno de los valores preferidos para cada una de las propiedades detalladas en las anteriores HF-i a HF-vi.

Composición de combustible líquido

La concentración de componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua presente en la composición de combustible líquido de la presente invención es al menos 0.1 %vol, en base al volumen total de la composición de combustible líquido. Más preferiblemente, la concentración de componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua presente en la composición de combustible líquido de la presente invención es coherente también con uno o más de los parámetros (i) a (xx) listados a continuación:

(i) al menos 0.5 %vol. (ii) al menos 1 %vol (iii) al menos 1.5 %vol (iv) al menos 2 %vol (v) al menos 2.5 %vol (vi) al menos 3 %vol (vii) al menos 3.5 %vol (viii) al menos 4 %vol (ix) al menos 4.5 %vol (x) al menos 5 %vol (xi) máxime 99.5 %vol. (xii) máxime 99 %vol. (xiii) máxime 98 %vol. (xiv) máxime 97 %vol. (xv) máxime 96 %vol. (xvi) máxime 95 %vol. (xvii) máxime 90 %vol. (xviii) máxime 85 %vol. (xix) máxime 80 %vol. (xx) máxime 75 %vol.

Convenientemente, la concentración de componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua presente en la composición de combustible líquido de la presente invención es coherente con un parámetro seleccionado de los anteriores (i) a (x), y un parámetro seleccionado de los anteriores (xi) a (xx).

Convenientemente, para las composiciones de gasolina según la presente invención, la concentración de componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua presente en la composición de gasolina estará en el rango de 0.1 a 60 %vol, 0.5 a 55 %vol o 1 a 50 %vol.

Convenientemente, para las composiciones de diesel según la presente invención, la concentración de componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua presente en la composición de diesel estará en el rango de 0.1 a 60 %vol, 0.5 a 55 %vol o 1 a 50 %vol.

Convenientemente, para las composiciones de queroseno según la presente invención, la concentración de componente con al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua presente en la composición de queroseno estará en el rango de 0.1 a 90 %vol, 0.5 a 85 %vol o 1 a 80 %vol, como en el rango de 0.1 a 60 %vol, 0.5 a 55 %vol o 1 a 50 %vol.

La composición de combustible líquido de la invención generalmente se selecciona de composición de gasolina, queroseno o diesel.

Si la composición de combustible líquido es una composición de gasolina, entonces la misma incluye un punto de ebullición inicial en el rango de 15°C a 70°C (IP123), un punto de ebullición final de máxime 230°C (IP123), un RON en el rango de 85 a 110 (ASTM D2699) y un MON en el rango de 75 a 100 (ASTM D2700).

Si la composición de combustible líquido es una composición de queroseno, entonces la misma incluye un punto de ebullición inicial en el rango de 110 a 150°C, un punto de ebullición final en el rango de 200 a 320°C, y una viscosidad a -20°C en el rango de 0,8 a 10 mm^2/s (ASTM D445).

Si la composición de combustible líquido es una composición de combustible diesel, entonces la misma incluye un punto de ebullición inicial en el rango de 130°C a 230°C (IP123), un punto de ebullición final de máxime 410°C (IP123) y un número de cetano en el rango de 35 a 120 (ASTM D613).

Preferiblemente, la composición de combustible líquido de la presente invención incluye asimismo uno o más aditivos de combustible.

Composiciones de gasolina

La composición de gasolina según la presente invención incluye generalmente mezclas de hidrocarburos que entran en ebullición en el rango de 15 a 230 °C, más típicamente en el rango de 25 a 230 °C (EN-ISO 3405). El punto de ebullición inicial de las composiciones de gasolina según la presente invención se encuentran en el rango de 15 a 70 °C (IP123), preferiblemente en el rango de 20 a 60 °C, más preferiblemente en el rango de 25 a 50 °C. El punto de ebullición final de las composiciones de gasolina según

la presente invención es máxime 230 °C, preferiblemente máxime 220 °C, más preferiblemente máxime 210 °C. Los rangos óptimos y las curvas de destilación generalmente varían de acuerdo con el clima y la estación del año.

Además del componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua, los hidrocarburos en la composición de gasolina pueden derivar de cualquier medio conocido en la técnica, convenientemente los hidrocarburos pueden derivar, por cualquier método conocido, de gasolina de destilación directa, de mezclas de hidrocarburos producidos sintéticamente, de hidrocarburos térmica o catalíticamente craqueados, fracciones de petróleo hidrocraqueadas, hidrocarburos reformados catalíticamente o mezclas de éstos.

El octanaje de investigación (RON) de las composiciones de gasolina según la presente invención se encuentra en el rango de 85 a 110 (ASTM D2699). Preferiblemente, el RON de la composición de gasolina será al menos 90, por ejemplo en el rango de 90 a 110, más preferiblemente al menos 91, por ejemplo en el rango de 91 a 105, incluso más preferiblemente al menos 92, por ejemplo en el rango de 92 a 103, incluso más preferiblemente al menos 93, por ejemplo en el rango de 93 a 102, y más preferiblemente al menos 94, por ejemplo en el rango de 94 a 100.

El octanaje del motor (MON) de las composiciones de gasolina según la presente invención se encuentra en el rango de 75 a 100 (ASTM D2699). Preferiblemente, el MON de la composición de gasolina será al menos 80, por ejemplo en el rango de 80 a 100, más preferiblemente al menos 81, por ejemplo en el rango de 81 a 95, incluso más preferiblemente al menos 82, por ejemplo en el rango de 82 a 93, incluso más preferiblemente al menos 83, por ejemplo en el rango de 83 a 92, y más

preferiblemente al menos 84, por ejemplo en el rango de 84 a 90.

Generalmente, las composiciones de gasolina incluyen una mezcla de componentes seleccionados de uno o más de los siguientes grupos; hidrocarburos saturados, hidrocarburos olefínicos; hidrocarburos aromáticos, e hidrocarburos oxigenados. Convenientemente, la composición de gasolina puede incluir una mezcla de hidrocarburos saturados, hidrocarburos olefínicos; hidrocarburos aromáticos, y, opcionalmente, hidrocarburos oxigenados.

Generalmente, el contenido de hidrocarburos olefínicos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 0 a 40 por ciento en volumen en base a la gasolina (ASTM D1319); preferiblemente, el contenido de hidrocarburos olefínicos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 0 a 30 por ciento en volumen en base a la composición de gasolina, más preferiblemente, el contenido de hidrocarburos olefínicos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 0 a 20 por ciento en volumen en base a la composición de gasolina.

Generalmente, el contenido de hidrocarburos aromáticos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 0 a 70 por ciento en volumen en base a la gasolina (ASTM D1319); por ejemplo el contenido de hidrocarburos aromáticos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 10 a 60 por ciento en volumen en base a la composición de gasolina; preferiblemente, el contenido de hidrocarburos aromáticos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 0 a 50 por ciento en volumen en base a la composición de gasolina, por ejemplo, el contenido de hidrocarburos aromáticos de la composición de gasolina se encuentra en el rango de 10 a 50 por ciento en volumen en base a la composición de gasolina.

El contenido de benceno de la composición de gasolina es máxime 10 por ciento en volumen, más preferiblemente máxime 5 por ciento en volumen, especialmente máxime 1 por ciento en volumen en base a la composición de gasolina.

Preferiblemente, la composición de gasolina incluye un contenido de azufre bajo o ultrabajo, por ejemplo, como máximo 1000 ppmp (partes por millón en peso), preferiblemente no más de 500 ppmp, más preferiblemente no más de 100, incluso más preferiblemente no más de 50 y más preferiblemente incluso no más de 10 ppmp.

La composición de gasolina además preferiblemente incluye un bajo contenido total de plomo, por ejemplo, máxime 0.005 g/l, más preferiblemente está libre de plomo y no se le agregan compuestos de plomo (a saber, sin plomo).

Cuando la composición de gasolina incluye hidrocarburos oxigenados, al menos una porción de los hidrocarburos no oxigenados se sustituyen por hidrocarburos oxigenados. El contenido de oxígeno de la gasolina puede ser de hasta 30 por ciento en peso (EN 1601) en base a la composición de gasolina. Por ejemplo, el contenido de oxígeno de la gasolina puede ser de hasta 25% en peso, preferiblemente de hasta 10 por ciento en peso. Convenientemente, la concentración de oxigenado tendrá una concentración mínima seleccionada de cualquiera de los siguientes 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, y 1.2 por ciento en peso, y una concentración máxima seleccionada de 5, 4.5, 4.0, 3.5, 3.0, y 2.7 por ciento en peso.

Entre los ejemplos de hidrocarburos oxigenados, que no sean los hidrocarburos oxigenados presentes en el componente que incluye al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua, que puede incorporarse en la gasolina se incluyen: alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, aldehídos, ácidos

carboxílicos y sus derivados, y compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno. Preferiblemente, los hidrocarburos oxigenados que pueden incorporarse en la gasolina se seleccionan de: alcoholes (como el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, terbutanol e isobutanol), éteres (preferiblemente éteres que contienen 5 o más átomos de carbono por molécula, por ejemplo, éter terbutilo metílico) y ésteres (preferiblemente, ésteres que contienen 5 o más átomos de carbono por molécula); un hidrocarburo oxigenado particularmente preferido es el etanol.

Cuando los hidrocarburos oxigenados están presentes en la composición de gasolina, la concentración de hidrocarburos oxigenados en la composición de gasolina puede variar en un amplio rango. Por ejemplo, las gasolinas que incluyen una proporción principal de hidrocarburos oxigenados se encuentran disponibles actualmente en países como Brasil y EEUU; por ejemplo E85, así como gasolinas que incluyen una proporción menor de hidrocarburos oxigenados, por ejemplo, E10 y E5. Por lo tanto, la concentración de hidrocarburos oxigenados presentes en la composición de gasolina se selecciona preferiblemente de una o más de las siguientes concentraciones: hasta 85 por ciento volumen; hasta 65 por ciento volumen; hasta 30 por ciento volumen; hasta 20 por ciento volumen; hasta 15 por ciento volumen; y hasta 10 por ciento volumen, según la formulación final deseada de gasolina. Convenientemente, la composición de gasolina puede incluir al menos 0.5, 1.0 o 2.0 por ciento en volumen de hidrocarburos oxigenados.

Entre los ejemplos de composiciones de gasolina adecuadas se incluyen gasolinas con un contenido de hidrocarburos olefínicos de 0 a 20 por ciento en volumen (ASTM D1319), un contenido de oxígeno de 0 a 5

por ciento en peso (EN 1601), un contenido de hidrocarburos aromáticos de 0 a 50 por ciento en volumen (ASTM D1319) y un contenido de benceno de máxime 1 por ciento en volumen.

A pesar de que no resulta crítico para la presente invención, las composiciones de gasolina de la presente invención pueden además incluir uno o más aditivos de combustible. La concentración y naturaleza de los aditivos de combustible que pueden incluirse en la composición de gasolina de la presente invención no es crítica. Entre los ejemplos no limitantes de tipos adecuados de aditivos de combustible que pueden incluirse en la composición de gasolina de la presente invención se incluyen: antioxidantes, inhibidores de la corrosión, detergentes, eliminadores de bruma, aditivos antichoque, desactivadotes metálicos, compuestos protectores de la recesión del asiento de válvula, colorantes, modificadores de la fricción, fluidos vehículo, diluyentes y marcadores. Algunos ejemplos de estos aditivos adecuados se describen a modo general en la patente de EUA número 5,855,629.

Es conveniente mezclar los aditivos de combustible con uno o más diluyentes o fluidos de vehículo, para formar un concentrado de aditivo, el concentrado de aditivo puede posteriormente mezclarse con una composición de gasolina de la presente invención.

La concentración (material active) de cualquier aditivo presente en la composición de gasolina de la presente invención es preferiblemente de hasta 1 % en peso, más preferiblemente en el rango de 5 a 1000 ppmp, ventajosamente en el rango de 75 a 300 ppmp, como por ejemplo, de 95 a 150 ppmp.

Alternativamente, la composición de gasolina de la presente invención puede ser una gasolina para aviación. Si la composición de gasolina es una gasolina de aviación, entonces, según el grado de la gasolina de

aviación, el octanaje del motor de la mezcla magra será al menos 80 (ASTM D2700) el octanaje del motor de la mezcla rica será al menos 87 (ASTM D 909), el octanaje del motor de la mezcla magra será al menos 99.5 (ASTM D2700) y el grado de desempeño será al menos 130 (ASTM D 909). Además, si la composición de gasolina es una gasolina de aviación entonces la presión de vapor de Reid a 37.8 °C estará en el rango de 38.0 a 49.0 kPa (ASTM D323), el punto de ebullición final será de máxime 170 °C (ASTM D 86), y el contenido de tetraetilo será de máxime 0.85 gPb/1.

Composiciones de combustible queroseno

Las composiciones de combustible queroseno de la presente invención se utilizan en motores de aviación, como los motores de aviones o motores aerodiesel, pero también en otras fuentes de energía y luz adecuadas.

Además de incluir el componente al menos un compuesto C_4+ que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua, la composición de combustible queroseno puede incluir una mezcla de dos o más componentes de combustible diferentes, y/o pueden aditivarse tal como se describe a continuación.

Las composiciones de combustible queroseno generalmente incluyen puntos de ebullición en el rango de 80 a 320°C, preferiblemente en el rango de 110 a 320°C, más preferiblemente en el rango de 130 a 300°C, según su grado y uso. Generalmente presentan densidades de 775 a 845 kg/m^3, preferiblemente de 780 a 830 kg/m^3, a 15°C (por ejemplo, ASTM D4502 o IP 365). Generalmente incluyen un punto de ebullición inicial en el rango de 80 a 150 °C, preferiblemente en el rango de 110 a 150 °C, y un punto de ebullición final en el rango de 200 a 320 °C. Su viscosidad cinemática a -20°C (ASTM D445)

generalmente se encuentra en el rango de 0.8 a 10 mm^2/s, preferiblemente de 1.2 a 8.0 mm^2/s.

Puede ser deseable para la composición de combustible queroseno, incluir un combustible derivado de Fischer-Trospch, si la composición de combustible queroseno no contiene un combustible derivado de Fischer-Trospch, será conveniente que contenga de 5% v o más, preferiblemente de 10%v o más, o más preferiblemente de 25%v o más, de un combustible derivado de Fischer-Trospch.

El combustible derivado de Fischer-Tropsch debería ser adecuado para utilizar como combustible queroseno. Si los componentes (o su mayoría, por ejemplo 95%p o más de los mismos) presenta puntos de ebullición en el rango anteriormente mencionado, a saber, de 110 a 320 °C, preferiblemente de 130 a 300 °C. Adecuadamente, tendrá una temperatura de ebullición a 90%v/v (T90) de 180 a 250°C, preferiblemente, 180 a 230°C.

"Derivado de Fischer-Tropsch" quiere decir que el combustible es un producto de síntesis del proceso de condensación de Fischer-Tropsch o deriva del mismo. La reacción de Fischer-Tropsch convierte el monóxido de carbono y el hidrógeno en hidrocarburos de cadenas más extensas, generalmente parafínicas: $n(CO + 2H_2) = (-CH_2-)_n + nH_2O$ + calor, en presencia de un catalizador adecuado y generalmente a temperaturas elevadas(por ejemplo 125 a 300°C, preferiblemente 175 a 250°C) y/o presiones elevadas (por ejemplo 500 a 10000 kPa, preferiblemente 1200 a 5000 kPa). Si se desea, pueden utilizarse otros cocientes de hidrógeno y monóxido de carbono que no sea 2:1.

El monóxido de carbono y el hidrógeno por sí mismos pueden derivar de fuentes orgánicas o inorgánicas, naturales o sintéticas, generalmente del gas natural o del metano derivado orgánicamente.

El producto queroseno puede obtenerse directamente de esta reacción, o indirectamente por ejemplo por fraccionamiento del producto de síntesis de Fischer-Tropsch o de un producto de síntesis de Fischer-Tropsch hidrotratado. El hidrotratamiento puede incluir el hidrocraqueo para ajustar el rango de ebullición (véase, por ejemplo, GB-B-2077289 y EP-A-0147873) y/o la hidroisomerización que puede mejorar las propiedades de flujo en frío del combustible base al aumentar la proporción de parafinas ramificadas. La EP-A-0583836 describe un proceso de hidrotratamiento de dos etapas en dos etapas en el cual el producto de síntesis de Fischer-Tropsch se somete en primer lugar a la hidroconversión bajo condiciones tales que no sufre sustancialmente isomerización o hidrocraqueo (esto hidrogena a los componentes olefínicos y a los componentes que contienen oxígeno) y posteriormente al menos parte del producto resultante se hidroconvierte bajo condiciones tales que el hidrocraqueo y la isomerización tienen lugar para obtenerse un combustible hidrocarburo sustancialmente parafínico. La(s) fracción(es) de queroseno deseadas pueden luego aislarse por ejemplo, por destilación.

Pueden utilizarse otros tratamientos posíntesis, como polimerización, alquilación, destilación, decarboxilación craqueo, isomerización y hidroreforma, para modificar las propiedades de los productos de condensación de Fischer-Tropsch, tal como se describe por ejemplo en US-A-4125566 y US-A-4478955.

Los catalizadores típicos para la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos parafínicos incluyen, como componente activamente catalítico, un metal del grupo VIII de una tabla periódica, en particular, rutenio, hierro, cobalto o níquel. Adecuadamente, los catalizadores adecuados se describen por ejemplo en EP-A-0583836 (paginas 3 y 4).

Un ejemplo de un proceso a base de Fischer-Tropsch es el SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) descritos en "The Shell Middle Distillate Synthesis Process", van der Burgt et al (publicación presentada en el 5to simposio mundial de combustibles sintéticos, Washington DC, November 1985; véase también la publicación de noviembre de 1989 del mismo título de Shell International Petroleum Company Ltd., Londres, RU). Este proceso (denominado en ocasiones tecnología de Shell™ "Gas a líquidos" o "GTL") produce productos de rangos de destilación media por conversión del gas de síntesis derivado de gas natural (principalmente metano) en ceras (parafínicas) hidrocarburo de cadena larga pesados, que luego se hidroconvierte y fracciona para producir combustibles de transporte líquidos como las composiciones de combustible queroseno. Una versión del proceso SMDS, que utiliza un reactor de lecho fijo para la etapa de conversión catalítica, se utiliza actualmente en Bintulu, Malasia, y sus productos se mezclaron con gasoil derivado de petróleo de automóviles disponibles comercialmente.

El gasoil y los querosenos preparados por el proceso SMDS son distribuidos por las compañías Royal Dutch/Shell Group.

Adecuadamente, de acuerdo con la presente invención, el combustible queroseno derivado de Fischer-Trospch incluye al menos 90% p, preferiblemente al menos 95%p, más preferiblemente al menos 98% p, incluso más preferiblemente al menos 99% p, más preferiblemente al menos 99.8% p, de componentes parafínicos, generalmente parafinas normales e isoparafinas. El cociente de peso de las parafinas normales y las isoparafinas preferiblemente se encuentra en el rango anteriormente indicado. El valor real de este cociente estará determinado en parte, por el proceso de hidroconversión utilizado para preparar

el queroseno a partir de un producto de síntesis de Fischer-Tropsch. También puede haber algunas parafinas cíclicas.

En virtud del proceso de Fischer-Tropsch, el queroseno derivado de Fischer-Tropsch esencialmente no contiene, o contiene niveles indectables de azufre y nitrógeno. Los compuestos que contienen estos heteroátomos tienden a actuar como contaminantes de los catalizadores de Fischer-Tropsch y por lo tanto se eliminan de la fuente de gas de síntesis. Además, el proceso tal como funciona comúnmente virtualmente no produce o no produce compuestos aromáticos. El contenido de compuestos aromáticos de un queroseno de Fischer-Tropsch, determinado por ASTM D4629, generalmente es menor a 5%p, preferiblemente menor a 2%p, más preferiblemente menor a 1%p y más preferiblemente menor a 0.2%p.

El queroseno derivado de Fischer-Tropsch que puede utilizarse en las composiciones de combustible queroseno de la presente invención generalmente es de una densidad de 730 a 770 kg/m^2 a 15°C; una viscosidad cinemática de 1.2 a 6, preferiblemente de 2 a 5, más preferiblemente de 2 a 3.5, m^2/s a -20°C; y un contenido de azufre de 20 ppmp (partes por millón en peso) o menos, preferiblemente de 5 ppmp o menos.

Preferiblemente es un producto preparado por la reacción de condensación de metano de Fischer-Tropsch utilizando una cociente de hidrógeno y monóxido de carbono de menos de 2.5, preferiblemente menos de 1.75, más preferiblemente de 0.4 a 1.5, e idealmente utilizando un catalizador que contiene cobalto. Adecuadamente, se puede haber obtenido del producto de síntesis de Fischer–Tropsch hidrocraqueado (por ejemplo, como se describe en GB-B-2077289 y/o EP-A-0147873), o más preferiblemente un producto del proceso de hidroconversión de dos etapas como el que se

describe en EP-A-0583836 (véase anteriormente). En el último caso, las características preferidas del proceso de hidroconversión pueden ser las que se describen en las páginas 4 a 6, y en los ejemplo, de EP-A-0583836.

La composición de combustible queroseno de la presente invención contiene preferiblemente no más de 3000 ppmp de azufre, más preferiblemente no más de 2000 ppmp, o no más de 1000 ppmp, o no más de 500 ppmp de azufre.

La composición de combustible queroseno o los componentes de los mismos pueden aditivarse (contener aditivos) o pueden no aditivarse (no contener aditivos). Si contienen aditivos, por ejemplo, en la refinería o en etapas más tardías de distribución de combustibles, contendrá menores concentraciones de uno o más aditivos seleccionados, por ejemplo, de agentes antiestáticos (por ejemplo STADIS™ 450 (por ejemplo Octel)), antioxidantes (por ejemplo, fenoles butilo terciarios sustituidos), aditivos desactivadotes de metal (por ejemplo, N,N'-disalicilideno 1,2-propanodiamina), aditivos inhibidores del congelado en el sistema de combustibles (por ejemplo, éter monmetil glicol dietileno), aditivos inhibidor de la corrosión/mejoradores de la lubricación (por ejemplo APOLLO™ PRI 19 (ex. Apollo), DCI 4A (ex. Octel), NALCO™ 5403 (ex. Nalco)), o aditivos mejoradores de la estabilidad térmica (por ejemplo, APA 101™, (ex. Shell)) que han sido aprobados por las especificaciones de combustibles para aviones militares y/o civiles internacionales.

Al menos que se especifique otra cosa, la concentración (materia activa) de cada componente adicional en la composición de combustible queroseno aditivazo se encuentra a los niveles requeridos o permitidos por las especificaciones de combustibles de aviación internacionales.

En los antemencionados, las cantidades (concentraciones, %v, ppmp, %p) de los componentes son de materia activa, a saber, exclusivo de los materiales disolventes/diluyentes volátiles, al menos que se detalle otra cosa en las especificaciones pertinentes.

La composición de combustible queroseno de la presente invención es particularmente adecuada cuando la composición de combustible se utiliza en un motor para avión, o intenta utilizarse para dicho motor.

Composiciones de combustible diesel

La composición de combustible diesel según la presente invención incluye generalmente mezclas de hidrocarburos que entran en ebullición en el rango de 130 a 410 °C, más comúnmente en el rango de 150 a 400 °C. El punto de ebullición inicial de las composiciones de combustible diesel según la presente invención se encuentra en el rango de 130 a 230 °C (IP123), preferiblemente en el rango de 140 a 220 °C, más preferiblemente en el rango de 150 a 210 °C. El punto de ebullición final de las composiciones de combustible diesel de acuerdo con la presente invención es máxime 410 °C, preferiblemente máxime 405 °C, más preferiblemente máxime 400 °C.

Además de incluir el componente de al menos un compuesto C_4+ que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua, la composición de combustible diesel puede incluir una mezcla de dos o más componentes de combustible diesel diferentes, y/o pueden aditivarse tal como se describe a continuación.

Estas composiciones de combustible diesel contendrán uno o más combustibles base que típicamente incluyen un gasoil de destilación media hidrocarburo líquido, por ejemplo, gasoil derivado de petróleo. Estos combustibles generalmente presentan puntos de ebullición dentro del rango anteriormente descritos,

según su grado y uso. Generalmente son de una densidad de 750 a 1000 kg/m^3, preferiblemente de 780 a 860 kg/m^3, a 15°C (por ejemplo ASTM D4502 o IP 365) y un número de cetano (ASTM D613) de 35 a 120, más preferiblemente de 40 a 85. Generalmente, tienen un punto de ebullición inicial en el rango anteriormente descrito y un punto de ebullición final de máxime 410 °C, preferiblemente máxime 405 °C, más preferiblemente máxime 400 °C, más preferiblemente en el rango de 290 a 400°C. Adecuadamente, su viscosidad cinemática a 40°C (ASTM D445) puede ser de 1.2 a 4.5 mm^2/s.

Un ejemplo de gasoil derivado de petróleo es el combustible base de clase 1 sueco, que tendrá una densidad de 800 a 820 kg/m^3 a 15°C (SS-EN ISO 3675, SS-EN ISO 12185), una T95 de 320°C o menor (SS-EN ISO 3405) y una viscosidad cinemática a 40°C (SS-EN ISO 3104) de 1.4 to 4.0 mm^2/s, tal como se define en la especificación EC1 nacional sueca.

Opcionalmente, los combustibles a base de combustible no minerales como por ejemplo los biocombustibles (que no sea el componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua) o los combustibles derivados de Fischer-Tropsch, pueden formar parte o estar presentes en el combustible diesel. Estos combustibles de Fischer-Tropsch por ejemplo pueden derivar de gas natural, líquidos de gas natural, petróleo o esquisto de petróleo, residuos de procesamiento de petróleo o esquisto de petróleo, carbón o biomasa.

La concentración de combustible derivado de Fisher-Tropsch utilizado en la composición de combustible diesel de la presente invención puede ser de 0% a la porción remanente de composición de combustible diesel (a saber, la porción de composición de combustible diesel que no es el componente que incluye al menos un

compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua), preferiblemente de 5% a la porción remanente de composición de combustible diesel, más preferiblemente de 5% to 75%v de la composición de combustible diesel. Puede ser deseable que dicha composición de combustible diesel contenga 10%v o más, más preferiblemente 20% v o más, aún más preferiblemente 30% v o más, de un combustible derivado de Fischer-Tropsch. Es particularmente preferido que dichos combustibles diesel contengan 30 a 70%v, y particularmente 30 o 70% v de, combustible derivado de Fischer-Tropsch. El restante del combustible diesel se completa con un componente que incluye al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua y opcionalmente uno o más componentes de combustible diesel.

Este componente de combustible derivado de Fischer-Tropsch es una fracción de combustible de destilación media, que puede aislarse del (opcionalmente hidrocraquearse) producto de síntesis de Fischer-Tropsch. Las fracciones comunes ebullen en el rango de nafta, queroseno y gasoil. Preferiblemente, el producto de ebullición de Fischer-Tropsch en el rango de queroseno y gasoil se utiliza porque estos productos son más fáciles de manipular por ejemplo en entornos domésticos. Adecuadamente, estos productos incluyen una fracción mayor a 90 p% que ebulle entre 160 y 400°C, preferiblemente a aproximadamente 370°C. Algunos ejemplos de queroseno y gasoil derivados de Fischer-Tropsch aparecen descritos en EP-A-0583836, WO-A-97/14768, WO-A-97/14769, WO-A-00/11116, WO-A-00/11117, WO-A-01/83406, WO-A-01/83648, WO-A-01/83647, WO-A-01/83641, WO-A-00/20535, WO-A-00/20534, EP-A-1101813, US-A-5766274, US-A-5378348, US-A-5888376 y US-A-6204426.

Adecuadamente, el producto de Fischer-Tropsch contiene más de 80%p y más adecuadamente, más de 95%p de parafinas normales e isoparafinas, y menos de 1%p de compuestos aromáticos, el restante se completa con compuestos nafténicos. El contenido de azufre y nitrógeno será muy bajo y normalmente menor a los límites de detección para dichos compuestos. Por este motivo, el contenido de azufre de un combustible diesel que contiene un producto de Fischer-Tropsch puede ser muy bajo.

La composición de combustible diesel preferiblemente contiene no más de 5000ppmp de azufre, más preferiblemente no más de 500ppmp, o no más de 350ppmp, o no más de 150ppmp, o no más de 100 ppmp, o no más de 70ppmp, o no más de 50ppmp, o no más de 30ppmp, o no más de 20ppmp, o más preferiblemente no más de 15ppmp de azufre.

El combustible diesel generalmente también incluye uno o más aditivos de combustible.

EL combustible base de diesel puede en sí estar aditivado (con aditivo) o no aditivazo (sin aditivo). Si es aditivado, por ejemplo, en la refinería, contendrá pequeñas concentraciones de uno o más aditivos seleccionados por ejemplo de agentes antiestáticos, reductores del arrastre en tuberías, mejoradores del flujo (por ejemplo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, o copolímeros de acrilato/anhídrido maleico), aditivos de la lubricación, antioxidantes y agentes antisedimentación de cera.

Los aditivos de combustible diesel que contienen detergente son conocidos y se encuentran disponibles en el mercado. Dichos aditivos pueden adicionarse a los combustibles diesel a niveles que permitan reducir, eliminar, o endentecer la acumulación de depósitos en el motor.

Entre los ejemplos de detergentes adecuados para utilizar en los aditivos de composiciones diesel para el presente objetivo se incluyen las succinimidas sustituidas con poliolefinas o los succinamidas de poliaminas, por ejemplo, las succinimidas polisobutileno o las succinimidas amino poliisobutileno, las aminas alifáticas, las bases de Mannich o las aminas y los anhídridos maleicos de la poliolefina (por ejemplo, poliisobutileno). Los aditivos dispersante de succinimida se describen en GB-A-960493, EP-A-0147240, EP-A-0482253, EP-A-0613938, EP-A-0557516 y WO-A-98/42808. Se prefieren particularmente las succinimidas sustituidas con poliolefina como las succinimidas poliisobutileno.

El aditivo de combustible diesel puede incluir otros componentes además del detergente. Entre los ejemplos se incluyen los mejoradores de la lubricación; eliminadores de bruma, por ejemplo los polímeros formaldehído fenol alcoxilados; agentes antiespumantes (por ejemplo los polisiloxanos modificados con poliéter); los mejoradores del encendido (mejoradores cetano) (por ejemplo nitrato 2-etilhexilo (EHN), ciclohexil nitrato, di-ter-butil peróxido y los que se describen en US-A-4208190 en la columna 2, línea 27 a la columna 3, línea 21); agentes antioxidantes (por ejemplo, un semiéster propano-1,2-diol de ácido succínico tetrapropenilo o ésteres alcohol polihídrico de un derivado de ácido succínico, el derivado de ácido succínico tiene al menos en un átomo de carbono alfa un grupo hidrocarburo alifático sustituido o sin sustituir que contiene de 20 a 500 átomos de carbono, por ejemplo, el diéster pentaeritritol de ácido succínico poliisobutilen-sustituido); inhibidores de la corrosión; reodorantes; aditivos antidesgaste; antioxidantes (por ejemplo fenólicos como el 2,6-di-ter-butilfenol, o fenilendiaminas como el N,N'-di-sec-

butil-p-fenilendiamina); desactivadotes metálicos; mejoradores de la combustión; aditivos disipadores estáticos, mejoradores del flujo frío; y agentes antidepositantes de ceras.

La mezcla de aditivo de combustible diesel puede incluir un mejorador de la lubricación, especialmente cuando la composición de combustible diesel presenta un contenido bajo de azufre (por ejemplo, 500 ppmp o menos). En la composición de combustible diesel aditivada, el mejorador de la lubricación se presenta convenientemente a concentraciones de menos de 1000 ppmp, preferiblemente entre 50 y 1000 ppmp, más preferiblemente entre 70 y 1000 ppmp. Los mejoradores de la lubricación disponibles comercialmente adecuados incluyen los aditivos a base de éster y de ácidos. En la bibliografía de patentes aparecen descritos otros mejoradores de la lubricación, en particular en conexión con su uso en combustibles diesel de bajo contenido de azufre, por ejemplo:

- La publicación de Danping Wei and H.A. Spikes, "The Lubricity of Diesel Fuels", Wear, III (1986) 217-235;
- WO-A-95/33805 - mejoradores del flujo en frío para mejorar la lubricación de los combustibles de bajo contenido de azufre;
- WO-A-94/17160 - ciertos ésteres del ácido carboxílico y un alcohol en el que el ácido contiene de 2 a 50 átomos de carbono y el alcohol contiene de 1 o más átomos de carbono, particularmente monooleato de glicerol y adipato de diisodecilo como aditivos de combustible para reducir el desgaste en un sistema de inyección de motor diesel;
- US-A-5490864 - ciertos dialcoholes-diésteres ditiofosfóricos como aditivos de lubricación antidesgaste para los combustibles

de bajo contenido de azufre; y

- WO-A-98/01516 - ciertos compuestos aromáticos con al menos un grupo carboxilo unido a sus núcleos aromáticos, para transferir efectos lubricantes antidesgaste particularmente en combustibles diesel de bajo contenido de azufre.

También puede ser preferible que la composición de combustible diesel contenga un agente antiespuma, más preferiblemente combinado con un agente antioxidante y/o un inhibidor de la corrosión y/o un aditivo mejorador de la lubricación.

Al menos que se indique otra cosa, la concentración (materia activa) de cada uno de estos componentes aditivos en la composición de combustible diesel aditivaza preferiblemente es de hasta 10000 ppmp, más preferiblemente en el rango de 0.1 a 1000 ppmp, ventajosamente de 0.1 a 300 ppmp, como desde 0.1 a 150 ppmp.

La concentración (materia activa) de cualquier eliminador de la bruma en la composición de combustible diesel preferiblemente se encuentra en el rango de 0.1 a 20 ppmp, más preferiblemente de 1 a 15 ppmp, aún más preferiblemente de 1 a 10 ppmp, ventajosamente de 1 a 5 ppmp. La concentración (material activa) de cualquier mejorador del encendido presente preferiblemente será de 2600 ppmp o menos, más preferiblemente de 2000 ppmp o menos, convenientemente de 300 a 1500 ppmp. La concentración (materia activa) de cualquier detergente en la composición de combustible diesel preferiblemente se encuentra en el rango de 5 a 1500 ppmp, más preferiblemente de 10 a 750 ppmp, aún más preferiblemente de 20 a 500 ppmp.

En el caso de la composición de combustible diesel, por ejemplo, la mezcla de aditivo para combustible

contiene generalmente detergente, opcionalmente con otros componentes como los descritos, y un diluyente compatible con el combustible diesel, que puede ser un aceite mineral, un disolvente como los vendidos por las compañías Shell con la marca "SHELLSOL", un disolvente polar como un éster, y en particular, un alcohol, por ejemplo, hexanol, 2-etilhexanol, decanol, isotridecanol y mezclas de alcohol como las vendidas por las compañías Shell con la marca comercial "LINEVOL", especialmente el alcohol LINEVOL 79 que es una mezcla de alcoholes primarios C_{7-9} , o un alcohol C_{12-14} disponible en el mercado.

El contenido total de los aditivos en la composición de combustible diesel puede ser, adecuadamente, entre 0 y 10000 ppmp y preferiblemente menor a 5000 ppmp.

En los antemencionados, las cantidades (concentraciones, %v, ppmp, %p) de los componentes son de materia activa, a saber, exclusivo de los materiales disolventes/diluyentes volátiles. Proceso de preparación de una composición de combustible líquido

La composición de combustible líquido de la presente invención se produce por mezcla:

a) De un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, con

b) al menos un componente de combustible.

El término "componente de combustible" es un componente utilizado en la preparación de una composición de combustible líquido, o una composición de combustible líquido por sí, que no es un componente derivado del hidrocarburo oxigenado soluble en agua. Entre los ejemplos de "componentes de combustible" se incluyen los componentes de combustible que actualmente se utilizan en la preparación de combustible de gasolina, queroseno y/o diesel, como ser las corrientes de productos derivados de petróleo, las corrientes de

productos derivados de Fischer-Tropsch, componentes oxigenados y biocombustibles.

Generalmente, las Corrientes de producto derivadas de petróleo son corrientes de producto producido en una refinería de petróleo, también denominado en la presente corrientes de refinería. Entre los ejemplos no limitantes de dichas corrientes de refinería se incluyen:

- "C_{4s}" (la fracción de ebullición liviana que incluye más de 80 %vol de compuestos C_4 parafínicos y olefínicos)
- Nafta o Tops de destilación directa (tops SR) (fracción de ebullición liviana de hidrocarburos C_4 - C_7) (punto de ebullición final inferior a aproximadamente 140°C). Estos hidrocarburos son principalmente parafinas y son de bajo octanaje. Esta corriente es baja en contenido de compuestos aromáticos y contiene algunos naftenos.
- Isomerato (fracción de ebullición liviana (punto de ebullición final inferior a aproximadamente 110°C) obtenido por isomerización de las parafinas C_5 y C_6 en tops/nafta SR para producir isómeros de octanos superiores).
- Platformato pesado o de rango completo (FR), liviano (o reformato pesado o de rango completo (FR), liviano) (fracción obtenida por reforma catalítica de nafta hidrotratada para obtener una corriente de baja olefina, altamente aromática, con alto contenido de octanos).
- Alquilato (incluido el alquilato de aviación) (fracción obtenida por la alquilación del isobutano con olefinas C_4 y C_3 para producir parafinas de cadena ramificada con alto número de octanos).
- La gasolina craqueada catalítica pesada o liviana (LCCG o HCCG) (fracción producida por el

tratamiento de corrientes más pesadas en un craqueador catalítico fluidizado para producir hidrocarburos más livianos, incluidas las olefinas).

- Queroseno de destilación directa (fracción que contiene elevados números de hidrocarburos parafínicos, generalmente con temperaturas de destilación en el rango de aproximadamente 150 °C, +/- 10 °C, a aproximadamente 260 °C, +/- aproximadamente 20 °C)
- Queroseno endulzado (queroseno de destilación directa que se trató para reducir los niveles de mercaptano y también para disminuir el contenido total de ácidos).
- El queroseno hidrotratado o hidrofinado (queroseno de destilación directa hidroprocesado moderadamente que presenta niveles bajos de mercaptano, azufre, olefinas, ácidos y metales)
- El queroseno hidroprocesado gravemente (como ser queroseno profundamente hidrogenado, queroseno hidrodesulfurizado, queroseno hidrocraqueado (queroseno de destilación directa que ha sido sometido a hidroprocesamiento más severo que el queroseno hidrotratado, generalmente dando lugar a niveles de azufre y nitrógeno más bajos))
- Destilados de destilación que ebullen en el rango del combustible diesel
- Gasoil hidrocraqueado (AGO)
- Combustibles craqueados livianos y combustibles hidrotratados a partir del coquizador
- Gasoil craqueado catalíticamente (VGO).
- Gasoils craqueados térmicamente y por vapor

Los compuestos oxigenados y los biocombustibles son los componentes que pueden ser adecuados para utilizar

en una composición de combustible líquida, como las anteriormente descritas.

Proceso de preparación de una composición de gasolina

Para preparar la composición de gasolina de la presente invención, el componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, tal como se describe anteriormente, en particular la fracción más liviana de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, se combinad al menos con un componente de combustible.

Los típicos componentes de combustible que pueden mezclarse con el componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua para preparar una composición de gasolina según la presente invención incluyen:

- Composiciones de gasolina per se;
  Corrientes de refinería, como ser C_{4s}, Tops SR, Isomerato, Platformato liviano, Platformato FR, Platformato pesado, Alquilato, LCCG y HCCG;
- Oxigenados, como los alcoholes y éteres. Los componentes de oxigenado preferidos incluyen el metanol, etano, propanol, butanol, éter butilo metilo terciario (MTBE), y éter butilo etilo terciario (ETBE);
- y componentes de biocombustibles como los aquí mencionados.

El término "composición de gasolina" cuando se utiliza en la presente hace referencia a un componente de combustible, es una composición tal como se define en el capítulo anterior de composición de gasolina.

Generalmente, la composición de gasolina de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción más liviana de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con

(b) Al menos un componente de combustible seleccionado de la corriente de refinería.

Preferiblemente, la composición de gasolina de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción más liviana de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con

(b) De al menos un componente de combustible seleccionado de las corrientes de refinería C_{4s}, Tops SR, Isomerato, Platformato liviano, Platformato FR, Platformato pesado, Alquilato, LCCG y HCCG; y opcionalmente un oxigenado seleccionado del etano, MTBE y ETBE.

Más preferiblemente, la composición de gasolina de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción más liviana de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con

(b) Al menos un componente de combustible seleccionado de corrientes de refinería C_{4s}, Tops SR, Platformato pesado, Alquilato y LCCG; y opcionalmente etanol.

Según cuál sea la concentración de fracción más liviana de un componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua utilizado, la concentración de componentes de combustible utilizado varía para preparar una composición de gasolina con las propiedades deseadas.

Por ejemplo, la composición de gasolina de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) Al menos 0.1%vol en base a la composición de combustible total de la fracción más liviana de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente,

con

(b) Al menos un componente de combustible seleccionado de las corrientes de refinería en las siguientes concentraciones, 1 a 15 %vol C_{4s}, 3 a 25 %vol SR Tops, 0 a 50 %vol Platformato pesado, 5 a 20%vol alquilato, y 10 a 35 %vol LCCG, en base a la composición de combustible global;
y opcionalmente hasta 85% de etano, en base a la composición de combustible global.

En la preparación de las composiciones de gasolina según la presente invención, puede ser deseable reducir la concentración relativa de cualquiera de los tops SR y/o platformatos pesados en la composición de gasolina según la presente invención, con mayores concentraciones de la fracción más liviana de un componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente. Por lo tanto, la composición de gasolina de la presente invención puede prepararse por sustitución de al menos una porción de cualquiera de los tops SR y/o platformato pesados utilizados en la preparación de la gasolina con fracciones más livianas de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describió anteriormente.

Alternativamente, la composición de gasolina de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción más liviana de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con

(b) una composición de gasolina

Si la composición de gasolina que se prepara es gasolina de aviación, no se utilizarían oxigenados en la preparación de dicha gasolina de aviación según la presente invención.

Proceso de preparación de una composición de queroseno

113

Para preparar la composición de queroseno de la presente invención, el componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, tal como se describe anteriormente, en particular la fracción moderada de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, se combinad al menos con un componente de combustible.

Los componentes de combustible típicos que pueden mezclarse con el componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua para preparar la composición de queroseno según la presente invención incluyen corrientes de refinería, como el queroseno de destilación directa, el queroseno tratado, el queroseno hidrotratado o hidrofinado, y el queroseno gravemente hidroprocesado.

Generalmente, la composición de queroseno de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción moderada de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con

(b) Al menos un componente de combustible seleccionado del queroseno de destilación directa de las corrientes de refinería, el queroseno tratado, el queroseno hidrotratado o hidrofinado, y el queroseno gravemente hidroprocesado.

Proceso de preparación de una composición de combustible diesel

Para preparar la composición de combustible diesel de la presente invención, el componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, tal como se describe anteriormente, en particular la fracción más pesada de un componente que deriva de un hidrocarburo

oxigenado soluble en agua, se combinad al menos con un componente de combustible.

Los típicos componentes de combustible que pueden mezclarse con el componente que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua para preparar una composición de combustible diesel según la presente invención incluyen:

- Las composiciones de combustible diesel per se;
- Las corrientes de refinería, como los destilados directos que entran en ebullición en el rango de combustible diesel, el gasoil hidrocraqueado (AGO), los combustibles livianos craqueados e hidrotratados (VGO), los gasoil craqueados térmicamente y con vapor;
- Componentes de biocombustibles como los descritos anteriormente.

El término "composición de combustible diesel" cuando se utiliza en la presente hace referencia a un componente de combustible, es una composición tal como se define en el capítulo anterior de composición de combustible diesel.

Generalmente, la composición de combustible diesel de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción más pesada de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con
(b) Al menos un componente de combustible seleccionado de la corriente de refinería.

Preferiblemente, la composición de combustible diesel de la presente invención se prepara por mezcla:

(a) De una fracción más pesada de un componente que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tal como se describe anteriormente, con
(b) De al menos un componente de combustible seleccionado de las corrientes de refinería, como

los destilados directos que entran en ebullición en el rango de combustible diesel, el gasoil hidrocraqueado (AGO), los combustibles livianos craqueados e hidrotratados (VGO), los gasoil craqueados térmicamente y con vapor; y opcionalmente un componente biocombustibles.

La presente invención proporciona también un método para operar un motor de combustión interna, un motor de aviación, o un vaporizador, el método implica introducir en la cámara de combustión del motor o vaporizador, una composición de combustible líquido según la presente invención.

A continuación se explicará la presente invención mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Sistemas de reactor de ejemplaridad

Ejemplo 1

La figura 8 representa un diagrama del proceso, que describe un sistema reactor de utilidad en la aplicación de la presente invención. Un tanque de fuente 1 actúa como reserva de las soluciones de fuente. La solución de fuente se proporciona desde el tanque de fuente 1 hacia la bomba de fuente 3 por la línea de fuente 2, en la cual pasa por la línea de descarga 4 hacia el precalentador 5. El precalentador 5 puede ser un intercambiador de calor calentado por un calentador de resistencia eléctrica, o cualquier otro intercambiador de calor conocido en la técnica. La fuente precalentada posteriormente se pasa por la línea 6, y en ciertos casos, se combina con el hidrógeno 7 antes de ingresar al reactor 9 por la línea 8. La figura 11 representa un diagrama de un posible reactor

9 y se describe con más detalle en el ejemplo 4 a continuación.

La temperatura de las paredes del reactor 9 se mantiene con calentadores en bloque, 10 a, 10 b, 10 c y 10 d, en este caso, calentadores de resistencia eléctrica. Al salir del reactor 9, los productos de reacción ingresan a la línea de salida del reactor 11 y se enfrían casi a temperatura ambiente en el enfriador del producto del reactor 12, lo que resulta en una corriente de producto potencial de tres fases. Del refrigerante del producto del reactor 12, los productos de reacción proceden por la línea 13 hacia la válvula reguladora de presión 14, que se utiliza para controlar la presión en la salida del reactor si es necesario.

Luego de la válvula 14, los productos ingresan al separador de fases 16 por la línea 15 donde se separa en tres fases separadas: (1) componentes de gas no condensable 17 que contienen predominantemente hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano; (2) una fracción de líquido orgánico 18 que contiene tanto los hidrocarburos como los alcoholes, las cetonas y los ácidos carboxílicos C_{3-30}; y (3) una fase acuosa 19 que contiene mayoritariamente agua y compuestos oxigenados solubles en agua, como el etano, isopropanol, acetona, propanol y ácido acético. La fracción de gas no condensable 17 puede dirigirse por la línea de producto de gas 20 hacia la válvula reductora de la presión 21. La presión del separador 16 se mantiene por válvula reductora de presión 21. En un modo alternativo de operación, el separador 16 puede mantenerse a presiones prácticamente iguales a las de la salida del reactor por apertura o eliminación de la válvula 14. En un modo alternativo de operación, la presión de salida del reactor se controla por acción de la válvula reductora de la presión 21. La tasa de flujo

de gas y la composición se miden al salir del sistema por la línea 22.

La fracción de líquido orgánico 18 sale del separador por la línea 23 antes de ingresar a la válvula de descarga 24. El nivel de fase orgánica dentro del separador se controla por ajuste de la válvula 24. La tasa de flujo y la composición de la fracción orgánica se determinan luego de que la fracción orgánica sale del sistema por la línea 25. La fracción líquida acuosa 19 sale del separador por la línea 26 antes de ingresar a la válvula de descarga 27. El nivel de fase acuosa dentro del separador se controla ajustando la válvula 27.

La tasa de flujo y la composición de la fracción acuosa pueden determinarse luego de que la fracción acuosa sale del sistema por la línea 28. En un modo alternativo de operación, tanto la fracción líquida orgánica 18 y la fracción líquida acuosa 19 salen del sistema por la válvula del fondo 27 del separador y de la línea 28 antes de separarse en el decantador para medir las composiciones de fase individual y las tasas de flujo.

En todos los casos, los modos alternativos de operación no afectan los procesos catalíticos que están siendo investigados. Los modos alternativos de operación pueden emplearse como se considere prudente para alcanzar un control óptimo del proceso, según las tasas de flujo relativas de la fase gaseosa 17, la fase líquida orgánica 18, una fase acuosa 19.

Antes de iniciar la circulación de fuente hacia los reactores, al menos que se mencione otra cosa, los catalizadores se reducen en una corriente de hidrógeno circulante a 400°C, independientemente de si la reducción se completó antes de cargar el catalizador en los reactores.

Ejemplo 2

La figura 9 representa un diagrama del proceso, que describe otro sistema reactor de utilidad en la aplicación de la presente invención. Esta configuración de reactor incluye dos reactores diferentes con la capacidad de operar ambos reactores en serie u operar únicamente el primer reactor. Además, esta configuración permite al catalizador en el segundo reactor ser eliminado en línea y regenerado *in situ*. Luego de la regeneración, el segundo reactor puede devolverse al servicio, sin impactar sobre la operación del primer reactor.

El reactor es similar al reactor del ejemplo 1, con la excepción de que los productos del reactor del refrigerante del producto reactor 12 pueden dirigirse al segundo reactor por la línea 14 o dirigirse por un desvío hacia el segundo reactor pasando a la línea 44. Cuando se utiliza el segundo reactor, el flujo pasa desde la línea 14 hacia la válvula reguladora de presión 15. La válvula reguladora de presión 15 puede utilizarse para controlar la presión a la salida del primer reactor. Desde la válvula reguladora de presión 15, el flujo procede hacia la segunda válvula de aislamiento de la entrada al segundo reactor 17 y hacia la línea 18. Desde la línea 18 el flujo continúa hacia la línea 19 y hacia el precalentador del segundo reactor 20. En la modalidad descrita, el precalentador 20 es un intercambiador de calor calentado por el calentador de resistencia.

La fuente precalentada posteriormente pasa por la línea 19 hacia el segundo reactor 22, el cual se describe más detalladamente en el ejemplo 4. La temperatura de la pared del reactor 22 se mantiene por calentadores en bloque, 23a, 23b, 23c, y 23d, en este caso, calentadores de resistencia eléctrica. Al salir del reactor, los productos de reacción ingresan a la

segunda línea de salida del reactor 24 y posteriormente se enfrían en el refrigerante de producto del reactor 25. Desde el refrigerante del producto del segundo reactor puede dirigirse el flujo del proceso por las líneas 26 y 27 hacia la válvula de aislamiento de salida del segundo reactor 28, hacia las líneas 29 seguida de 30 y posteriormente en el separador de producto 31.

Cuando se desea operar el segundo reactor, se abre la válvula 17 y la válvula 28 mientras que válvula de desvío 45 del segundo reactor se cierra para evitar que el flujo se desvíe hacia el segundo reactor. Cuando se desea que opere únicamente el primer reactor, o cuando el segundo reactor se regenera, la válvula 17 o la válvula 28 se cierran mientras se abre la válvula 45. Cuando se desvía el segundo reactor, el producto del primer reactor fluye directamente desde la línea 13 hacia la línea 44, por la válvula de desvío 45, hacia la línea 46 y hacia la línea 30. En cualquier caso, ya sea que el segundo reactor esté en operación o en desvío, el flujo procede desde la línea 30 hacia el separador de producto.

En el separador de fase 31, se separan los productos de reacción en una fracción gaseosa 32, una fracción orgánica 33, y una fracción acuosa 34 tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1. La fracción gaseosa 32 se dirige por la línea de producto gaseoso 35 hacia la válvula reductora de presión 36. La presión del separador 31 se mantiene con la válvula reductora de presión 36. Cuando el segundo reactor 22 está en servicio, la presión en la salida 22 del segundo reactor se controla por acción de la válvula reductora de la presión 36. Cuando se desvía el segundo reactor 22, la presión en la salida del primer reactor 9 se controla por acción de una válvula reductora de presión 36.

La tasa de flujo del gas y la composición se miden al salir del sistema por la línea 37. La fracción líquida orgánica 33 sale del separador por la línea 38 antes de ingresar a la válvula de descarga orgánica 39. El nivel de fase orgánica dentro del separador se controla por ajuste de la válvula 39. La tasa de flujo y la composición de la fracción orgánica se determinan luego de que la fracción orgánica sale del sistema por la línea 40. La fracción de líquido acuosa 34 sale del separador por la línea 41 antes de ingresar a la válvula de descarga inferior 42. El nivel de fase acuosa dentro del separador se controla por ajuste de la válvula 42. La tasa de flujo y la composición de la fracción acuosa se determinan luego de que la fracción acuosa sale del sistema por la línea 43. En el modo alternativo de operación, tanto la fracción líquida orgánica 33 como la fracción líquida acuosa 34 sale del sistema por la válvula de descarga inferior 42 y la línea inferior 43 antes de separarse en el decantador para medir las composiciones de las fases individuales y la velocidad de circulación. En todos los casos, los modos alternativos de operación no afectan los procesos catalíticos que están siendo investigados. Los modos alternativos de operación pueden emplearse como se considere prudente para alcanzar un control óptimo del proceso, según las tasas de flujo relativas de la fase gaseosa 35, la fase líquida orgánica 33, una fase acuosa 34.

Ejemplo 3

La figura 10 representa un diagrama del proceso, que describe otro sistema reactor de bomba de vertido dual de utilidad en la aplicación de la presente invención. El sistema de bomba de vertido dual se utiliza cuando la mezcla de los componentes deseados de la fuente no existe en una única fase líquida. Por

ejemplo, cuando la fuente deseada es una mezcla de 50% en peso de 2-pentanol y 50% en peso de agua, se utilizan dos bombas de vertido, una para obtener 2-pentanol y otra para el agua. Puede utilizarse un sistema similar para mezclar la fuente que deriva de dos fuentes diferentes, como una fuente virgen y una fuente de hidrocarburo oxigenado que deriva de una corriente de efluente del sistema reactor en sí mismo.

El primer tanque de fuente 1 actúa como reserva para la primera solución de fuente, mientras que el segundo tanque de fuente 40 actúa como reserva para la segunda solución de fuente. Se produce una primera fuente a partir del primer tanque de fuente 1 hacia la primera bomba de fuente 3 por la primera línea de fuente 2. La primera fuente posteriormente pasa por la primera línea de descarga bomba de fuente 4 hacia la línea de fuente combinada 44. La segunda fuente se produce a partir del segundo tanque de fuente 40 hacia la segunda bomba de fuente 42 por la segunda línea de fuente 41. Posteriormente, se pasa la segunda fuente por la segunda línea de descarga de bomba de la fuente 43 hacia la línea de fuente combinada 44. Desde la línea de fuente combinada 44 la fuente combinada pasa al precalentador 5. Todos los restantes elementos son tal se presentan en el ejemplo 1, con la excepción de que la fase acuosa 19 puede reciclarse hacia el tanque de fuente 40 para un posterior procesamiento o utilizarse en otros procesos.

Ejemplo 4

La figura 11 representa un diagrama esquemático de un tipo de reactor que puede emplearse en los sistemas reactores tal como se describe en los ejemplos 1, 2 y 3. El tubo reactor 1 está compuesto de acero inoxidable, o bien con un diámetro interno de 8.5 mm o un diámetro interno de 21.2 mm, según el experimento.

La línea de entrada 2 permite que la fuente o que el producto intermediario, como los oxigenados, ingresen al reactor. La línea de salida 3 permite remover el producto del reactor. La frita 4 de entrada, compuesta por acero inoxidable, sirve para asegurar los lechos de medio y catalizador precalentados en su lugar. El medio de precalentamiento 5, que incluye cuentas de acero inoxidable, actúa como una zona para permitir la transferencia de calor desde las paredes del reactor, para que la fuente esté a la temperatura deseada al ingresar al catalizador 7. Una pantalla de acero inoxidable puede ubicarse entre el medio de precalentamiento 5 y el catalizador 7 para evitar la mezcla de los materiales. El catalizador 7 puede estar soportado en su posición gracias a una segunda frita de acero inoxidable 8.

El termoreceptáculo 9 puede instalarse en ciertos casos para permitir medir las temperaturas dentro del catalizador 7 y la zona de precalentamiento 5. El control de la temperatura a la entrada del reactor se logra por el uso de un precalentador externo antes de que la fuente ingrese al reactor por la línea 2, y puede luego ajustarse por el control de la transferencia de calor que tiene lugar en el medio precalentado. En ciertos casos, el medio precalentado no necesita alcanzar el perfil de temperatura deseado. El control de la temperatura de la pared del reactor se logra con el uso de calentadores externos en contacto con la pared externa del reactor. Las zonas de calentamiento independientemente controladas pueden utilizarse para controlar la temperatura de la pared del reactor en la medida en que se desee.

Ejemplo 5 - Técnicas de análisis

Las Corrientes de producto de los ejemplos anteriormente descritos se analizaron de la siguiente

manera. Se recogió la fase líquida orgánica y se analizó, o bien utilizando cromatografía de gas con detección por espectrómetro de masas o detección de la ionización de la llama. La separación de componentes se logró utilizando una columna con una fase estacionaria con polisiloxano de dimetilo enlazado al 100%. Las concentraciones relativas de los componentes individuales se estimaron por la integración de picos y dividiendo por la suma de las áreas de los picos para todo el cromatograma. Se identificaron los compuestos por comparación con el tiempo de retención estándar y/o comparación de los espectros de masas con una base de datos de los espectros de masas compilados. Las composiciones de fase gaseosa se determinaron por cromatografía de gas con un detector de conductividad térmica y detectores de ionización de llama o de espectrómetros de masa para otros componentes de fase gaseosa. La fracción acuosa se analizó por cromatografía de gas con y si derivatización de los componentes orgánicos de la fracción que utiliza un detector de ionización de llama. El rendimiento del producto se representa por el carbono de la fuente presente en cada fracción de producto. La velocidad especial por hora en peso (WHSV) se definió como el peso de fuente introducida en el sistema por peso de catalizador por hora, en base únicamente al peso de la fuente de hidrocarburo oxigenada, excluyendo el agua presente en la fuente.

Producción de oxigenados

Ejemplo 6 - Catalizador de hidrogenación

Se prepara un catalizador de hidrogenación por adición de una solución acuosa de nitrato nitrosilo rutenio disuelto a un soporte de catalizador carbono (UU Carbon, Calgon, con tamaño de partícula restringido

a los que se retienen en una pantalla de malla 120 luego de pasar por una pantalla de malla 60) a una carga blanco de 2.5% de rutenio. Se agrega agua en exceso del volumen de poro y se evapora al vacío hasta que el catalizador está libre para fluir. Posteriormente se secó durante toda la noche el catalizador a 100°C en un horno al vacío.

Ejemplo 7 - Catalizador APR/de desoxigenación

Se prepara un catalizador APR y de desoxigenación combinado por disolución de ácido hexacloroplatínico y perrhénico en agua y posteriormente se adiciona la mezcla a un soporte de catalizador de zirconia monoclínico ((NorPro Saint-Gobain, código de producto SZ31164, con tamaños de partículas restringidas a los que se mantienen sobre una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) utilizando una técnica de humectación incipiente para dirigirse a una carga de platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% sobre un catalizador luego de la descomposición subsiguiente de los precursores metálicos. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 8 - Conversión de sacarosa en oxigenados

Los sistemas catalizadores mencionados en los ejemplos 6 y 7 se estudiaron para la conversión de sacarosa en un producto intermediario que contiene oxigenados utilizando un sistema reactor como el descrito en el Ejemplo 1. El estudio se realizó utilizando un reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 21.2 mm representado en el ejemplo 4, con un análisis completado como se describe en el ejemplo 5.

Se cargaron 31 gramos de catalizador de hidrogenación del ejemplo 6 y 76 gramos de catalizador APR del ejemplo 7 en el reactor, con el catalizador de hidrogenación sobre el catalizador APR, separado por una pantalla de acero inoxidable. Se combinó hidrógeno externo con la fuente antes de que la fuente ingrese al reactor. Los calentadores externos al reactor, representados en la figura 8 como 10a, 10b, 10c, 10d, se mantuvieron a las siguientes temperaturas de pared del reactor; 10a - 125°C, 10b - 200°C, 10c - 265°C, 10d - 265°C, lo que resulta en temperaturas de lecho reactor de aproximadamente ~110-150°C para la hidrogenación, y 150-265°C para el catalizador APR/de desoxigenación. Los rangos indican las temperaturas de la pared del reactor aproximadas en la entrada y salida de cada lecho reactor, respectivamente. Los resultados del experimento durante 39 horas de operación figuran en la tabla 1. La WHSV se basa en el peso del catalizador APR/de desoxigenación. Los monoxigenados totales incluyen los alcoholes, cetonas, tetrahidrofuranos y monoxigenados cíclicos. Los monoxigenados cíclicos incluyen compuestos en los cuales el anillo no incluye oxígeno, como por ejemplo la ciclopentanona y la ciclohexanona. La fracción de carbono de fuente incluida dentro de los componentes desconocidos en la fase acuosa se determinó como la diferencia del carbono contabilizado para componentes conocidos medidos y el carbono orgánico total.

Tabla 1

Conversión de sacarosa en oxigenados sobre un catalizador APR y de hidogenación

Horas en corriente		5	16	27	39
WHSV	Pfuente/ (pcat hr)	1.8	1.8	1.7	1.5
Hidrógeno agregado	molH2/ molfuente	3.4	3.4	3.6	4.0
Rendimiento de la fase orgánica	% carbono fuente	27	25	20	22
Distribución de la composición de salida del reactor					
Dióxido de carbono	% carbono fuente	19.4	21.2	18.1	17.7
Parafinas	% carbono fuente	14.1	13.5	9.2	10.8
Monoxigenados	% carbono fuente	31.5	30.6	27.5	30.8
Alcoholes	% carbono fuente	11.1	11.8	11.2	11.6
Cetonas	% carbono fuente	8.2	7.0	7.1	9.0
Tetrahidrofuranos	% carbono fuente	10.6	10.7	8.1	8.6
Monoxigenados cíclicos	% carbono fuente	1.6	1.1	1.1	1.5
Especies acuosas desconocidas	% carbono fuente	21.2	27.8	28.3	32.0

Ejemplo 9 - Catalizador APR/de desoxigenación

Se prepara el catalizador tal como se describe en el ejemplo 7, con la excepción de que el soporte de catalizador es zirconia tetragonal (NorPro Saint-Gobain, código de producto SZ61152) con tamaños de partícula restringidos a los que se retienen en una pantalla de malla de 60 luego de pasar por la pantalla de malla de 18.

Ejemplo 10 - Catalizador APR/de desoxigenación

Una disolución de ácido hexacloroplatínico y perrhénico en agua se adiciona a un soporte de catalizador de zirconia monoclínico ((NorPro Saint-Gobain, código de producto SZ31164, con tamaños de partículas restringidas a los que se mantienen sobre una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) utilizando una técnica de humectación incipiente para alcanzar a una carga de platino de 1.9% y una carga de renio de 1.8% sobre un catalizador luego de la descomposición subsiguiente de los precursores metálicos. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 11 - Catalizador APR/de desoxigenación

Se preparó el catalizador tal como se describe en el ejemplo 7 con la excepción de que el soporte fue carbono activado funcionalizado con peróxido de hidrógeno. Primero se preparó el soporte por adición de carbono activado (Calgon UU 60x120 malla carbono) lentamente a una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, se dejó la mezcla durante toda la noche. Se decantó la fase acuosa y se lavó tres veces el carbono con agua desgonzada, y posteriormente se secó al vacío a 100°C. Posteriormente se adicionó una solución de

ácido hexacloroplatínico y ácido perrhénico en agua al soporte utilizando la técnica de humedad incipiente para alcanzar un carga de platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% luego de la subsiguiente descomposición de los precursores metálicos. La preparación se secó durante toda la noche el catalizador a 100°C en un horno al vacío.

Ejemplo 12 - Conversión de sorbitol y glicerol

Los sistemas catalizadores del ejemplo 9, 10 y 11 se investigaron por su conversión de sorbitol o glicerol en producto intermedio que contiene oxigenados utilizando la configuración de reactor descrita en el ejemplo 1, con un análisis completo tal como se describe en el ejemplo 5. El estudio se realizó utilizando el reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 8.5 mm representado en el ejemplo 4. En todos los casos, la presión en el reactor se mantuvo a 625 psig. Las temperaturas de entrada y salida del reactor, representadas en la tabla 2, se controlaron con calentadores externos al reactor, como se muestra en la figura 8, como 10a, 10b, 10c, 10d. Los resultados de estos experimentos figuran en la tabla 2.

La tabla 2 representa el impacto de la composición de catalizador, la composición de fuente, y las condiciones de operación sobre el rendimiento de la conversión. La figura 12 representa la distribución del número de carbono en los monoxigenados producidos en el experimento D y en el experimento E. La diferencia primaria entre estos dos experimentos fue la temperatura de reacción. Para el experimento D, predominan los monoxigenados con tres o menos átomos de carbono mientras que para el experimento E, una fracción significativa de monoxigenados contiene cuatro o más átomos de carbono, lo que indica que las reacciones de condensación ocurrían dentro de la misma zona de reacción que la generación de hidrógeno y las

reacciones de desoxigenación. La WHSV se basa en el peso del catalizador APR/desoxigenación. El hidrógeno neto producido es el hidrógeno presente en la salida del reactor en forma de H_2, que no incluye el hidrógeno producido y consumido *in situ*. Los monoxigenados totales incluyen los alcoholes, cetonas, tetrahidrofuranos y monoxigenados cíclicos. Los monoxigenados cíclicos incluyen compuestos en los cuales el anillo no incluye oxígeno, como por ejemplo la ciclopentanona y la ciclohexanona. La fracción de carbono de fuente incluida dentro de los componentes desconocidos en la fase acuosa se determinó como la diferencia del carbono contabilizado para componentes conocidos medidos y el carbono orgánico total.

Tabla 2

Conversión de polioles en oxigenados en un catalizador APR/desoxigenación

Experimento		A	B	C	D	E
Fuente		Sorbitol 50%	Sorbitol 50%	Sorbitol 65%	Glicerol 50%	Glicerol 50%
Composición de catalizador	N° de ejemplo	11	9	10	10	10
WHSV	Pfuente/pcatalizador hr	2.1	1.8	1.7	1.5	1.5
Temp entrada de catalizador	°C	241	240	240	260	310
Temperatura de salida de catalizador	°C	240	241	321	260	250
Hidrógeno neto producido	moH2/molfuente	0.6	0.9	0.7	1.2	0.7
Rendimiento de fase orgánica	% de carbono fuente	17	24	38	0	38

	Distribución de la composición de salida del reactor					
Dióxido de carbono	% de carbono fuente	32.4	34.0	23.5	31.3	16.
Parafinas	% de carbono fuente	37.4	25.3	7.8	6.6	7.4
Monoxigenados totales	% de carbono fuente	33.9	32.9	40.	15.9	41.0
Alcoholes	% de carbono fuente	6.3	8.5	2.6	10.6	1.6
Cetonas	% de carbono fuente	23.5	16.9	15.2	5.2	24.1
Tetrahidrofuranos	% de carbono fuente	4.1	7.2	10.7	0.1	2.7
Monoxigenados cíclicos	% de carbono fuente	0.0	0.4	11.6	0.0	9.7
Especies acuosas desconocidas	% de carbono fuente	1.2	7.8	15.8	30.4	10.7

Condensación de oxigenados utilizando catalizadores básicos

Ejemplo 13

Se prepare un soporte de catalizador de aluminato de zinc por mezcla de polvo de óxido de zinc y polvo de alúmina (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) para alcanzar un cociente de 1.0 moles de ZnO y 1 mol de Al_2O_3. Posteriormente, se adicionó ácido nítrico diluido a un nivel de 1% en peso de HNO_3 con alúmina. La consistencia de la masa de la mezcla se ajustó con la adición de agua para formar una masa operable, que posteriormente se extruye con un dispositivo de extrusión de escala de laboratorio. Se secaron los extrudados durante toda la noche al vacío a 100°C, posteriormente se secaron a 200°C durante una hora bajo aire circulante, y posteriormente se calcinaron a 750°C durante 4 horas bajo aire circulante. El material resultante se molió y tamizó. El material se mantuvo sobre una pantalla de malla 60 luego de recuperar lo pasado por una pantalla de malla 18.

Ejemplo 14

Se adicionó ácido hexacloroplatínico al material calcinado del Ejemplo 13 utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino de 1.0 %p. Se secó el catalizador durante toda la noche al vacío a 100°C y se calcinó a 400°C bajo aire circulante.

Ejemplo 15

Se adicionó nitrato de paladio al material calcinado del Ejemplo 13 utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino de 0.5 %p. Se secó el catalizador durante toda la noche al vacío a 100°C y se calcinó a 400°C bajo aire circulante.

Ejemplo 16

Se preparó un catalizador aluminato de zinc de cobre por mezcla de óxido de zinc, óxido de cobre (I) y polvo de alúmina (Dispal 18N4-80) en busca de un cociente de 0.11 moles de CuO y 0.9 moles de ZnO con un mol de Al_2O_3. Posteriormente, se adicionó ácido nítrico diluido a un nivel de 1% en peso de HNO_3 con alúmina. La consistencia de la masa de la mezcla se ajustó con la adición de agua para formar una masa operable, que posteriormente se extruye con un dispositivo de extrusión de escala de laboratorio. Se secaron los extrudados durante toda la noche al vacío a 100°C, posteriormente se secaron a 200°C durante una hora bajo aire circulante, y posteriormente se calcinaron a 750°C durante 4 horas bajo aire circulante. El material resultante se molió y tamizó. El material se mantuvo sobre una pantalla de malla 60 luego de recuperar lo pasado por una pantalla de malla 18.

Ejemplo 17

Se preparó un catalizador de alúmina sílice modificado con cesio por adición de carbonato de cesio disuelto en agua con un soporte de catalizador sílice alúmina de Siralox (Sasol North America, Houston, Texas). La carga buscada de cesio fue de 25%p en base al peso final de catalizador. Se secó el material durante 24 horas bajo vacío a 100°C y se calcinó a 500°C durante 6 horas bajo aire circulante. Luego de calcinar, se adicionó platino utilizando una técnica de humedad incipiente para lograr una carga de platino final de 1%p. Luego de la impregnación, se secó el catalizador y posteriormente se calcinó a 500°C durante 6 horas bajo aire circulante.

Ejemplo 18

Se preparó sílice modificada con cerio por adición de solución de nitrato de cerio a un gel de sílice (Davisil grade 636, WR Grace Company) para una carga final de 25 p% CeO_2. Posteriormente se secó el material resultante a 120°C durante seis horas y luego se calcinó a 550°C durante seis horas bajo aire circulante. Se

adicionó nitrato de paladio al material calcinado utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino de 0.5 %p. Se secó el material durante 24 horas a 120°C y se calcinó a 500°C durante 6 horas bajo aire circulante.

Ejemplo 19

Se investigó la condensación de la fase vapor de diversos oxigenados de los sistemas catalizadores mencionados en los ejemplos 14 a 18. Los estudios se realizaron utilizando reactores de tubos de acero inoxidable de tamaño de diámetro interno de 8.5 mm y 21.2 mm tal como se describió en el ejemplo 4 y en los sistemas de reactor descritos en las figuras 8 y 10. Se cargaron entre 15 y 18 ml de catalizador en un reactor más pequeño, se cargaron entre 50 y 70 ml de catalizador en el reactor más grande. En todos los casos, el catalizador se redujo a 400°C bajo hidrógeno circulante antes de utilizarse.

La fase líquida orgánica se recogió y analizó tal como se describe en el ejemplo 5. La tabla 3 muestra el rendimiento y composición del producto orgánico como función de las condiciones de operación, la composición de fuente, y el componente metálico adicionado para los catalizadores descritos en los ejemplos 14 a 18 anteriores. Más de 100% de los rendimientos de fase orgánica reportados derivan de la incertidumbre experimental en la medida de las tasas o composición de la circulación de la corriente del proceso. Los componentes no condensados son aquellos componentes que no requieren que nuevos enlaces carbono carbono se produzcan a partir de una fuente dada. Para simplificar, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no condensados. Los productos de condensación total son los compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, lo cual requiere que se formen nuevos enlaces de carbono carbono a partir de las fuentes dadas.

Los experimentos F y G demuestran que la selectividad del producto puede verse afectada por la

selección de la función de hidrogenación, por ejemplo, Pt o Pd. Se producen más parafinas con el catalizador que contiene 1% de platino en comparación con el catalizador que contiene 0.5% paladio. Este último favoreció la producción de monoxigenados, principalmente cetonas. Los experimentos H e I refuerzan este concepto. El experimento H demuestra que los componentes monoxigenados condensados pueden obtenerse a mayores niveles con alcohol isopropilo como fuente, que representan >97% del producto orgánico y que contienen >90% del carbono global en la salida del reactor. Al aumentar la temperatura de reacción y utilizar cobre para conducir las reacciones de hidrogenación, la selectividad puede cambiarse, para obtener una concentración significativa de olefinas (Experimento I). Los experimentos J, K y L demuestran que puede utilizarse un número de otros catalizadores heterogéneos para promover la condensación de oxigenados seguido de la hidrogenación de los productos de condensación inicial. Los experimentos K y L demuestran que a medida que la temperatura disminuye de 300°C a 250°C, la tasa de condensación cae de manera tal que la conversión de los productos condensados cae de 81%p a 18%p en la fase orgánica resultante.

Tabla 3 Condensación de oxigenados sobre un catalizador básico en fase vapor

Catalizador		1% Pt/ZnO/Al_2O_3	0.5% Pd/ZnO/Al_2O_3	0.5% Pd/ZnO/Al_2O_3	CuO/ZnO/Al_2O_3	1% Pt/Cs alúmina de sílice impregnado con Siralox	0.5% Pd/sílice modificado con Ce	0.5% Pd/sílice modificado con Ce
Experimento		F	G	H	I	J	K	L
Fuente		Fuente A	Fuente A	Fuente B	Fuente B	Fuente A	Fuente B	Fuente B
WHSV	Pfuente/($p_{cat\ hr}$)	1	1.5	1.5	2	1.1	1.9	1.9
Hidrógeno agregado	$molH_2/mol_{fuente}$	1	1	0	0	1	0	0
Temperatura	°C	375	375	300	375	325	300	250

136

Presión	Psig	600	600	600	625	600	600	600
Producción de la fase orgánica	% de carbono fuente	75	99	95	55	107	74	98
Distribución de la composición de la fase orgánica								
Hidrocarburos C5	%p	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
Oxigenados C5	%p	6.2	20.9	1.9	14.6	75.8	18.5	81.8
Compontentes no condensados totales	%p	15.8	28.2	1.9	16.9	77.4	18.5	81.8
Parafinas C6+	%p	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
Olefinas C6+	%p	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
Otros hidrocarbu	%p	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0

ros C6+								
Monoxigenados C6+	%p	30.2	51.8	97.3	64.5	22.6	61.0	18.0
Productos de condensación totales	%p	84.2	70.7	97.6	82.5	22.6	81.1	18.2

Condensación de oxigenados utilizando catalizadores de ácido base

Ejemplo 20

Se preparó un catalizador hidrotalcita a partir de un soporte hidrotalcita disponible comercialmente (ESM-350, catalizadores ASM, Baton Rouge, LA) por molido del material y pasaje por pantallas graduadas para lograr alcanzar tamaños de partículas de maya mayor a 60 y menor que 18. Posteriormente se calcinó el material en un reactor de tubo de cuarzo a 450°C durante 6 horas bajo nitrógeno circulante.

Ejemplo 21

Se adicionó platino a la hidrotalcita calcinada del Ejemplo 20 utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino final de 1 %p. El precursor de platino contiene ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6. Se secó el material impregnado durante toda la noche al vacío a 100°C y subsiguientemente se calcinó a 400°C durante dos horas bajo aire circulante.

Ejemplo 22

Se adicionó platino y estaño al catalizador hidrotalcita del Ejemplo 20 utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de final de 1 %p de Pt y 0.2%p de Sn. El precursor que contiene platino es el ácido hexacloroplatínico, H_2PtC_{16} mientras que el estaño deriva del cloruro de estaño, $SnCl_2*2H_20$. Se secó el material impregnado durante toda la noche al vacío a 100°C y subsiguientemente se calcinó a 450°C durante 8 horas bajo nitrógeno circulante.

Ejemplo 23

Se preparó un catalizador de óxido de magnesio al 5% sobre zirconia granular utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para logar una carga final de 5%p de Mg. Se adicionó magnesio como nitrato de magnesio y se secó durante toda la noche al vacío a 100°C y posteriormente se calcinó a 450°C durante 8 horas bajo aire circulante. Se adicionó nitrato de paladio acuoso al material calcinado utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino de 0.5 %p. Se secó en una segunda oportunidad el catalizador y se calcinó a 400°C durante seis horas bajo aire circulante.

Ejemplo 24

Se preparó un soporte de catalizador de aluminato de zinc por mezcla de polvo de óxido de zinc y polvo de alúmina (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) para alcanzar un cociente de 0.85 moles de ZnO y 1 mol de Al_2O_3. Posteriormente, se adicionó ácido nítrico diluido a un nivel de 1% en peso de HNO_3 con los sólidos totales. La consistencia de la masa de la mezcla se ajustó con la adición de agua para formar una masa operable, que posteriormente se extruye con un dispositivo de extrusión de escala de laboratorio. Se secó el material extrudado durante toda la noche al vacío a 100°C y subsiguientemente se calcinó a 750°C durante 8 horas bajo aire circulante. Posteriormente se llevó al tamaño 18 por la malla 60. Se adicionó nitrato de paladio acuoso al material calcinado utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino de 0.5 %p. Se secó en una segunda oportunidad el catalizador y se calcinó a 400°C durante seis horas bajo aire circulante.

Ejemplo 25

Se llevaron a cabo reacciones de condensación de la fase vapor de diversos oxigenados con los sistemas catalizadores mencionados en los ejemplos 21 a 24. Los estudios se realizaron utilizando reactores de tubos de acero inoxidable de tamaño de diámetro interno de 8.5 mm y 21.2 mm, tal como se describió en el ejemplo 4 y en los sistemas de reactor descritos en las figuras 1 y 3. Se cargaron entre 15 y 18 ml de catalizador en un reactor más pequeño, se cargaron entre 50 y 70 ml de catalizador en el reactor más grande. En todos los casos, el catalizador se redujo a 400°C bajo hidrógeno circulante antes de utilizarse.

La fase líquida orgánica se recogió y analizó tal como se describe en el ejemplo 5. La tabla 4 muestra el rendimiento y composición del producto orgánico como función de las condiciones de operación, la composición de fuente, y el componente metálico adicionado para los catalizadores descritos en los ejemplos 21 a 22 anteriores. Los datos de los experimentos demuestran que puede formarse principalmente un producto hidrocarburo a partir de acetona y alcohol isopropilo en ausencia de un componente de hidrogenación de metal adicionado. En el experimento M, el producto de la fase orgánica contiene principalmente nueve ciclohexenos sustituidos con metilo de carbono, categorizados como otros hidrocarburos C6+ en la tabla 4. La adición de platino (experimento N) a este catalizador favoreció la formación de productos monoxigenados, principalmente cetonas y alcoholes, y la formación de algunas parafinas como resultado de la desoxigenación de las cetonas y los alcoholes. Posteriormente se cambió la selectividad para favorecer los monoxigenados condensados por la atenuación del platino con estaño y la operación a presiones más elevadas (experimento O). Los experimentos P, Q, R y S describen el impacto de la

temperatura de reacción para la condensación de una fuente de mezcla que contiene pentanol y pentanona. Como la temperatura de reacción se elevó de 300°C a 375°C, el cambio gradual en la composición del producto se volvió evidente, la selectividad de los monoxigenados condensados disminuyó y la selectividad hacia las parafinas condensadas aumentó a medida que aumentó la temperatura.

La tabla 5 muestra el impacto de los componentes de la fuente y de la temperatura de la reacción sobre la producción y composición del producto orgánico para los catalizadores de los ejemplos 23 y 24. Los experimentos T y U comparan la condensación de la 2-pentanona y el 2-metilterahidrofurano. Generalmente, la condensación de la 2-pentanona es más rápida que la del 2-metiltetrahidrofurano. Sin embargo, aproximadamente 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 utiliza una fuente de alcohol isopropilo puro. A 300°C (experimento V), predominan los productos de condensación monoxigenados, mientras que a 400°C (experimento W) una porción significativa de los productos incluyen hidrocarburos. En comparación con los otros experimentos listados en las tablas 4 y 5, el experimento W es notable porque el producto orgánico contenía un nivel más alto de olefinas. La adición de ácido valérico a la fuente (experimento X) suprimió las tasas de condensación globales y alteró la selectividad de las parafinas hacia otros hidrocarburos, principalmente, compuestos arilo sustituidos.

Más de 100% de los rendimientos de fase orgánica reportados derivan de la incertidumbre experimental en la medida de las tasas o composición de la circulación de la corriente del proceso. Los componentes no condensados son aquellos componentes que no requieren

que nuevos enlaces carbono carbono se produzcan a partir de una fuente dada. Para simplificar, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no condensados. Los productos de condensación total son los compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, lo cual requiere que se formen nuevos enlaces de carbono carbono a partir de las fuentes dadas.

Tabla 4 Condensación de oxigenados sobre catalizadores hidrotalcita de fase vapor

Función metálica		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	I	J	K
Fuente		Fuente C	Fuente C	Fuente C	Fuente A	Fuente B	Fuente A	Fuente B
WHSV	Pfuente/($p_{cat\ hr}$)	1.0	0.9	0.7	0.7	2	1.1	1.9
Hidrógeno agregado	$molH_2/mol_{fuente}$	0.5	0	0	1	0	1	0
Temperatura	°C	350	350	350	300	375	325	300
Presión	Psig	100	100	600	600	625	600	600
Producción de la fase orgánica	% de carbono fuente	61	95	91	108	55	107	74

Distribución de la composición de la fase orgánica								
Hidrocarburos C5	%p	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4	20.0
Oxigenados C5	%p	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7	8.8
Componentes no condensados totales	%p	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1	28.8
Parafinas C6+	%p	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6	53.0
Olefinas C6+	%p	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Otros hidrocarburos C6+	%p	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Monoxigenados C6+	%p	5.7	54.3	80.4	51.4	64.5	22.6	61.0
Productos de condensación totales	%p	83.5	68.6	89.0	53.6	82.5	22.6	81.1

Fuente A - 49.5% de 2-pentanona, 50.5% de 2-pentanol

Fuente C - 50% de alcohol isopropilo, 50% de acetona

Tabla 5

Condensación de la fase vapor de los oxigenados sobre catalizadores de aluminato de zinc y zirconia impregnados con magnesio

Catalizador		0.5% Pd/5% de Zirconia con Mg	0.5% Pd/5% de Zirconia con Mg	0.5% Pd/Aluminato de Zinc (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd/Aluminato de Zinc (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd/Aluminato de Zinc (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)
Experimento		**T**	**U**	**V**	**W**	**X**
Fuente		Fuente D	Fuente E	Fuente B	Fuente B	Fuente F
WHSV	$Pfuente/(p_{cat\ hr})$	2	2	1	1	1
Hidrógeno agregado	$molH_2/mol_{fuente}$	1	1	0	0	0
Temperatura	°C	400	400	300	400	400
Presión	Psig	600	625	600	600	625
Producción de la fase orgánica	% de carbono fuente	85	76	104	58	53

Distribución de la composición de la fase orgánica						
Hidrocarburos C5	%p	7.4	4.0	0.4	2.8	2.0
Oxigenados C5	%p	21.4	66.5	5.2	6.9	17.3
Componentes no condensados totales	%p	28.8	70.6	5.6	9.7	19.3
Parafinas C6+	%p	22.1	10.9	3.4	17.1	5.6
Olefinas C6+	%p	0.0	2.8	0.0	23.8	13.6
Otros hidrocarburos C6+	%p	1.3	0.3	0.0	8.1	19.8
Monoxigenados C6+	%p	46.5	14.7	90.8	41.2	38.6
Productos de condensación totales	%p	69.9	28.8	94.2	90.1	77.7

Fuente B - 100% de alcohol isopropilo

Fuente D - 100% de 2-pentanona

Fuente E - 100% de 2-metiltetrahidrofurano

Fuente F - 90% de alcohol isopropilo, 10% de ácido valérico

142

Condensación base de oxigenados seguido de desoxigenación

Ejemplo 26

Se preparó un soporte de catalizador de aluminato de zinc de manera similar al ejemplo 13, con la excepción de que la concentración de óxido de zinc se redujo para alcanzar un cociente de 0.85 moles de ZnO a 1 mol de Al_2O_3.

Ejemplo 27

Se adicionó ácido hexacloroplatínico al material calcinado del Ejemplo 26 utilizando una técnica de impregnación de humedad incipiente para lograr una carga de platino de 1.0 %p. Se secó el catalizador durante toda la noche al vacío a 100°C y se calcinó a 400°C bajo aire circulante.

Ejemplo 28

Se investigó la condensación de la fase vapor de diversos oxigenados y subsiguiente conversión a hidrocarburos para cada uno de los sistemas catalizadores mencionados en los ejemplos 27 y 15. Se realizaron los estudios utilizando reactores de tubo de acero inoxidable de tamaño de diámetro de 21.2 mm tal como se describe en el ejemplo 4, y los sistemas reactores como se describieron en los ejemplos 2 y 3. Se cargaron aproximadamente 100 ml de cada catalizador en dos reactores separados. Se dispone de dos reactores de manera que el efluente del primer reactor circule hacia el 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 bajo hidrógeno circulante antes de su utilización. En todos los casos, se combinó el hidrógeno con la fuente antes de ingresar al reactor.

Se separaron y analizaron los productos tal como se describió en el ejemplo 5. La tabla 6 muestra los rendimientos y la composición del producto orgánico

obtenidos de reacciones consecutivas. Los componentes no condensados son aquellos componentes que no requieren que nuevos enlaces carbono carbono se produzcan a partir de una fuente dada. Para simplificar, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no condensados. Los productos de condensación total son los compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, lo cual requiere que se formen nuevos enlaces de carbono carbono a partir de las fuentes dadas.

149

Los experimentos AA, BB, CC y DD demuestran que pueden emplearse diversos oxigenados en las reacciones de condensación y desoxigenación consecutivas para dar lugar al producto que contiene principalmente alcanos C6+. Los productos contienen una función más grande de alcanos y niveles bajos de compuestos oxigenados comparados con los resultados representados en la tabla 3. Esto demuestra que el uso de catalizadores con diferentes funcionalidades (a saber, un catalizador de hidrogenación + básico en un primer reactor seguido por un catalizador
de hidrogenación +Ácido + básico en el segundo reactor) puede ser más efectivo para producir hidrocarburos a partir de compuestos oxigenados que utilizan un catalizador que contiene únicamente funcionalidades básicas y de hidrogenación. En el experimento EE, el producto orgánico producido en los experimentos AA a DD ser reciclaron con el sistema de reacción. Luego del tratamiento, el producto final contenía principalmente alcanos únicamente con trazas de componentes que contienen oxígeno. Los hidrocarburos producidos de esta manera tendrían valor para utilizar como combustibles líquidos tales como la gasolina, diesel, y combustible para aviones.

Tabla 6

Condensación y desoxigenación de oxigenados en fase vapor

Experimento		**AA**	**BB**	**CC**	**DD**	**EE**
Fuente		Fuente B	Fuente G	Fuente D	Fuente H	Fuente I
WHSV	Pfuente/($p_{cat\ hr}$)	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
Hidrógeno agregado	$molH_2/mol_{fuente}$	1.5	1.7	2	2	>2
Temperatura del reactor 1	°C	300	300	300	300	325
Presión	Psig	625	625	625	625	625
Producción de la fase orgánica	% de carbono fuente	81	76	80	93	87
Distribución de la composición de la fase orgánica						
Hidrocarburos C5	% de carbono de la fuente	8	11	15	33	15
Oxigenados C5	% de carbono de la fuente	3	2	2	4	0
Componentes no condensados totales	% de carbono de la fuente	11	13	18	37	15
Alquenos C6+	% de carbono de	71	71	65	56	74

	la fuente					
Alquenos C6+	% de carbono de la fuente	0	0	0	0	0
Otros hidrocarburos C6+	% de carbono de la fuente	0	0	0	0	0
Monoxigenados C6+	% de carbono de la fuente	6	5	3	2	0
Productos de condensación totales	% de carbono de la fuente	77	76	68	58	74

Fuente B - 100% de alcohol isopropilo

Fuente D - 100% de 2-pentanona

Fuente G - 50% de alcohol isopropilo, 50% de 2-pentanona

Fuente H - 50% de acetona, 50% de 2-pentanona

Fuente I - Fase orgánica de AA-DD

Fraccionamiento del producto

Ejemplo 29

Se recogió el material del experimento EE del ejemplo 28, y se sometió a una etapa de destilación. Se hizo la destilación a presión atmosférica utilizando un dispositivo de destilación de lote de laboratorio de una sola etapa simple. Se adicionaron 2.950 litros de producto líquido al matraz de fondo redondeado calentado que actúa como revaporizador al inicio del experimento. El producto de tope se condensó y segregó en sendas muestras en base a la temperatura de la fase vapor en equilibrio con el líquido vaporizante, con un análisis de las fracciones completadas tal como se describen en el ejemplo 5. La distribución del número de carbonos de las fracciones de producto se muestra en la tabla 7. Todas las fracciones contenían principalmente alcanos.

Las fracciones recuperadas con un punto de ebullición inferior a 150°C contienen alcanos principalmente en el rango C5-10 y sería adecuado como componente para mezcla de gasolina. Los materiales de mayor rango de punto de ebullición podrían ser potencialmente útiles para incorporar a los combustibles, queroseno y diesel destilados.

Ejemplo 30

El producto destilado que entra en ebullición en el rango de 150°C a 250°C se analizó por su idoneidad como combustible para aviones por un servicio de examinación comercial (Intertek Testing Services, Illinois), de acuerdo con el método de examinación D1655 ASTM. La muestra pasó todas las especificaciones requeridas con la excepción de las especificidades del punto de inflamación y densidad. Es probable que la

especificación del punto de inflamación podría cumplirse si se adopta una destilación de producto mejorada, mientras que la densidad baja puede atribuirse a los niveles elevados de alcanos en la muestra.

153

Tabla 7

Resultados de la destilación del producto del ejemplo 30

Rango de ebullición	°C	Material de partida	Menos de 100	100 a 150	150 a 250	Mayor a 250
Volumen recuperado	ml	2950	750	750	1300	180
Alcanos totales	%p	99.8	100.0	100.0	99.4	91.4
Número de carbonos	Distribución por número de carbono de las especies					
C_{4-}	%p	0.2	0.4			
C_{5-9}	%p	52.6	96.0	78.1	13.7	
C_{10-14}	%p	41.3	3.6	21.9	78.3	29.9
C_{15+}	%p	5.7			7.4	61.5

Producción de compuestos C5+ a partir de glicerol utilizando un único sistema catalítico

155

Ejemplo 31

Se preparó un sistema catalítico bimetálico que contiene platino y renio (5%p de platino con un cociente molar de Pt:Re de 1:2.5) con soporte de carbono activado (Calgon UU con malla de carbono de 60x120) utilizando técnicas de humedad incipiente. Se agregó lentamente el carbono activado a una solución de peróxido de hidrógeno 30%. Luego de completar la adición del carbono, la mezcla permanece en reposo toda la noche. Se decantó la fase acuosa y se lavó el carbono tres veces con agua desionizada, y posteriormente se secó bajo vació a 100°C. La solución acuosa, con un volumen igual al volumen de humedad incipiente para el carbono que se impregnara, 10.4 mL, y la solución de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar, 39.85% Pt) y ácido perrhémico (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) se aplicó por goteo, mientras se agitaba, al carbono con función peróxido de hidrógeno. El carbono húmedo se secó a 100°C al vacío.

Ejemplo 32

Se cargaron 104.4 gramos de catalizador 1:2.5 Pt/Re en un tubo reactor de 63.5 cm de largo tal como se describió en el ejemplo 4 y en el ejemplo 1, con la excepción de que el perfil de temperatura se controló por intercambio de calor con una corriente de aire caliente proporcionada por un soplador y calentador tal como se ilustra en la figura 7. El catalizador se reduce con hidrógeno circulante a 350°C durante dos horas antes de que se introduzca la fuente líquida al lecho de catalizador. Se vierte glicerol al 50%p (Grado USP de Colgate Palmolive) que contiene aproximadamente 20 ppm de sulfato en solución de agua corriente abajo a lo largo del

reactor luego de que se precalentó a 182°C a una velocidad espacial por hora de 0.97 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Se vertió el aire caliente corriente arriba por el espacio anular a 409°C. El perfil de temperatura axial dentro del centro del lecho de catalizador se midió utilizando una termocupla de deslizamiento como se representa en el ejemplo 4, y se representa en la figura 13. La presión del separador se mantiene a 600 psig. El efluente del reactor se enfrió con un condensador enfriado con agua y se separó en un separador de tres fases. Los productos de la fase gaseosa se analizaron con una cromatografía de gas que permitió el análisis de hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano y hexano. Se recogió y pesó la fase orgánica la cual se envió al Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) para el análisis de la gasolina. La fase acuosa se recogió y pesó, y posteriormente se analizó utilizando tanto GCMS como GC-FID. En este sistema, hubo una conversión completa del glicerol. La siguiente tabla 8 muestra el rendimiento del hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos de producto que contienen carbono.

Tabla 8

Productos	
Moles de H2/mol de fuente de glicerol	1.03
	% de carbono/carbono en la fuente
CO_2	31.79
Metano	7.35
Etano	7.28
Propano	5.25
Butano	0.56
Pentano	1.40
Hexano	2.05
C7-C13 normal	0.87
C4-C13 Iso	2.87
C6-C12 aromáticos	3.87
naftaleno/naftenos C8-C11	1.89
Olefinas C5-C10	5.67
Compuestos oxigenados C4-C6 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 isopropilo en la fase acuosa	1.28
C4/C5/C6 en la fase acuosa	2.20

Rendimientos de conversión de glicerol del ejemplo 32

Producción de compuestos C5+ a partir de alcoholes azucarados Ejemplo 33

Se llevaron a cabo los experimentos con soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados (por ejemplo, 50%p de mezcla de glicerol/agua) que se introducen en el sistema reactor del ejemplo 1. Posteriormente se modificó la fuente por adición de K_2SO_4 a diferentes concentraciones (1, 20, o 50 ppm).

Ejemplo 34

Se cargaron un total de 10.61 gramos de catalizador 1:2.5 Pt/Re en un tubo reactor de acero inoxidable de 8.5 mm descrito en el ejemplo 4. El catalizador se redujo con el hidrógeno circulante a 350°C durante dos horas antes de introducir la fuente de líquido al lecho de catalizador. La solución de glicerol de 50%p que contiene aproximadamente 1 ppm de sulfato en solución acuosa se vertió corriente abajo en el reactor a una WHSV de 1.24 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Se realizaron otros estudios con 20 ppm y 50 ppm de sulfato adicionado como K_2SO_4. Se controlaron los calentadores de bloque a 260°C y se mantuvo la presión del separador a 600 psig.

Se recogió la fase orgánica y posteriormente se separó, pesó, y analizó con un GC-MS tal como se describió en el Ejemplo 5. La Tabla 9 a continuación muestra la producción de hidrógeno así como la producción de compuestos de producto que contiene carbono con diferentes concentraciones de sulfato adicionado al sistema. En este sistema, hubo una conversión completa del glicerol. La tabla te muestra que la fase orgánica líquida se generó con adición de sulfato mayor a 20 ppm.

Tabla 9

Producción de productos que contienen hidrógeno y carbono del ejemplo 34

Sulfato de carga de K_2SO_4	1	20	50
Temperatura del bloque 1 (°C) (figura 8, 10 a)	260	260	260
Temperatura del bloque 2 (°C) (figura 8, 10 b)	260	260	260
Temperatura del bloque 3 (°C) (figura 8, 10 c)	260	260	260
Temperatura del bloque 4 (°C) (figura 8, 10 d)	260	260	260
Hidrógeno producido/mol de fuente de glicerol	1.67	1.26	0.72
	%carbono/carbono en la fuente		
CO_2	48.9%	44.4%	27.4%
CH_4	14.5%	12.7%	6.1%
C_2H_6	18.9%	16.0%	6.0%
C_3H_8	9.4%	7.4%	4.8%
C_4H_{10}	0.6%	0.7%	0.2%
C_5H_{12}	1.0%	1.0%	0.3%
C_6H_{14}	1.1%	0.7%	0.1%
Carbonos C_6^+ en fase orgánica	0.0%	0.4%	5.4%
C_2-C_6 oxigenados en	0.0%	1.7%	7.9%

fase orgánica			
C_2-C_6 oxigenados en fase acuosa	6.9%	13.3%	42.6%

Ejemplo 35

Se cargaron un total de 10.61 gramos de catalizador 1:2.5 Pt/Re en un tubo reactor de acero inoxidable de 8.5 mm descrito en el ejemplo 4 y el sistema reactor descrito en el ejemplo 1. El catalizador se redujo con el hidrógeno circulante a 350°C durante dos horas antes de introducir la fuente de líquido al lecho de catalizador. La solución de glicerol de 50%p que contiene aproximadamente 1 ppm o 20 ppm de sulfato en agua se vertió corriente abajo en el reactor a una WHSV de 1.24 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Los calentadores de bloque se controlaron para que los primeros 10.1 cm del reactor se mantuvieran a 260°C, los segundos 10.1 cm del reactor aproximadamente a 306°C, los próximos 10.1 cm del reactor a aproximadamente 355°C, y los últimos 10.1 cm del reactor a 400°C. La presión del separador se mantuvo a 600 psig.

El efluente del reactor se enfrió con un condensador de agua refrigerado, se separó en un separador de tres fases, y posteriormente se analizó tal como se describe en el ejemplo 5. En este sistema, hay una conversión completa de glicerol. La siguiente tabla 10 muestra el rendimiento del hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos de producto que contienen carbono.

Tabla 10

Producción de productos que contienen hidrógeno y carbono del ejemplo 35

Sulfato de carga de K_2SO_4	1	20
Temperatura del bloque 1 (°C)	260	260
Temperatura del bloque 2 (°C)	307	305
Temperatura del bloque 3 (°C)	354	356
Temperatura del bloque 4 (°C)	400	400
Hidrógeno producido/mol de fuente de glicerol	1.01	0.83
% de carbono/carbono en la fuente		
CO_2	42.8%	41.7%
CH_4	15.7%	16.a%
C_2H_6	15.8%	11.9%
C_3H_8	19.9%	18.2%
C_4H_{10}	1.8%	3.0%
C_5H_{12}	2.3%	3.4%
C_6H_{14}	1.0%	1.7%
Carbonos C_6^+ en fase orgánica	0.0%	1.1%
C_2-C_6 oxigenados en fase orgánica	0.0%	0.7%
C_2-C_6 oxigenados en fase acuosa	0.2%	0.1%

Ejemplo 36

Se preparó un sistema catalítico bimetálico que contiene platino y renio (5%p de platino con un cociente molar de Pt:Re de 1:5) con soporte de carbono activado (Calgon UU con malla de carbono de 60x120) utilizando una técnica de humedad incipiente. Se agregó lentamente el carbono activado a una solución de peróxido de hidrógeno 30%. Luego de completar la adición del carbono, la mezcla permanece en reposo toda la noche. Se decantó la fase acuosa y se lavó el carbono tres veces con agua desionizada, y posteriormente se secó bajo vacío a 100°C. La solución acuosa, con un volumen igual al volumen de humedad incipiente para el carbono que se impregnara y la solución de

hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar, 39.85% Pt) y ácido perrhémico (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) se aplicó por goteo, mientras se agitaba, al carbono con función peróxido de hidrógeno. Posteriormente se secó el carbono húmedo a 100°C al vacío.

Ejemplo 37

Se cargaron un total de 11,97 gramos del catalizador 1:5 Pt/Re descrito en el ejemplo 36 en un tubo reactor de acero inoxidable de 8.5 mm descrito en el ejemplo 4 y el sistema reactor descrito en el ejemplo 1. El catalizador se redujo con el hidrógeno circulante a 350°C durante dos horas antes de introducir la fuente de líquido al lecho de catalizador. La solución de glicerol de 57,2%p que contiene aproximadamente 0 ppm de sulfato en solución acuosa se vertió corriente abajo en el reactor a una WHSV de 1,20 gramos de sorbitol por gramo de catalizador por hora. Los calentadores de bloque se controlaron para que los primeros 10.1 cm del reactor se mantuvieran a 260°C, los segundos 10.1 cm del reactor aproximadamente a 260°C, los próximos 10.1 cm del reactor a aproximadamente 360°C, y los últimos 10.1 cm del reactor a 410°C. La presión del separador se mantuvo a 600 psig. El efluente del reactor se enfrió con un condensador enfriado con agua y se separó en un separador de tres fases. Se analizaron las fracciones de producto según se describió en el ejemplo 5. Además, se recogió la fase orgánica, se separó y peso, y se envió una muestra al instituto de investigación Southwest Research Institute (San Antonia, Texas) para el análisis de la gasolina. En este sistema, hubo una conversión completa del glicerol. La siguiente tabla 11 muestra el rendimiento del hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos de producto que contienen carbono.

Tabla 11

Producción de productos que contienen hidrógeno y carbono del ejemplo 37

Temperatura del bloque 1 (°C) (figura 8, 10 a)	260
Temperatura del bloque 2 (°C) (figura 8, 10 b)	260
Temperatura del bloque 3 (°C) (figura 8, 10 c)	260
Temperatura del bloque 4 (°C) (figura 8, 10 d)	410
Productos	
Hidrógeno producido/mol de fuente de sorbitol	1.36
%carbono/carbono en la fuente	
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
C_4-C_{13} isoparafina	0.99
C_6-C_{12} aromáticos	2.45
C_8-C_{11} naftaleno/nafteno	0.93
C_5-C_{10} olefinas	0.45
C_4-C_6 compuestos oxigenados en la fase orgánica	1.68
Oxigenados en la fase acuosa	3.83

Conversión de oxigenados en compuestos C5+ utilizando catalizadores ácidos

Ejemplo 38

Se preparó una solución acuosa de nitrato de lantanio de 1.0 molar y se adicionó a los extrudados de H-mordenita (BASF 712A-5-2641-1) para alcanzar el 3% en peso de La sobre el catalizador luego de la descomposición subsiguiente del precursor metálico. Se mezcló la solución de La brevemente con el catalizador, y posteriormente se sumergió a 80°C durante 6 horas. Posteriormente se eliminó el líquido en exceso y se escurrió el catalizador con agua desionizada. Posteriormente se secó el catalizador en un horno al vacío y se calcinó en aire a 55°C. Posteriormente, se molió y tamizó el catalizador para restringir el tamaño de las partículas exclusivamente a las que se mantuvieron en una pantalla de malla 60 luego de pasar por la pantalla de malla 18.

Ejemplo 39

Se adicionó agua desionizada a los extrudados de H-mordenita (BASF 712A-5-2641-1, con tamaños de partículas restringidos a las que se mantuvieron en una pantalla de malla 60 luego de pasar por la pantalla de malla 18) hasta que el agua sobrante cubriera el soporte. Posteriormente se adicionó una solución de nitrato de níquel 0.36 molar acuosa al soporte húmedo para alcanzar un 1% en peso de Ni luego de la descomposición del precursor metálico. Se mezcló el catalizador brevemente y quedó en inmersión durante 48 horas. Posteriormente se secó el catalizador en un horno al vacío y se calcinó en aire a 400°C.

Ejemplo 40

Se preparó una solución de cloruro de europio 1.0 molar acuosa y se adicionó a H-mordenita (BASF 712A-5-2641-1, con tamaños de partículas restringidos a las que se mantuvieron en una pantalla de malla 60 luego de pasar por la pantalla de malla 18) para alcanzar 3% p de EU sobre el catalizador luego de la subsiguiente descomposición de los precursores metálicos. Se mezcló la solución de Eu brevemente con el catalizador, y posteriormente se sumergió a 80°C durante 6 horas. Posteriormente se eliminó el líquido en exceso y se escurrió el catalizador con agua desionizada. Posteriormente se secó en un horno al vacío y se calcinó en aire a 550°C. Posteriormente, el catalizador se molió y tamizó para restringir el tamaño de las partículas exclusivamente a las que se mantuvieron en una pantalla de malla 60 luego de pasar por la pantalla de malla 18.

Ejemplo 41

Se molió y tamizó los extrudados de H-beta zeolita (extrudados de 1.6 mm de diámetro) para restringir el tamaño de las partículas exclusivamente a las que se mantuvieron en una pantalla de malla 60 luego de pasar por la pantalla de malla 18. Se adicionó una solución de nitrato de galio acuosa por humedad incipiente para alcanzar un porcentaje en peso de 1.2% de Ga sobre el catalizador luego de la descomposición del precursor metálico. Posteriormente se secó el catalizador en un horno al vacío y se calcinó en aire a 400°C.

Ejemplo 42

Se diluyó el ácido fosfórico con agua desionizada y se adicionó por humedad incipiente al soporte Davicat SiO_2/Al_2O_3 (Grace-Davis, con tamaños de partícula restringidos a los que se mantienen en una pantalla de

malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) para alcanzar un porcentaje en peso de fósforo sobre el catalizador de 5%. El catalizador se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 500°C.

Ejemplo 43

Se adicionó una solución de nitrato de níquel acuosa a una preparación de zeolita ZSM-5 unida a la alúmina (SiO_2:$Al2O_3$ 30:1, con tamaños de partícula restringidos a los que se mantienen en una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) utilizando una técnica de humedad incipiente para alcanzar una carga de níquel de hasta 1.0%p. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 44

Se adicionó una solución de nitrato de galio acuosa a una preparación de zeolita ZSM-5 unida a la alúmina (SiO_2:Al_2O_3 80:1, con tamaños de partícula restringidos a los que se mantienen en una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) utilizando una técnica de humedad incipiente para alcanzar una carga de galio de hasta 1,2%p. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 45

Se investigaron los sistemas catalizadores producidos utilizando los métodos de los ejemplos 38 y 44 en lo que respecta a la condensación de la fase

vapor de diversos oxigenados a temperaturas de 325°C a 375°C y presiones totales de entre 200 psig y 625 psig, con WHSVs en el rango de 1.9 a 42.8. En estas investigaciones, se utilizaron reactores de dos tamaños diferentes; se cargaron 15 y 18 ml de catalizador en un reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 8.5 mm o se cargaron entre 50 y 70 mil de catalizador en un reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 21.2 mm (ejemplo 4). El flujo del proceso de reacción fue el descrito en el ejemplo 1 o en el ejemplo 3, dependiendo de la fuente, con un análisis completado tal como se describió en el ejemplo 5.

Las condiciones de operación y los resultados de estos experimentos se presentan en la tabla 12. En los casos en los que las composiciones de las fuentes fueron inferiores a 100%, se completó la solución con agua. Tal como se presentan en estos resultados, hay una variedad de oxigenados, incluidos los alcoholes y las cetonas, ambos de 3 y 5 átomos de carbono, que son sustratos para la conversión a hidrocarburos C_5+ en un amplio rango de condiciones. Los zeolitas son particularmente útiles en estas conversiones, tal como se representa en los experimentos FF, GG, HH, II, JJ, LL, y MM. Los experimentos FF, GG, HH, II y JJ muestran que los principales productos de la conversión alcohólica en los zeolitas mordenita y beta son productos de condensación olefínica. El catalizador de alúmina de sílice impregnado con fósforo, del experimento KK, demostró un perfil de selectividad del producto similar. Por el contrario, los catalizadores a base de ZSM-5, experimentos LL y MM, produjeron fracciones significativas de compuestos aromáticos y parafínicos.

Tabla 12 Condensación de oxigenados en fase vapor sobre catalizadores ácidos

Catal		La/mord	Ni/mord	Eu/mord	Eu/mord	Ga/beta	5% de fósforo/sílice alúmina	Ni/30:1 SiO_2:Al_2O_3 ZSM-5	Ga/80:1 SiO_2:Al_2O_3 ZSM-5
Exp		FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
Fuente		Fuente J	Fuente K	Fuente L	Fuente K	Fuente K	Fuente M	Fuente K	Fuente N
WHSV	(Pf/ Pcat hr)	1.9	2.1	2.2	1.9	3.1	2.7	42.8	2.1
Temp del reactor	°C	325	350	325	375	375	375	375	375
Presión	psig	625	625	600	600	600	600	200	625

Distribución de la producción a la salida del reactor									
Alcanos C4	% de carbono de la fuente	2.9	0.7	3.9	3.6	1.2	1.6	9.6	7.0
Olefinas C4	% de carbono de la fuente	19.5	47.7	11.3	32.9	32.5	73.5	10.8	0.5
Hidr C4 tot	% de carbono de la fuente	22.3	48.4	15.3	36.5	33.7	75.1	20.5	7.5
Parafinas C_{5+}	% de carbono de la fuente	6.6	0.8	16.9	3.1	4.3	1.9	29.6	8.5

Olefinas C_{5+}	% de carbono de la fuente	56.2	46.9	43.1	56.6	52.0	18.4	21.7	0.1
Naftenos	% de carbono de la fuente	0.0	2.5	1.5	5.6	3.2	3.4	2.7	1.0

Fuente J - 50% de 2-pentanol

Fuente K - 50% de alcohol isopropilo

Fuente L - 59% de 2-pentanona

Fuente M - 90% de alcohol isopropilo

Fuente N - 89.6% de acetona

Producción de compuestos C5+ a partir de hidrocarburos oxigenados

Ejemplo 46

Se siguió una técnica de preparación de catalizador idéntica a la del ejemplo 44 con la excepción de que el cociente SiO_2:Al_2O_3 para el material ZSM-5 unido a la alúmina es 30:1.

Ejemplo 47

Se investigó el catalizador utilizando el método del ejemplo 46 para la condensación de la fase vapor de una mezcla de oxigenados a 375°C y 200 psig. En esta investigación se cargaron 11.3 gramos de catalizador en un reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 8.5 mm tal como se describió en el ejemplo 4. El flujo del proceso de reacción fue el descrito en el ejemplo 3. La mezcla de oxigenado incluyó, en peso 25% de 2-pentanona, 20% de 3-pentanona, 20% de 2-pentanol, 10% de alcohol isopropilo, 10% de ácido valórico, 5% de 2-metil tetrahidrofurano. Se agregó esta mezcla utilizando una bomba en el sistema reactor del ejemplo 3 al tiempo que la segunda bomba agrego agua para que la fuente combinada total contuviera 60%p de agua y 40% en peso de los oxigenados mezclados.

Se monitoreó el proceso durante un período de 128 horas, con muestras eliminadas periódicamente del sistema para analizar el rendimiento del proceso. Cada análisis se completó tal cual se describió en el ejemplo 5. La figura 15 muestra la fracción del carbono de la fuente que salió del sistema reactor como compuestos C_{5+} como función del tiempo. La figura 16 muestra la fracción del carbono de la fuente que salió del sistema reactor como hidrocarburo aromático como función del tiempo. La figura 14 muestra la fracción del carbono de la fuente que salió del sistema reactor como oxigenado como función del tiempo.

Tal como se demuestra en las figures 14, 15 y 16, el sistema catalizador es capaz de operar por períodos largos de tiempo con la mezcla de oxigenado que contiene una mezcla de oxigenados, incluidos los alcoholes, cetonas, un ácido y tetrahidrofurano. En el tiempo la producción de los compuestos C5+ permanece relativamente estable, mientras que la concentración de hidrocarburos aromáticos presentes en el producto cae y aumenta la de los compuestos oxigenados (figura 14). Se cree que la desactivación del catalizador se debe principalmente a la acumulación de los depósitos de carbono que limitan la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos.

Ejemplo 48

Una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico y perrhénico se adiciona a un soporte de catalizador de carbono (OLC-AW, Calgon, con tamaños de partículas restringidas a los que se mantienen sobre una pantalla de malla 50 luego de pasar por una pantalla de malla 120) utilizando una técnica de humectación incipiente para alcanzar a una carga de platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% sobre un catalizador luego de la descomposición subsiguiente de los precursores metálicos. Se secó la preparación durante toda la noche en un horno al vacío y se redujo subsiguientemente en una corriente de hidrógeno circulante a 400°C. Luego de reducirse, se almacena el catalizador en atmósfera de nitrógeno hasta su utilización.

Ejemplo 49

Se siguió una técnica de preparación de catalizador idéntica a la del ejemplo 44 con la excepción de que el cociente SiO_2:Al_2O_3 para el material ZSM-5 unido a la alúmina es 150:1.

Ejemplo 50

Se adiciona una disolución de ácido hexacloroplatínico y perrhénico en agua a un soporte de catalizador de zirconia monoclínico ((NorPro Saint-Gobain, código de producto SZ31164, con tamaños de partículas restringidas a los que se mantienen sobre una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) utilizando una técnica de humectación incipiente para alcanzar a una carga de platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% sobre un catalizador luego de la descomposición subsiguiente de los precursores metálicos. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 51

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar el catalizador del ejemplo 50 con la excepción de que la carga de renio a alcanzar fue de 1.8%.

Ejemplo 52

Se mezcló un zeolita ZMS-5 de cociente 80: de SiO_2:Al_2O_3 (Zeolyst International, CBV 8014) con un cociente molar 1:1 de polvos de ZnO y Al_2O_3 de manera tal que el ZnO y Al_2O_3 combinados (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) comprenden 30% en peso de los sólidos totales. Se adicionó ácido nítrico diluido a un nivel de 2% en peso de HNO_3 al ZnO y Al_2O_3 combinado. La consistencia de la masa de la mezcla se ajustó con la adición de agua para formar una masa operable, que posteriormente se somete a extrusión con un dispositivo de extrusión de escala de laboratorio. Se secó el material extrudado durante toda la noche al vacío a 100°C y subsiguientemente se calcinó a 600°C bajo aire circulante.

Ejemplo 53

Se adicionó una solución de nitrato de galio acuosa al material del ejemplo 52, con tamaños de partícula restringidos a los que se mantienen en una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18, utilizando

una técnica de humedad incipiente para alcanzar una carga de galio de 1,2%p. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 54

Se adicionó una solución acuosa de nitrato de níquel al material del ejemplo 52, con tamaños de partícula restringidos a los que se mantienen en una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18, utilizando una técnica de humedad incipiente para alcanzar una carga de níquel de 1,0%p. La preparación se secó durante toda la noche en un horno al vacío y subsiguientemente se calcinó en una corriente de aire circulante a 400°C.

Ejemplo 55

Se investigaron los sistemas catalizadores de los ejemplos 6, 46, 48, 49, 51, 53 y 54 para la conversión del glicerol, sorbitol, sacarosa, y xilosa a hidrocarburos utilizando la configuración de reactor descrita en el ejemplo 2. Los estudios se realizaron utilizando dos reactores de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 21.2 mm representados en el ejemplo 4, con un análisis completado tal como se describe en el ejemplo 5. Se colocó zirconio con tungsteno (NorPro-Sain Gobain, código de producto SZ61143, con tamaños de partícula restringidos a los que se mantienen en una pantalla de malla 60 luego de pasar por una pantalla de malla 18) sobre la parte superior del catalizador de condensación instalado en el segundo reactor para proporcionar una zona de vaporización del primer efluente reactor antes de ingresar al catalizador de condensación.

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 circulación igual a 3 veces los moles de sacarosa más 1.5 veces los moles de xilosa, con una fuente antes de

ingresar al reactor. Los restantes experimentos se llevaron a cabo sin el hidrógeno suministrado externamente. Los calentadores externos del reactor, representados en la Figura 9 como 10a, 10b, 10c, 10d, 23a, 23b, 23c y 23d, se utilizaron para mantener la temperatura de la pared del reactor, tal como se indica en la tabla 13. Los productos hidrocarburo de estos estudios, descritos en la Tabla 13, se agruparon en una fracción C_4, que están presentes predominantemente en la fase gaseosa a temperatura y presión ambiental, y una fracción C_{5+}, que generalmente es adecuada para agregar a los combustibles líquidos. Los resultados demuestran que una variedad de azúcares y alcoholes polihídricos pueden convertirse prontamente en hidrocarburos C_{5+} por los procesos aquí descritos. Los productos incluidos son principalmente parafinas y constituyentes aromáticos. La producción de parafinas y compuestos aromáticos en /sic/

Tabla 13

Conversión de azúcares y alcoholes polihídricos en hidrocarburos C5+

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

126

Condensación	°C	375-375	385-385	375-375	375-375
Presiones					
Salida del primer reactor	Psig	625	625	625	625
Salida del segundo reactor	psig	625	350	250	350
Fuente		Fuente O	Fuente P	Fuente P	Fuente Q
Producción de hidrógeno	mol/mol de fuente	-2.85	0.73	0.57	0.50
WHSV	Pfuente/(pcat hr)	1.6	1.9	2.0	2.0
Distribución de la producción a la salida del reactor					
Alcanos C4	%p de carbono de la fuente	21.2	26.9	8.1	13.0
Olefinas C4	%p de carbono de la fuente	1.1	1.4	1.3	5.2
Total de hidrocarburos C4	%p de carbono de la fuente	22.3	28.3	9.4	18.1
Parafinas C5+	%p de carbono de la fuente	20.0	7.9	9.5	11.3
Olefinas C5+	%p de carbono	0.8	1.9	1.2	7.8

	de la fuente				
Naftenos	%p de carbono de la fuente	1.9	1.4	1.6	1.2
Experimento		NN	OO	PP	QQ
Distribución de la producción de salida del reactor					
Aromáticos	%p de carbono de la fuente	25.0	17.8	48.4	22.3
Otros hidrocarburos C5+	%p de carbono de la fuente	0.0	1.1	0.2	3.4
Hidrocarburos C5+ totales	%p de carbono de la fuente	47.7	30.1	61.0	46.1

Ejemplo 56

Se llevó a cabo el proceso descrito en el ejemplo 55 y representado por el experimento QQ en la tabla 13 durante un período de más de 400 horas. Luego de un período inicial de tiempo en operación, cae la conversión de compuestos aromáticos y la producción de hidrocarburos, como se representa en las figuras 18 y 19 como ciclo 1. En la figura 18, se representa el valor de calentamiento de los hidrocarburos C5+ presentes en la salida del segundo reactor, como porcentaje de valor de calentamiento de la fuente. En la figura 19, se representa el carbono presente como hidrocarburo aromático en la salida del segundo reactor, como porcentaje de carbono presente en la fuente. Luego de aproximadamente 120 horas en la corriente, se desvía el segundo reactor mientras que el segundo reactor continúa en operación. Posteriormente, hay una regeneración oxidativa del catalizador en el segundo reactor. Durante la regeneración se inicia un flujo de nitrógeno y aire, de manera tal que la concentración de oxígeno alcanzada en la entrada del segundo reactor es de 1% mol. Posteriormente se eleva la temperatura del bloque del segundo reactor hasta los 500°C y continúa la circulación de nitrógeno y oxígeno hasta que no detectar más el dióxido de carbono en la segunda salida del reactor. Posteriormente, se aumenta la concentración de oxígeno hasta alcanzar un nivel de 5% mol. Se continúa este flujo hasta no detectar más dióxido de carbono en la segunda salida del reactor. Entonces, se discontinúa el flujo de oxígeno mientras continúa el flujo de nitrógeno. Posteriormente, se bajan las temperaturas del segundo bloque de reactor a 400°C mientras que la composición de gas que circula por el lecho de catalizador cambia a hidrógeno. Posteriormente, se ajustan las temperaturas de bloque

del segundo reactor a las que se representan para el experimento QQ en la tabla 13. Posteriormente, se colocó el segundo reactor en línea, para las condiciones que se representan en la tabla 13 del experimento QQ. Posteriormente, se somete el segundo reactor a múltiples ciclos de operación y regeneración, con los resultados para el período de tiempo en operación que se representan en las figuras 18 y 19. Como muestran los resultados, la regeneración del catalizador de condensación resultó en una actividad de restauración, coherente con la teoría de que el depósito de materiales carbonados fue la principal causa de una caída en el desempeño del catalizador en el tiempo. Además, los resultados demuestran que el catalizador de condensación puede regenerarse en múltiples oportunidades sin una pérdida significativa del desempeño.

Preparación de las composiciones de gasolina

Ejemplo 57

Se prepare una composición de gasolina (composición de gasolina GC1) por mezcla de una gasolina base con 5% vol, en base al volumen de la composición de gasolina final, del producto del proceso descrito en el ejemplo 55 y ejemplificado en el experimento PP en la tabla 13.

La gasolina base utilizada y la composición de gasolina preparada se detallan en la tabla 14.

Ejemplo 58

Se prepara una composición de gasolina (composición de gasolina GC2) por mezcla de una gasolina base con 10% vol, en base al volumen de la composición de gasolina final, del producto del proceso descrito en el ejemplo 55 y ejemplificado en el experimento PP en la tabla 13.

La gasolina base utilizada y la composición de gasolina preparada se detallan en la tabla 14.

Tabla 14

Propiedad	Unidad	Gasolina base	GC1	GC2
RVP	kPa	92.9	88.7	85.8
Densidad	Kg/m^3	727.5	735.2	736.6
IBP	°C	26.9	27.6	27.6
FBP	°C	194.3	206.8	198.2
Residuo	%vol	1	1.2	1.1
Recuperación	%vol	95.9	95.8	958
Pérdida	%vol	3.1	3	3.1
T10	°C	39.9	40.2	41.2
T20	°C	51	51.5	52.8
T30	°C	63.4	64.3	65.9
T40	°C	76.4	78.4	79.8
T50	°C	89.9	92.5	94.2
T60	°C	102.6	106	107.4
T70	°C	114.8	118.8	120.1
T80	°C	129	134	136.1
T90	°C	149	154.1	155.6
T95	°C	165	170.4	171
E70	%vol	35.1	34.1	32.9
E100	%vol	57.9	55.3	54
E120	%vol	74	70.7	69.8
E150	%vol	90	88	87
E180	%vol	97.5	96.6	96.7
RON		95.6	96.4	96.3
MON		85.4	85.5	85.1

La información presentada en la anterior tabla 14 muestra que las composiciones de gasolina que incluyen los productos preparados por el proceso descrito en el ejemplo 55 presentan características de destilación muy similares a las de la gasolina base, y ventajosamente presentan un número de octanaje de carretera (RON) mayor que la gasolina base. De la información presentada en la anterior tabla 14 puede verse que las composiciones de gasolina que comprenden los productos preparados por el proceso descrito en el ejemplo 55 presentan una presión de vapor Reid (RVP) menor en comparación con la gasolina base, que puede utilizarse ventajosamente para disminuir la RVP de la gasolina para cumplir con los requerimientos específicos de la composición de gasolina, o alternativamente para permitir la adición de mayores concentraciones de componentes de gasolina cuya adición de composiciones de gasolina puede verse limitada debida a la volatilidad de dichos componentes.

Ejemplo 59

Se prepararon sendas composiciones de gasolina utilizando sorbitol y sacarosa como fuente, y posteriormente se analizó su concentración de carbono 14 (14C) en comparación con la gasolina a base de petróleo.

Se produjo la primera muestra de gasolina (V-18510) a partir de una solución al 50% de sorbitol en agua utilizando un sistema reactor similar al descrito en el ejemplo 55, con la excepción de que el sistema incluyó un segundo reactor de condensación en una configuración de adelanto/retraso. Se preparó el catalizador APR/desoxigenación tal como se describió en el ejemplo 50, mientras que el catalizador de condensación se preparó tal como se describe en el ejemplo 43. Se realizaron múltiples corridas utilizando fuente de sorbitol a diversas temperaturas y condiciones. Se llevaron a cabo las reacciones APR/desoxigenación en un solo reactor en un perfil de temperatura de baja a elevada, con temperaturas que varían de 110°C a 130°C en la entrada y de 235°C a 250°C a la salida. Se

llevaron a cabo las reacciones de condensación en un sistema de dos reactores con la temperatura del reactor de adelanto que varía de 345°C a 385°C y el reactor de retraso varía de 260°C a 385°C. Las condiciones de presión varían además de 620 psig a 630 psig para las reacciones de APR/desoxigenación y de 95 psig a 105 psig para las reacciones de condensación. Se varió la WHSV de 0.9 a 1.1 hr-1 para el catalizador de APR/desoxigenación.

Se preparó una segunda muestra de gasolina (V-18512) a partir de una muestra colectiva de gasolina producida de la sacarosa utilizando un sistema reactor tal como se describe en la figura 6.

Se vierte sacarosa a diferentes temperaturas, presiones y WHSV sobre un catalizador de hidrogenación que contiene 2.5% de rutenio sobre carbono UU (Calgon, con tamaños de partícula restringidos a los que quedaron retenidos en una pantalla de malla 120 luego de pasar por la pantalla de malla 60), y el catalizador APR/desoxigenación y el catalizador de condensación anteriormente descrito para la fuente de sorbitol. Las condiciones para la reacción de hidrogenación varían con las temperaturas en el rango de 115°C a 140°C, y las presiones en el rango de 620 psig a 680 psig. Las condiciones de WHSV, temperatura y presión para el APR/Desoxigenación son tal cual se describieron para sorbitol. Se llevó a cabo la reacción de condensación en un solo reactor de condensación con las condiciones de WHSV, temperatura y presión tal cual las que se describieron anteriormente para el reactor adelantado.

Las corrientes de producto de las diversas corridas de sorbitol se combinaron en una sola muestra (V-18510) y posteriormente se sometieron a la etapa de destilación tal como se describe en el ejemplo 29. Las corrientes de producto de las diversas corridas de sacarosa también se combinaron en una sola muestra (V-18512) y posteriormente se sometieron a la destilación tal como se describe en el ejemplo 29. Se recogieron las fracciones de destilación con un punto de ebullición de menos de 210°C para un posterior mezclado hasta alcanzar las

composiciones de combustible final. Asimismo se recogió una muestra de cada fracción para estudiar el 14C. 164

El estudio de 14C se realizó con Beta Analytical Inc (Miami, Florida USA), utilizando ASTM-D6866, Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis. Además de los estudios de 14C sobre las muestras V-18510 y V-18512, se realizó asimismo una determinación de base biológica en dos muestras adicionales recogidas de sendas dispensadoras de venta de gasolina en Madison, Wisconsin. La primera muestra (V-RRGWE) fue gasolina sin plomo regular identificada como con un contenido de etanol de hasta 10%, mientras que la segunda muestra (V-SVPNE) fue una gasolina premium. Los resultados del estudio son los que figuran en la siguiente tabla 15.

Tabla 15

Muestra No.	Método ASTM-D6866	Porcentaje promedio del material de base biológica
V-18510	Método B	99%
V-18512	Método B	99%
V-RRGWE	Método B	7%
V-SVPNE	Método B	2%

REIVINDICACIONES

1. Una composición de combustible líquida que incluye una fracción de destilación de un componente que contiene al menos un compuesto C_4+ derivado de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua y donde dicho componente es de menos de 100 años, calculado como la concentración de carbono 14 del componente, preparado por un método que incluye:

Proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que incluye un hidrocarburo Ci+Oi+ en una fase líquida acuosa y/o una fase vapor;

proporcionar H_2;

llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor del hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a temperaturas de desoxigenación y presiones de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción; y

llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor en presencia de un catalizador de condensación a temperaturas de condensación y presiones de condensación para producir un compuesto C_4+,

En el que el compuesto C_{4+} incluye un elemento seleccionado del grupo que consiste en alcohol C_{4+}, cetona C_{4+}, alcano C_{4+}, alqueno C_{4+}, cicloalcano C_{5+}, cicloalqueno C_{5+}, arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos; seleccionando la composición de combustible líquida de:

Una composición de gasolina con un punto de ebullición inicial en el rango de 15°C a 70°C (IP123), un punto de ebullición final de máximo 230°C (IP123), un RON en el rango de 85 a 110 (ASTM D2699) y un MON en el rango de 75 a 100 (ASTM D2700);

Una composición de combustible diesel con un punto de ebullición inicial en el rango de 130°C a 230°C (IP123), un punto de ebullición final de máximo 410°C (IP123) y un número de cetano en el rango de 35 a 120 (ASTM D613); y

Una composición de queroseno con un punto de ebullición inicial en el rango de 80 a 150°C, un punto de ebullición final en el rango de 200 a 320°C, y una viscosidad a -20°C en el rango de 0,8 a 10 mm^2/s (ASTM D445).

2. Una composición de combustible líquida de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la composición de combustible líquida incluye asimismo uno o más aditivos de combustibles.

3. Una composición de gasolina que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con un punto de ebullición final en el rango de 150 a 220°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m^3, un contenido de azufre de máximo 5 mg/kg, un contenido de oxígeno de máximo 3,5 %p, un RON en el rango de 80 a 110, y un MON en el rango de 70 a 100, en donde dicha composición de gasolina presenta un punto de ebullición final en el rango de 15°C a 70°C (IP123), un punto de ebullición final de máximo 220 °C (IP123), un RON en el rango de 85 a 110 (ASTM D2699) y un MON en el rango de 75 a 100 (ASTM D2700).

4. Una composición de combustible diesel que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua con t a T95 en el rango de 220 a 380°C, un punto de inflamación en el rango de 30 a 70°C, una densidad a

15°C en el rango de 700 a 900 kg/m^3, un contenido de azufre de máximo 5 mg/kg, un contenido de oxígeno de máximo 10%p, y una viscosidad a 40°C en el rango de 0,5 a 6 cSt, en donde dicha composición de combustible diesel presenta un punto de ebullición inicial en el rango de 130°C a 230°C (IP123), un punto de ebullición final de máximo 410°C (IP123), y un número de cetano en el rango de 35 a 120 (ASTM D613).

5. Una composición de queroseno que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_4+ que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con un punto de ebullición final en el rango de 120 a 215°C, un punto de ebullición final en el rango de 220 a 320°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m^3, un contenido de azufre de máximo 0,1 %p, un contenido de aromáticos total de máximo 30% vol, un punto de congelación de -40°C o menor, un punto de humo de al menos 18 mm, una viscosidad a -20°C en el rango de 1 a 10 cSt, y un contenido energético específico en el rango de 40 a 47 MJ/kg, en donde la composición de queroseno presenta un punto de ebullición inicial en el rango de 80 a 150°C, un punto de ebullición final en el rango de 200 a 320°C y una viscosidad a -20°C en el rango de 0,8 a 10 mm^2/s (ASTM D445).

6. Un método para preparar una composición de combustible líquida según la reivindicación 1, que incluye mezclar:

(a) una fracción de destilación de un componente que contiene al menos un compuesto C_4+ derivado de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua preparado por un método que incluye: Proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que incluye un hidrocarburo Ci+Oi+ en una fase líquida acuosa y/o una fase vapor;

proporcionar H_2;

llevar a cabo la reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor del hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a temperaturas de desoxigenación y presiones de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo C_1+O_{1-3} en una corriente de reacción;
La reacción catalítica en la fase líquida y/o vapor del oxigenado en presencia de un catalizador de condensación a temperaturas de condensación y presiones de condensación para obtener un compuesto C4+, en el que el compuesto C4+ incluye un elemento seleccionado del grupo de alcohol C4+, cetona C4+, alcano C4+, alqueno C4+, cicloalcanos C5+, cicloalqueno C5+, arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos, con (b) al menos un componente de combustible.

7. Un método para preparar una composición de gasolina según la reivindicación 4, que incluye mezclar:

(a) Un compuesto que contiene al menos un compuesto C4+ que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con un punto de ebullición final en el rango de 150 a 250°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m3, un contenido de azufre de máximo 5 mg/kg, un contenido de oxígeno de máximo 3.5 %p, un RON en el rango de 80 a 110, y un MON en el rango de 70 a 100, con

(b) al menos un componente de combustible.

8. Un método para preparar una composición de combustible diesel según la reivindicación 5, que incluye mezclar:

a) Un componente con al menos un compuesto C4+ que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con T95 en el rango de 220 a 380°C, un punto de inflamación en el rango de 30 a 70°C, una

densidad a 15°C en el rango de 700 a 900 kg/m3, un contenido de azufre de máximo 5 mg/kg, un contenido de oxígeno de máximo 10% p y una viscosidad a 40°C en el rango de 0.5 a 6 cSt, con

b) al menos un componente de combustible.

9. Un método para preparar una composición de queroseno según la reivindicación 6, que incluye mezclar:

(a) Un componente que contiene al menos un compuesto C4+ que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con un punto de ebullición inicial en el rango de 120 a 215°C, un punto de ebullición final en el rango de 220 a 340°C, una densidad a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m3, un contenido de azufre de máximo 0.1%p, un contenido de compuestos aromáticos totales de máximo 30% vol, un punto de congelación de -40°C o menos, un punto de humo de al menos 18 mm, una viscosidad a 20°C en el rango de 1 a 10 cSt, un contenido de energía específico en el rango de 40 a 47 MJ/kg con al menos un componente de combustible.

10. Un componente de combustible que comprende:

Una fracción ligera de un componente derivado de carbohidrato que tiene al menos un compuesto C4+, la fracción ligera exhibe un porcentaje promedio del 99% o más de material biológico, determinado mediante pruebas de C14, la fracción ligera exhibe: un punto de ebullición final en en rango de desde 150 a 220°C; una densidad de componente a 15°C en el rango de desde 700 a 890 kg/m3; un contenido de componente de azufre de al menos 5mg/kg; un RON del componente en el rango de desde 80 a 110; un MON del componente en el rango de desde 70 a 100; y un contenido de benceno de al menos 10% vol;

La fracción ligera comprende:

Un total combinado de desde aproximadamente 8.5% en peso a aproximadamente 29.6% en peso de una combinación de uno o más carbohidratos ramificados y uno o más alcanos C5+ de cadena lineal, derivados de carbohidrato;

Un total combinado de aproximadamente 1% en peso o más de (a)un cicloalcano C5+ no sustituido derivado de un y (b) uno o más cicloalcanos sustituidos derivados de carbohidrato que comprende uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilos ramificados C3-4, alquilos de cadena lineal C1-4, alquilenos ramificados C3-4 y alquilenos de cadena lineal C1-4;

Un total combinado de desde aproximadamente 18% en peso a aproximadamente 79.1% en peso de uno o más aromáticos derivados de carbohidrato que comprende (a) una combinación de compuestos aromáticos multi-sustituidos derivados de carbohidrato que comprende sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilos C1-4 y (b) uno o más aromáticos sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo que consiste en arilos fusionado, indano, indeno, isómeros de los mismos y combinaciones de los mismos, en donde los sustituyentes aromáticos son seleccionados del grupo que consiste en alquilos C1-4 de cadena lineal y una combinación de los mismos; y, un total combinado de desde 0.1% en peso a aproximadamente 21.7% en peso, en base al peso del carbono de alimentación, de uno o más alquenos C5 derivados de carbohidrato.

11. Un componente de combustible que comprende:

Fracción ligera de un componente derivado de carbohidrato que tiene al menos un compuesto C4+, la fracción ligera exhibe: porcentaje promedio de

99% o más de material biológico, como se determina mediante pruebas de C14; un punto de ebullición final en el rango de 150 a 220°C; una densidad del componente a 15°C en el rango de 700 a 890 kg/m3; un contenido de azufre del componente de máximo 5 mg/kg; un RON del componente en un rango desde 80 a 110; y, un MON del componente en el rango desde 70 a 100; un contenido de benceno de máximo 10" vol.; y, aproximadamente 21.7% en peso o menos de uno o más alquenos C5+ derivados de carbohidrato;

La fracción ligera comprende:

Un total de aproximadamente 7.9% en peso o más de uno o más alcanos C5+ derivados de carbohidrato, al menos algunos de los alcanos C5+ derivados de carbohidrato siendo alcanos ramificados, aproximadamente 10% en peso o más de componente derivado de carbohidrato que tiene 6 átomos de carbono o menos de aproximadamente 5% en peso del componente derivado de carbohidrato que tiene 7 átomos de carbono; una combinación total de aproximadamente 1% en peso o más de (a) un cicloalcano C5+ no sustituido derivado de carbohidrato, y (b) uno o más cicloalcanos sustituidos derivados de carbohidrato que comprende uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilos ramificados C3-4, alquilos de cadena lineal C1-4, alquilenos ramificados C3-4 y alquilenos de cadena lineal C1-4; una combinación total de aproximadamente 48.4% en peso o más de uno o más aromáticos derivados de carbohidrato que comprende (a) una combinación de compuestos aromáticos multi sustituidos derivados de carbohidrato, seleccionados del grupo que consiste de alquilos C1-4 y (b) uno o más aromáticos sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo que consiste de arilos fusionados, indano,

indeno, isómeros de los mismos y combinaciones de los mismos, en donde los sustituyentes en los aromáticos sustituidos son seleccionados del grupo que consiste de alquilos de cadena lineal C1-4 y combinaciones de los mismos.

12. Una fracción ligera de un componente derivado de carbohidrato que tiene al menos un compuesto C4+, en dondela fracción ligera exhibe:

un porcentaje promedio del 99% o más de material biológico, determinado mediante prueba C14;

un punto de ebullición final de máximo 230°C (IP123); y,

la fracción ligera comprende

una primera cantidad de uno o más alcanos ramificados C4+ derivados de carbohidrato;

una segunda cantidad de uno o más alcanos de cadena lineal C4+ derivados de carbohidrato; y

una concentración de uno o más cicloalcanos C5+ derivados de carbohidrato que comprende (a) un cicloalcano C5+ derivado de carbohidrato y (b) uno o más cicloalcanos sustituidos derivados de carbohidrato, que comprenden uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilos ramificados C3-4, alquilos de cadena lineal C1-4, alquilenos ramificados C3-4 y alquilenos de cadena lineal C1-4, al menos algunos de los cicloalcanos sustituidos estando multi-sustituidos.

13. Una fracción moderada de un componente derivado de carbohidrato que tiene al menos un compuesto C4+, compuesto en donde:

(a) la fracción moderada exhibe:

un porcentaje promedio del 99% o más de material biológico, determinado mediante pruebas de C14;

un punto de ebullición inicial en el rango de desde 120 a 215°C;

un punto de ebullición final de hasta 320°C;

una densidad a 15°C, en el rango de desde 700 a 890 kg/m3;y,

un contenido de azufre de máximo 0.1% en peso; y,

(b) la fracción moderada comprende:

uno o más cicloalcanos derivados de carbohidratos sustituidos que comprenden uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilos ramificados C3-4, alquilos de cadena lineal C1-4, alquilenos ramificados C3-4 y alquilenos de cadena lineal C1-4;

uno o más aromáticos derivados de carbohidratos, por lo menos algunos de los aromáticos derivados de carbohidratos que comprenden uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilos ramificados C3-4, alquilos de cadena lineal C1-4, alquilenos ramificados C3-4 y alquilenos de cadena lineal C2-4; y

uno o más compuestos derivados de carbohidratos seleccionados del grupo que consiste de arilos fusionados, indano, indeno, isómeros de los mismos, y combinaciones de las mismos, por lo menos algunos de los compuestos derivados de carbohidratos que comprenden uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilos de cadena lineal C1-4 y combinaciones de los mismos.

14. Una fracción moderada de un componente derivado de carbohidrato que tiene al menos un compuesto C4+, en donde:

la fracción moderada exhibe:

un porcentaje promedio del 99% o más de

material biológico, determinado mediante prueba C14;

un punto de ebullición final en un rango de desde 200 a 320°C; y,

la fracción moderada comprende

una primera cantidad de uno o más alcanos ramificados C4+ derivados de carbohidrato;

una segunda cantidad de uno o más alcanos de cadena lineal C4+ derivados de carbohidrato; y

una concentración de uno o más cicloalcanos C5+ derivados de carbohidrato que comprende (a) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilos ramificados C3-4 y alquilos de cadena lineal C1-4; (b) combinaciones de los mismos, al menos algunos de los cicloalcanos C5+ derivados de carbohidrato sustituidos comprenden cicloalcanos fusionados.

15. Una fracción pesada de un componente derivado de carbohidrato que tiene al menos un compuesto C4+, en donde:

la fracción ligera exhibe:

un porcentaje promedio del 99% o más de material biológico, determinado mediante prueba C14;

un punto de ebullición final de máximo 410°C; y,

la fracción pesada comprende

una primera cantidad de uno o más alcanos ramificados C4+ derivados de carbohidrato;

una segunda cantidad de uno o más alcanos de cadena lineal C4+ derivados de carbohidrato; y

una concentración de uno o más cicloalcanos C5+

derivados de carbohidrato que comprende (a) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilos ramificados C3-4, alquilos de cadena lineal C1-4; (b) sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilenos ramificados C3-4 y alquilenos de cadena lineal C1-4; y (c) combinaciones de los mismos, al menos algunos de los cicloalcanos C5+ sustituidos derivados de carbohidrato comprenden cicloalcanos fusionados.

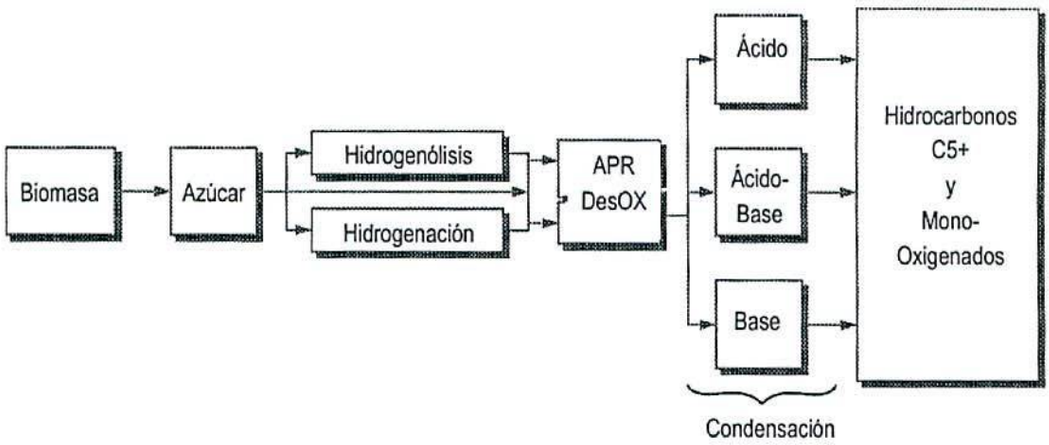

Biomasa
Azúcar
Hidrogenólisis
Hidrogenación
APR
DesOX
Ácido
Ácido-
Base
Base
Condensación
Hidrocarbonos
C5+
y
Mono-
Oxigenados

FIG. 1

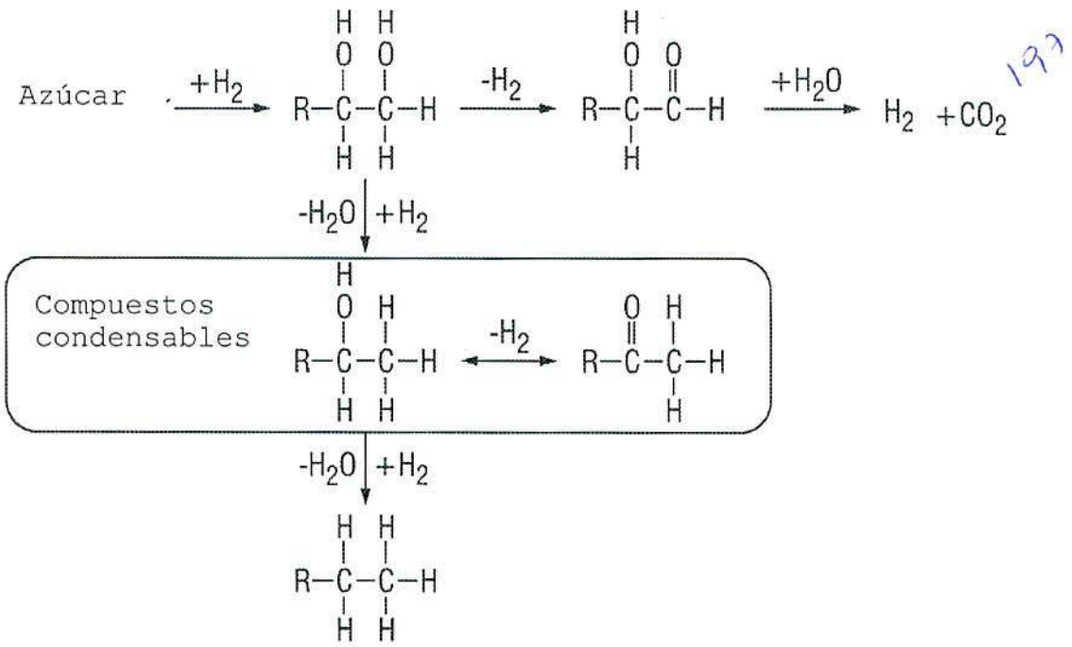

Azúcar
+H2
-H2
+H2O
H2 +CO2
-H2O
+H2
Compuestos condensables
-H2
-H2O
+H2

FIG. 2

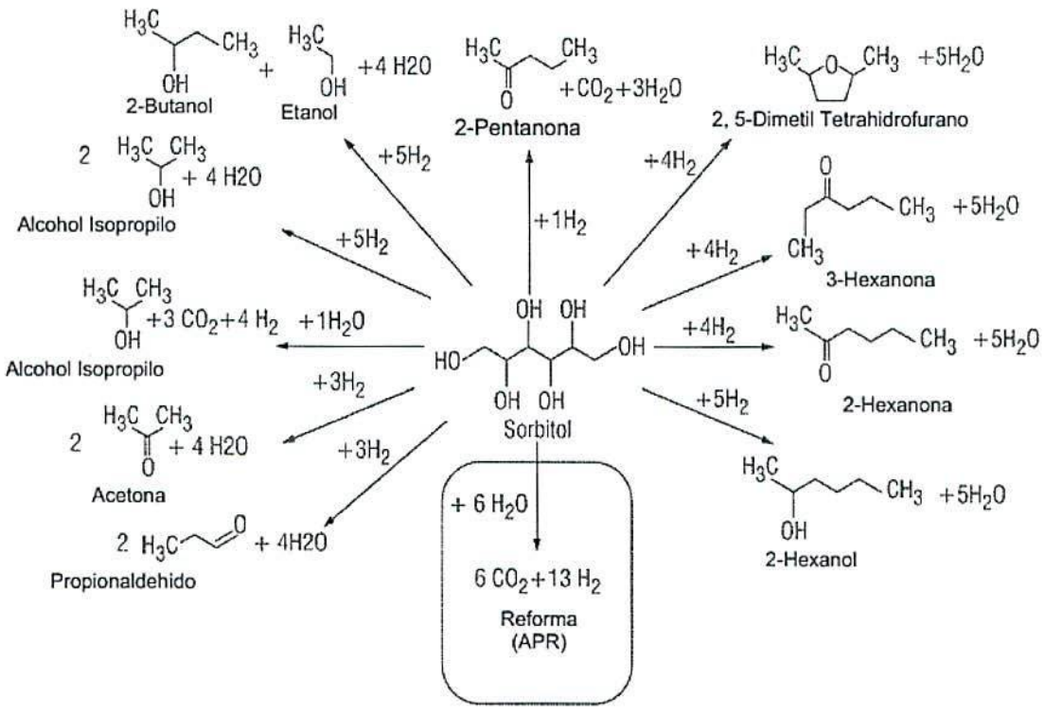

2-Butanol
Etanol
+4 H2O
2-Pentanona
+CO2+3H2O
2, 5-Dimetil Tetrahidrofurano
+5H2O
Alcohol Isopropilo
+ 4 H2O
+5H2
+1H2
+4H2
3-Hexanona
+5H2O
+3 CO2+4 H2
+1H2O
Sorbitol
2-Hexanona
+3H2
Acetona
Propionaldehido
+ 6 H2O
6 CO2+13 H2
Reforma
(APR)
2-Hexanol

FIG. 3

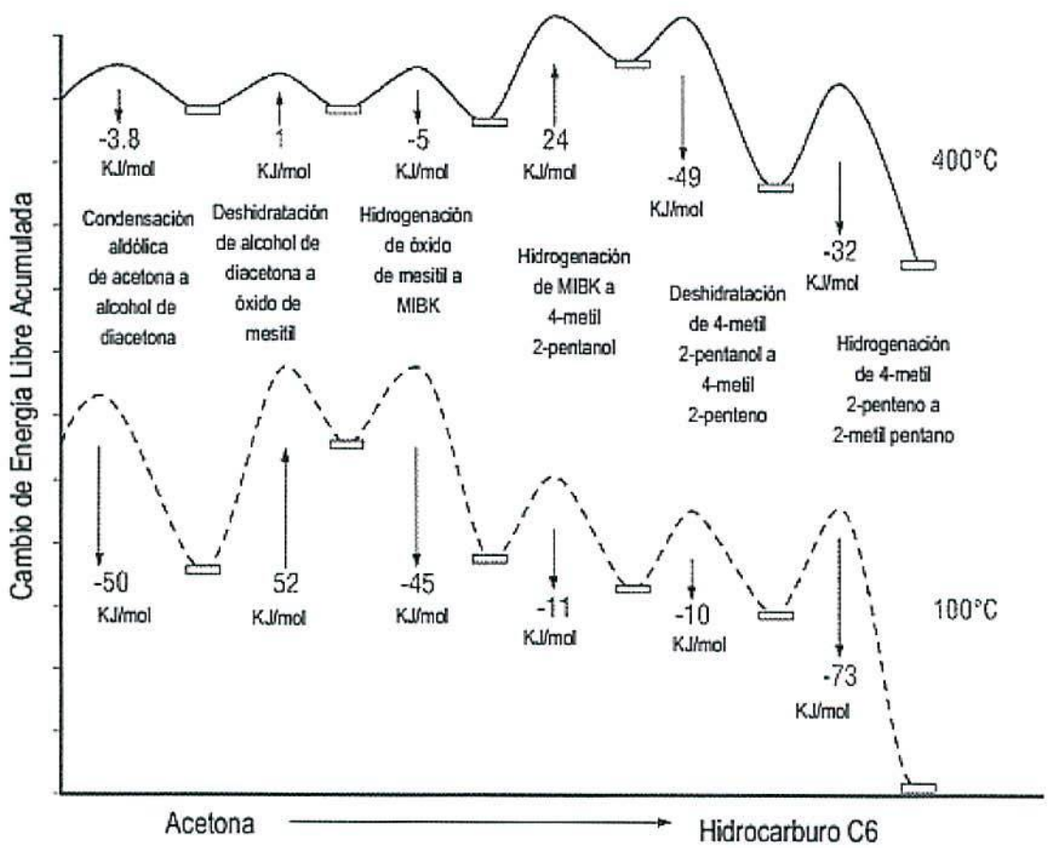

Cambio de Energía Libre Acumulada
-3.8 KJ/mol
Condensación aldólica de acetona a alcohol de diacetona
1 KJ/mol
Deshidratación de alcohol de diacetona a óxido de mesitil
-5 KJ/mol
Hidrogenación de óxido de mesitil a MIBK
24 KJ/mol
Hidrogenación de MIBK a 4-metil 2-pentanol
-49 KJ/mol
Deshidratación de 4-metil 2-pentanol a 4-metil 2-penteno
-32 KJ/mol
Hidrogenación de 4-metil 2-penteno a 2-metil pentano
400°C
-50 KJ/mol
52 KJ/mol
-45 KJ/mol
-11 KJ/mol
-10 KJ/mol
-73 KJ/mol
100°C
Acetona
Hidrocarburo C6

FIG. 4

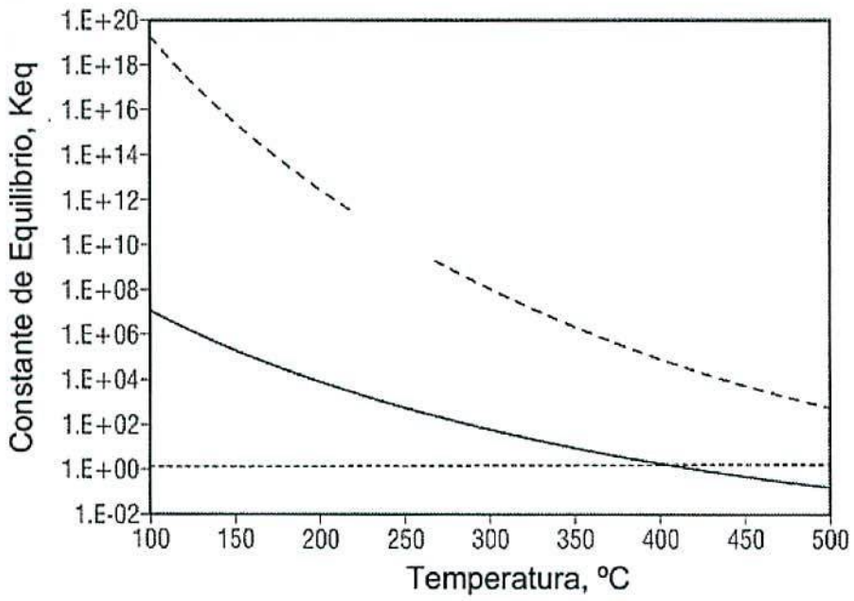

Constante de Equilibrio, Keq
1.E+20
1.E+18
1.E+16
1.E+14
1.E+12
1.E+10
1.E+08
1.E+06
1.E+04
1.E+02
1.E+00
1.E-02
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Temperatura, °C
Reacción de formación general de hidrocarburos: 2 Acetona + 3H2 <==> 2-metilpentano + 2H2O
Reacción de condensación aldóica: Acetona <==> Alcohol de diacetona
Condensación aldólica seguida de deshidratación: 2 Acetona <==> Óxido de mesitil + H2O

FIG. 5

200

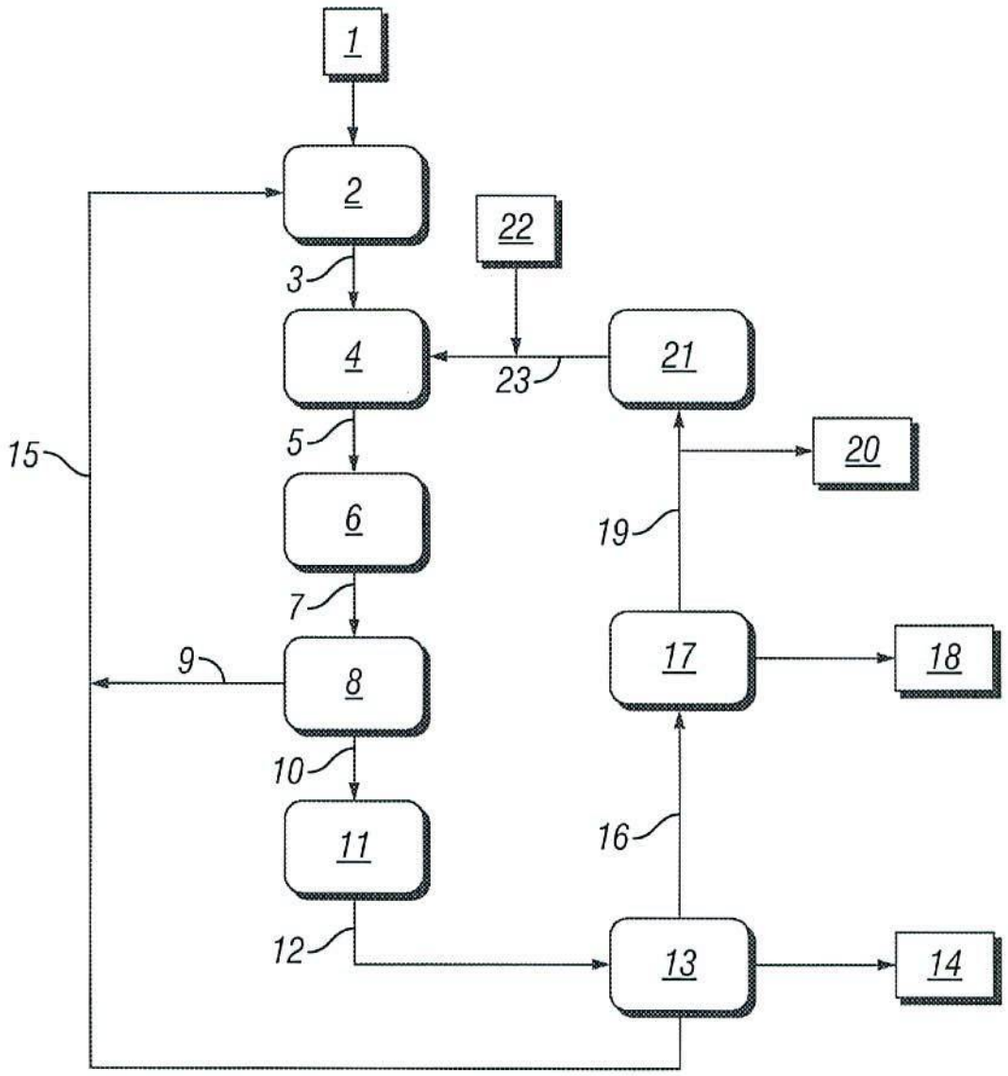


FIG. 6

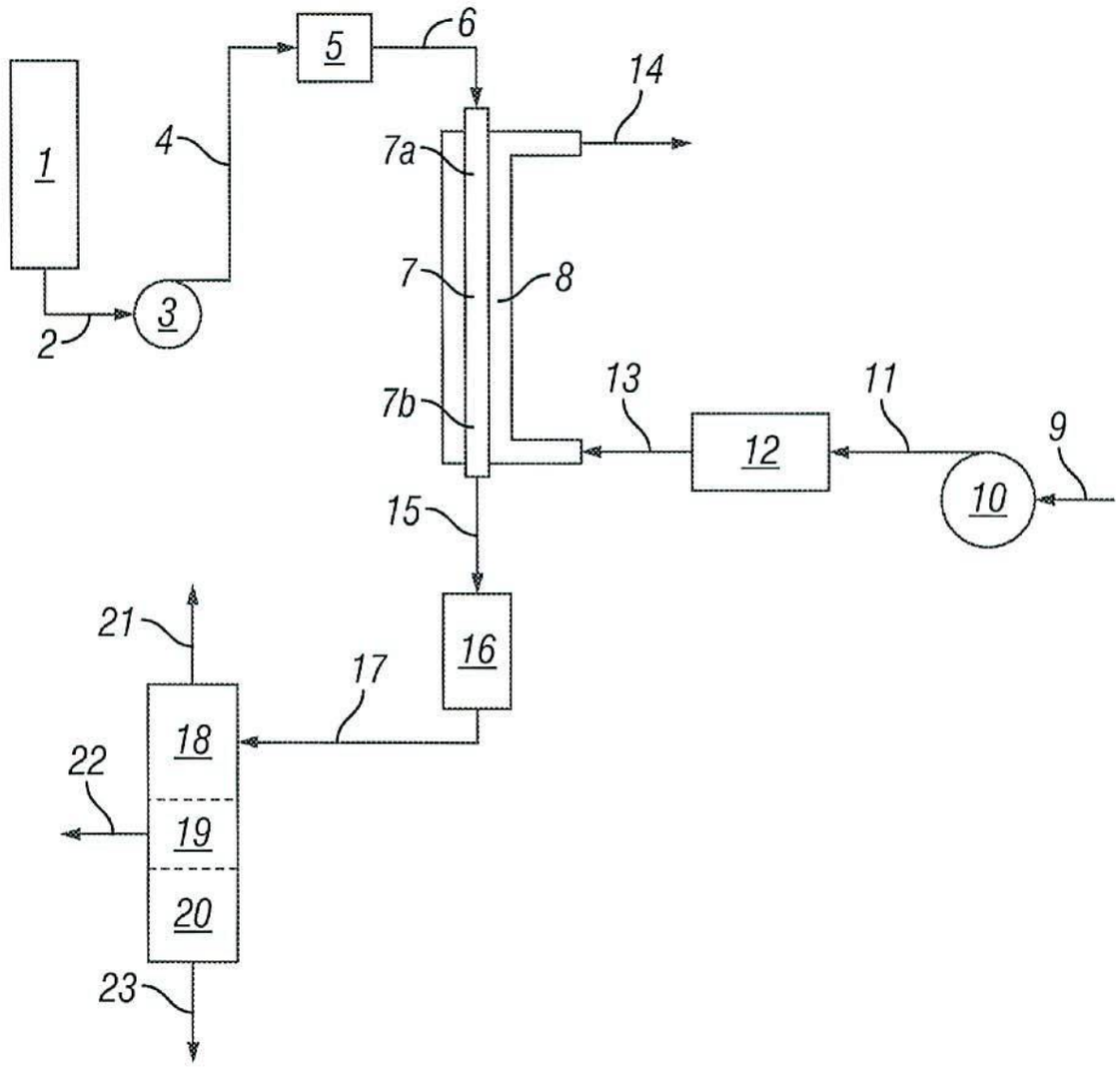


FIG. 7

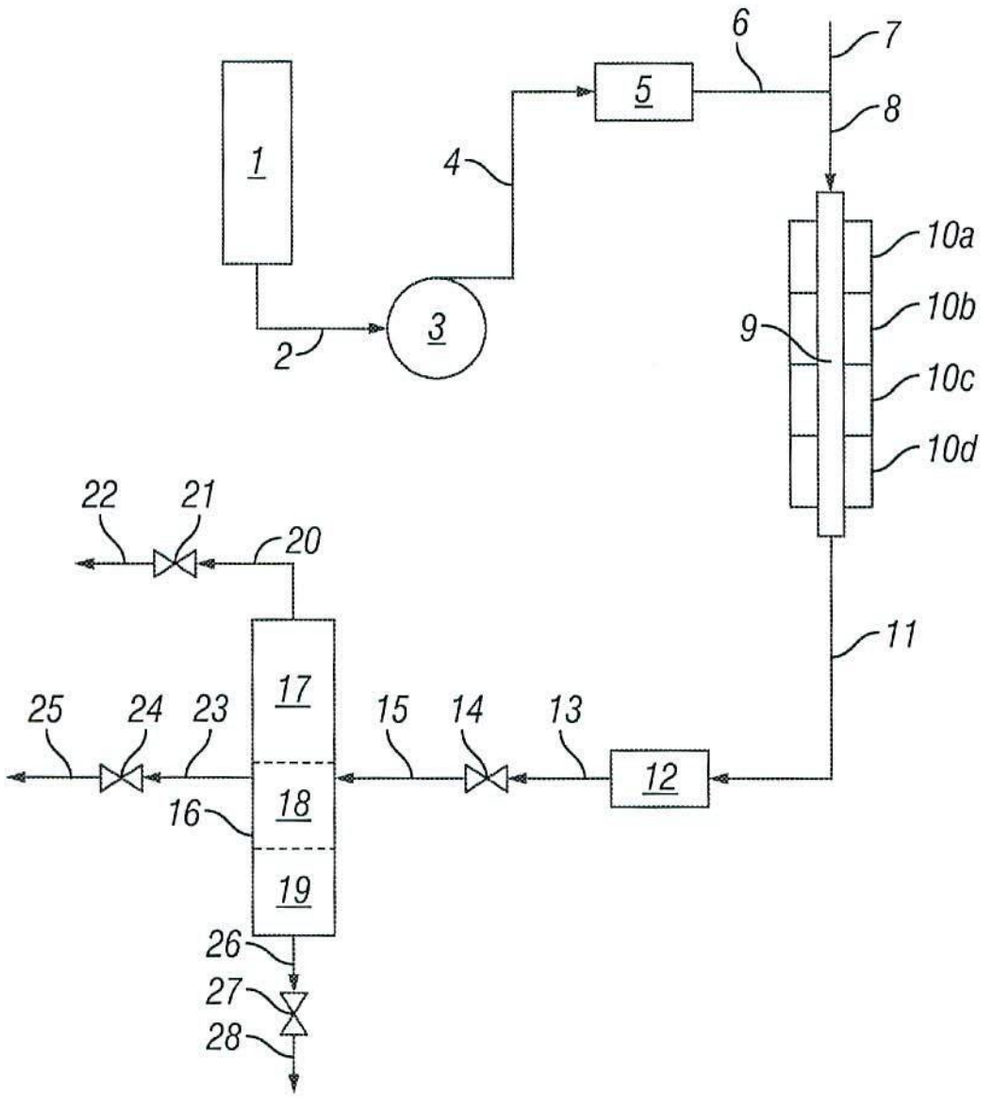

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

FIG. 8

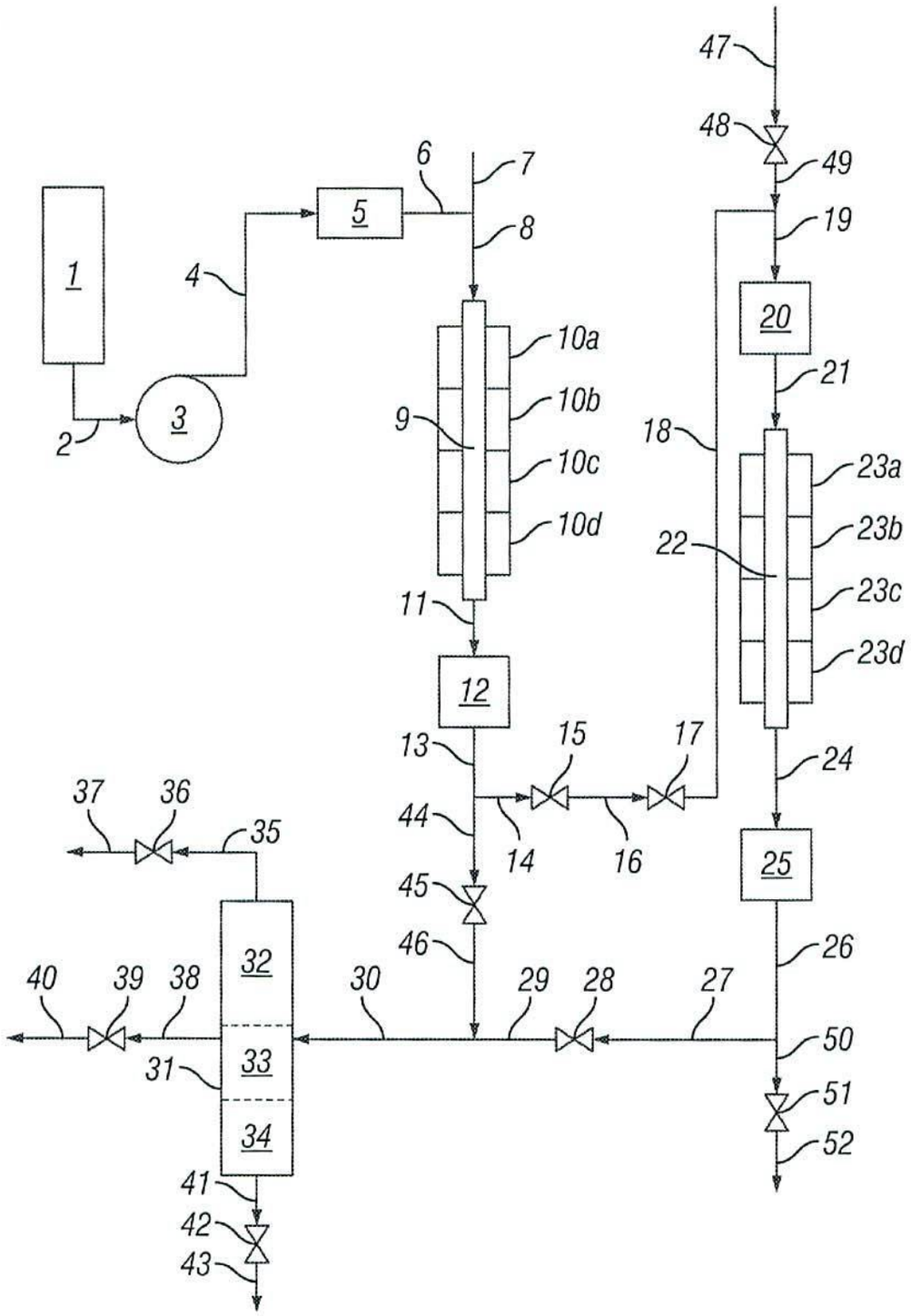

47
48
49
19
20
21
18
23a
23b
23c
23d
22
24
25
26
50
51
52
6
7
8
5
1
4
3
2
10a
10b
10c
10d
9
11
12
13
15
17
14
16
44
45
46
37
36
35
32
33
34
40
39
38
30
29
28
27
31
41
42
43

FIG. 9

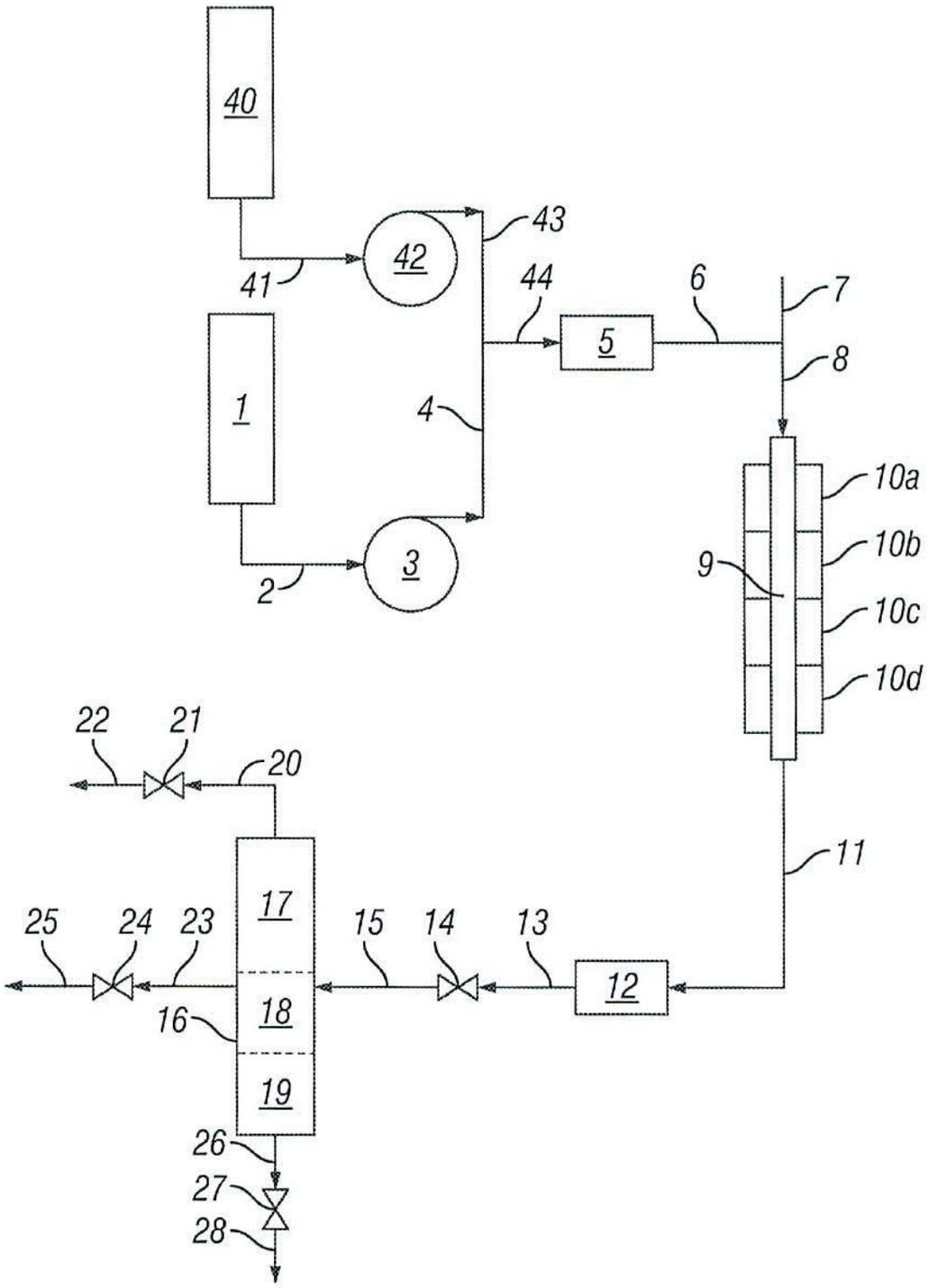

40
41
42
43
44
6
7
8
5
1
4
2
3
9
10a
10b
10c
10d
22
21
20
11
17
25
24
23
15
14
13
12
18
16
19
26
27
28

FIG. 10

205

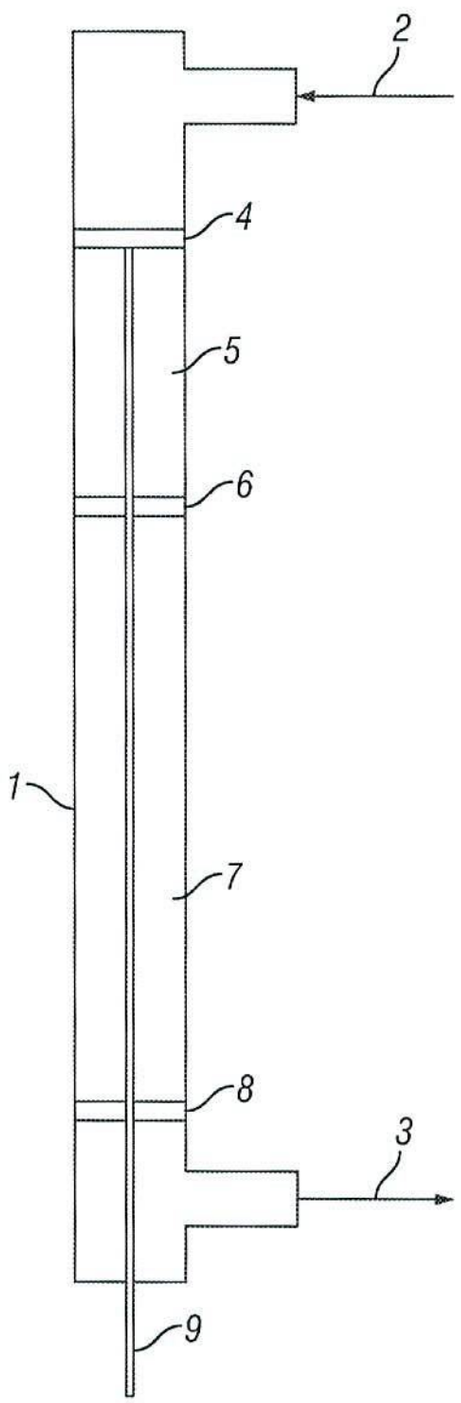


FIG. 11

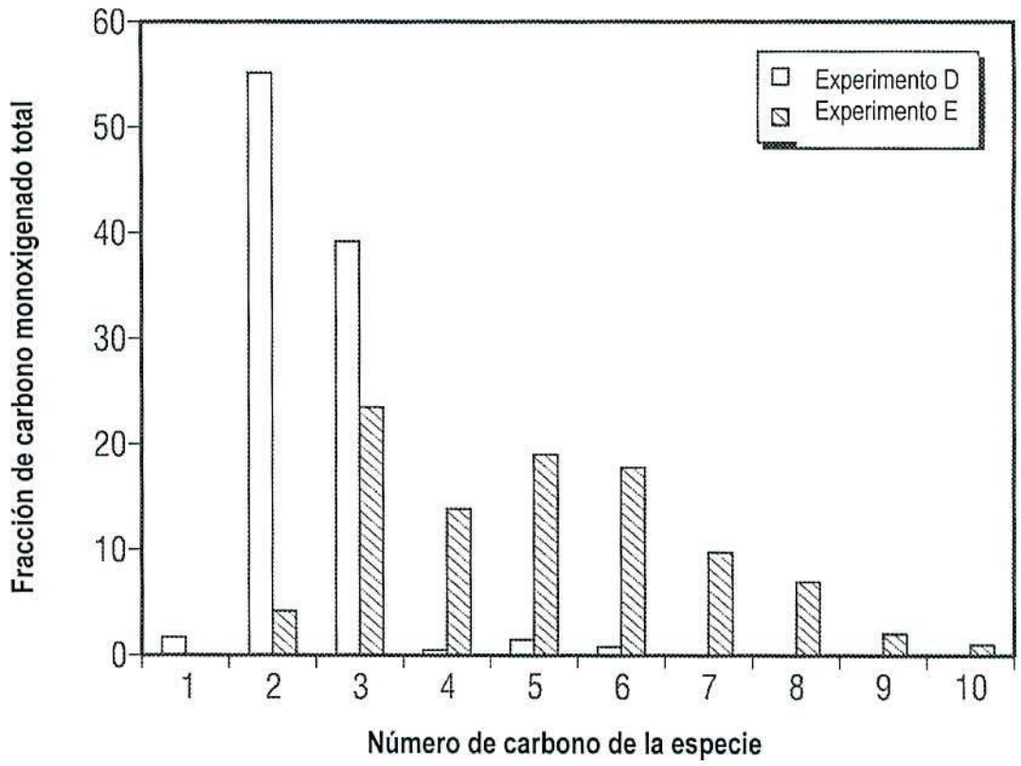

Fracción de carbono monoxigenado total
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Número de carbono de la especie
Experimento D
Experimento E

FIG. 12

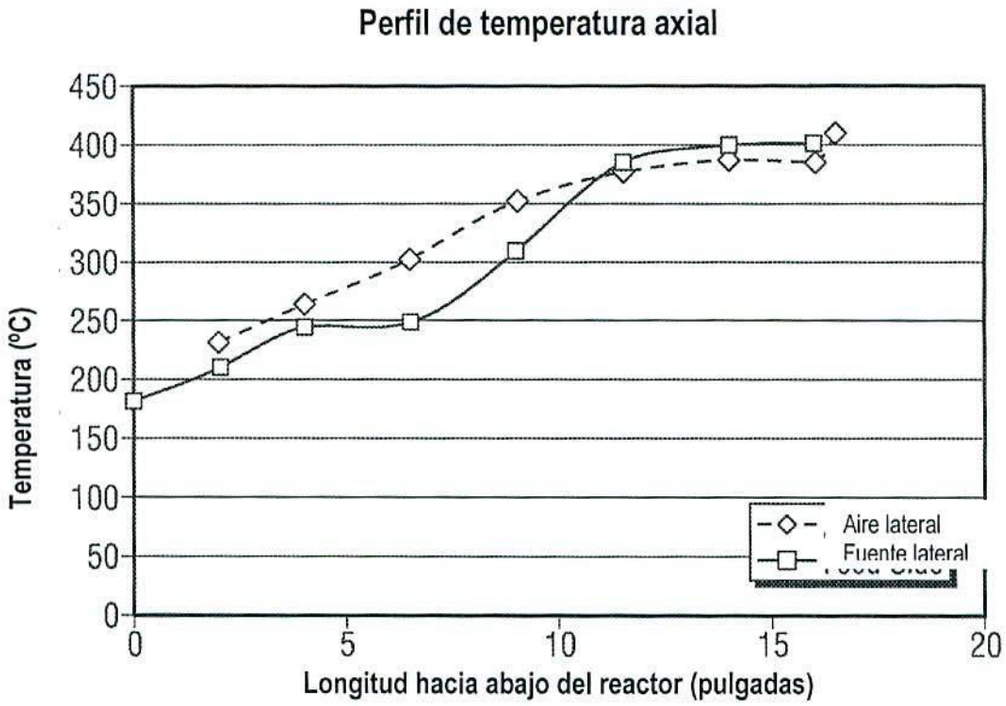

Perfil de temperatura axial
Temperatura (°C)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
Longitud hacia abajo del reactor (pulgadas)
Aire lateral
Fuente lateral

FIG. 13

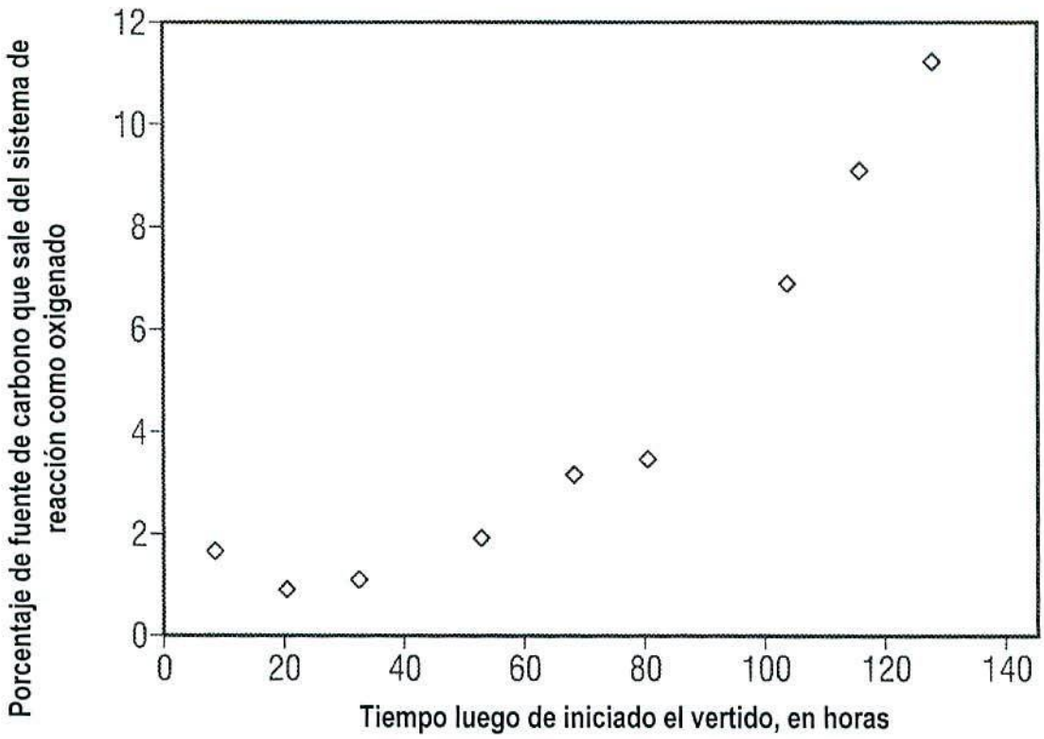

Porcentaje de fuente de carbono que sale del sistema de reacción como oxigenado
12
10
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo luego de iniciado el vertido, en horas

FIG. 14

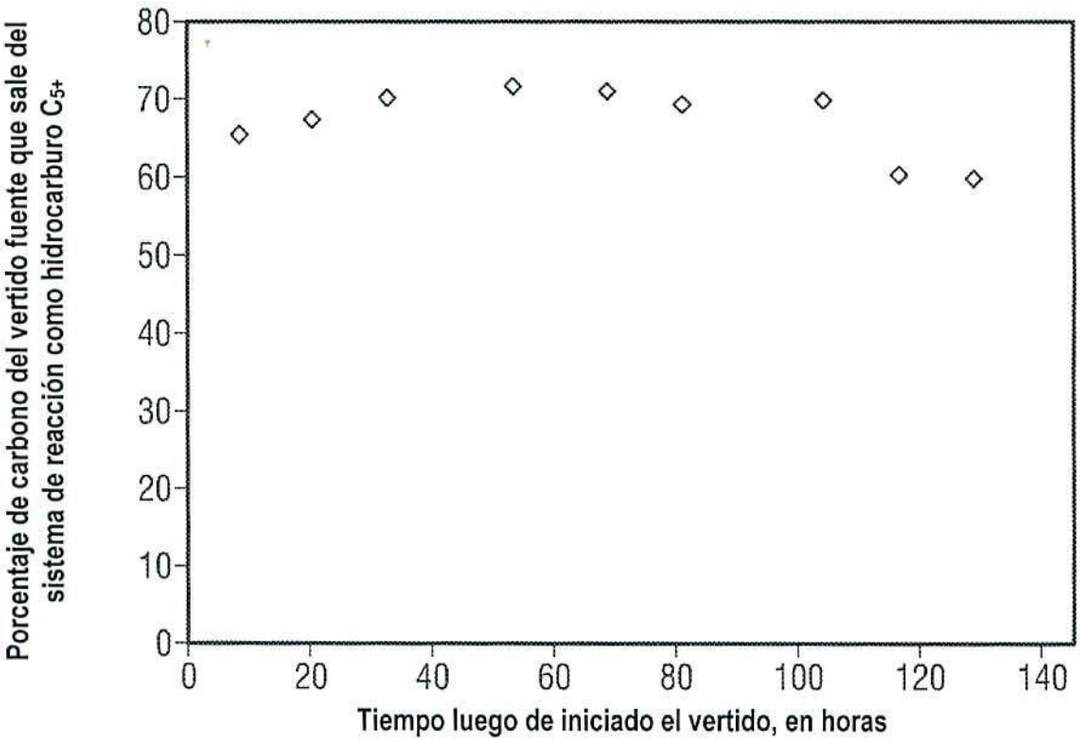

Porcentaje de carbono del vertido fuente que sale del sistema de reacción como hidrocarburo C_{5+}
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo luego de iniciado el vertido, en horas

FIG. 15

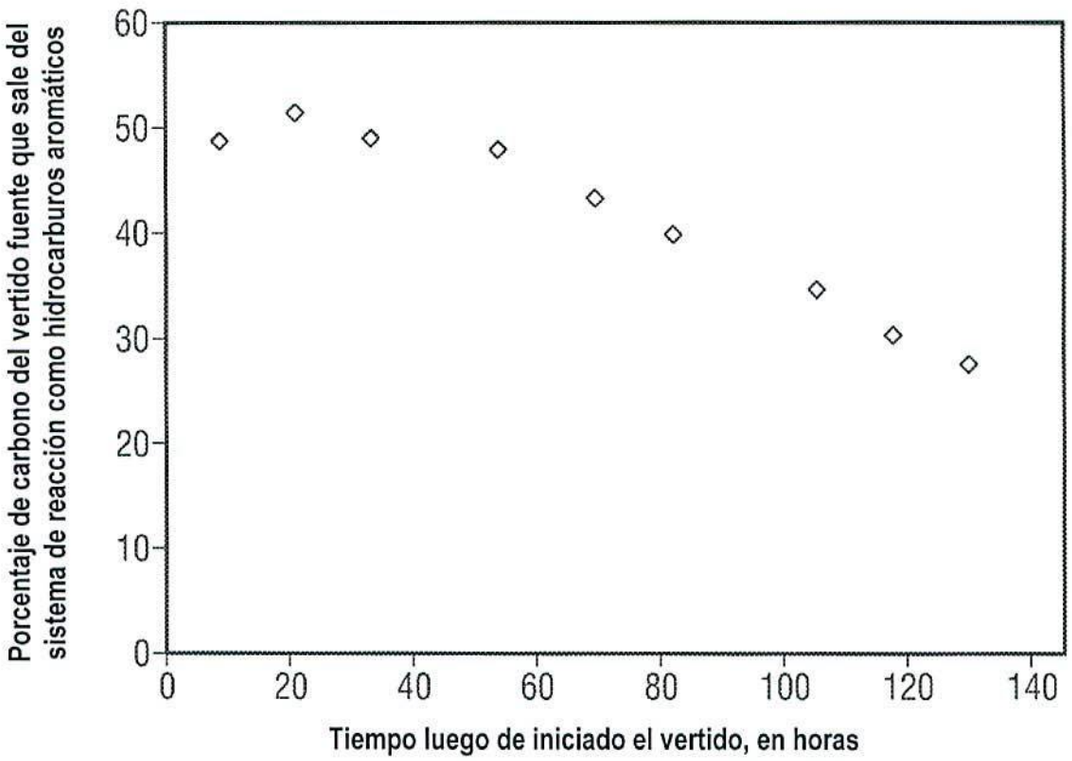

Porcentaje de carbono del vertido fuente que sale del sistema de reacción como hidrocarburos aromáticos
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo luego de iniciado el vertido, en horas

FIG. 16

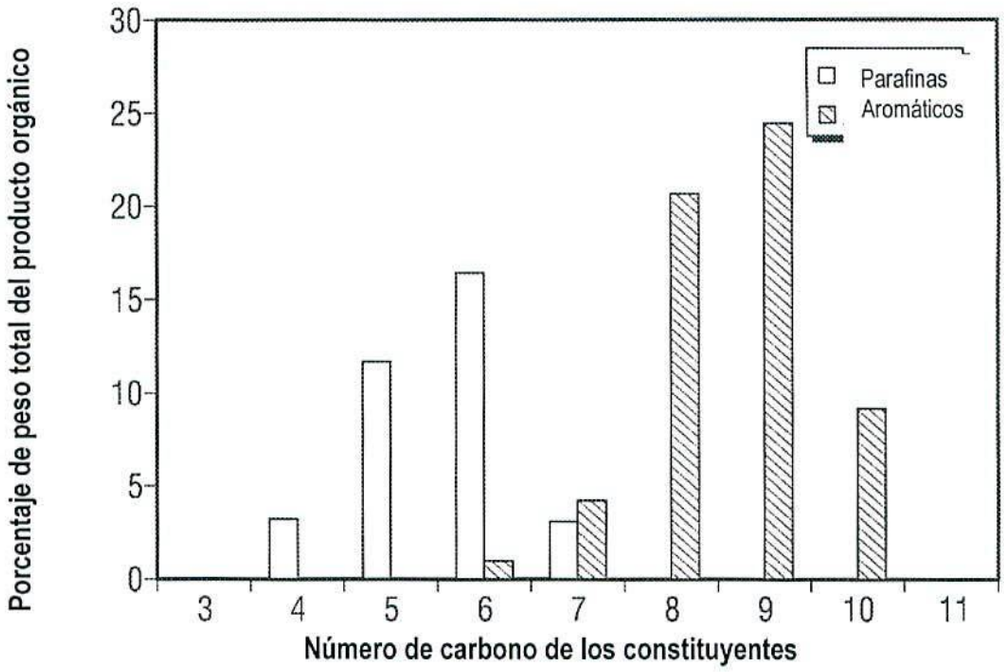

Porcentaje de peso total del producto orgánico
30
25
20
15
10
5
0
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Número de carbono de los constituyentes
Parafinas
Aromáticos

FIG. 17

212

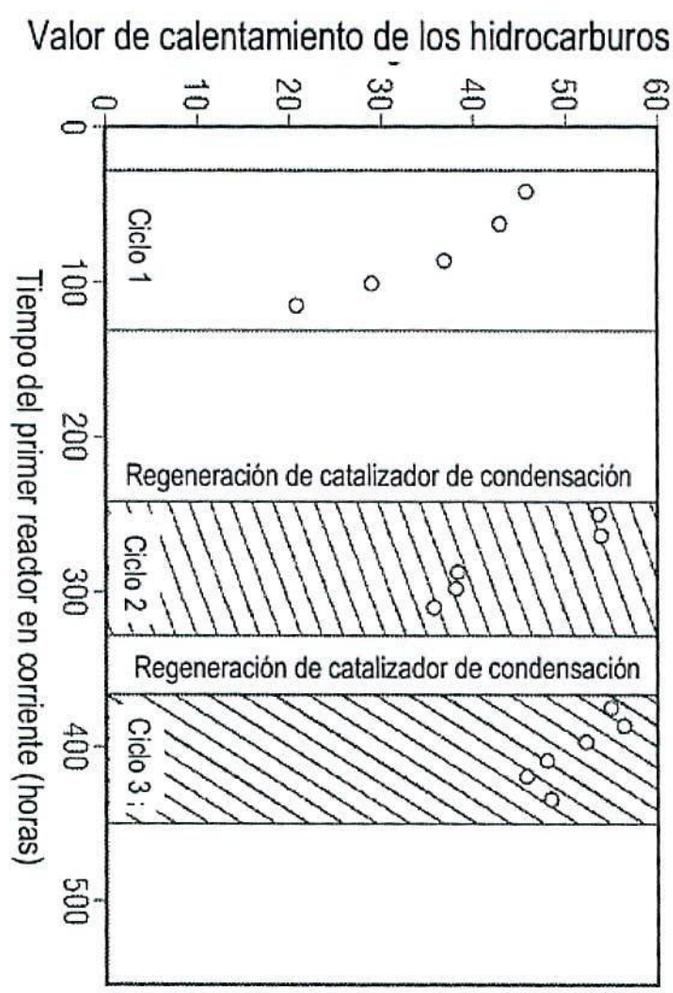

Valor de calentamiento de los hidrocarburos C5+
0
10
20
30
40
50
60
0
100
200
300
400
500
Tiempo del primer reactor en corriente (horas)
Ciclo 1
Regeneración de catalizador de condensación
Ciclo 2
Regeneración de catalizador de condensación
Ciclo 3

FIG. 18

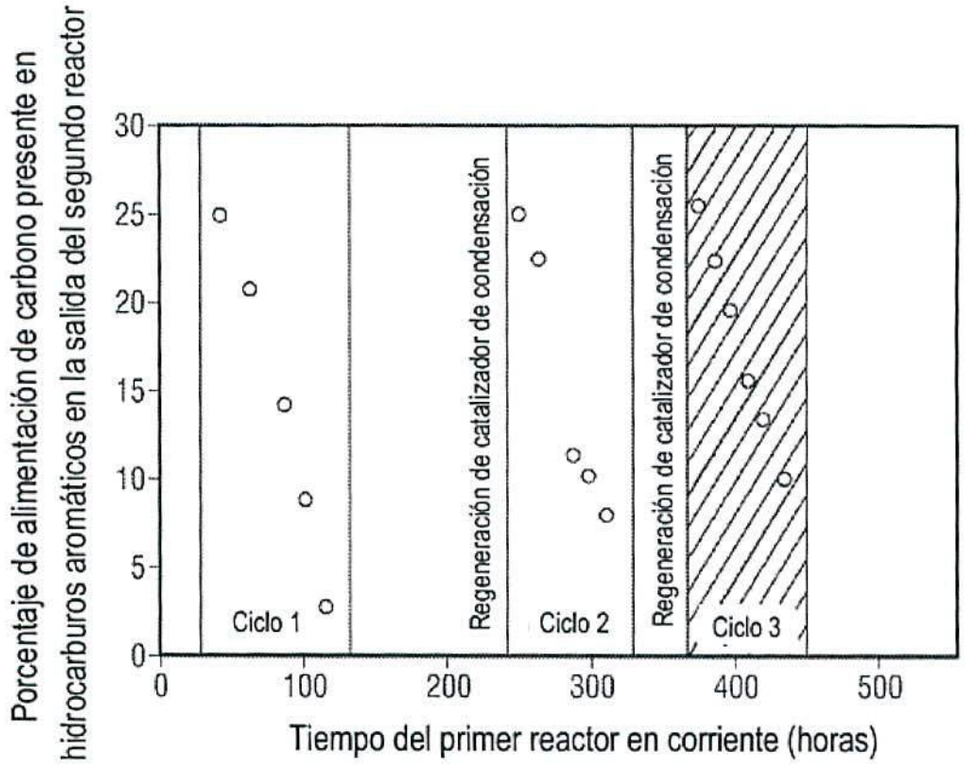

Porcentaje de alimentación de carbono presente en hidrocarburos aromáticos en la salida del segundo reactor
30
25
20
15
10
5
0
Ciclo 1
Regeneración de catalizador de condensación
Ciclo 2
Regeneración de catalizador de condensación
Ciclo 3
0
100
200
300
400
500
Tiempo del primer reactor en corriente (horas)

FIG. 19

214

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 125308

Bogotá D.C., Diciembre 05 de 2013 - 09:04:18

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	125306	05/12/2013		560.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	150.000.00
				$150.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
****

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-025912- -00007-0000
Fecha: 2013-12-05 14:14:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 214

Cod: 1826-84-001-3