SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-025912- -00000-0000
Fecha: 2011-03-03 11:28:32 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 397

No obligada a poderes y representación legal.

NOV RGI

ıstria y Comercio
E I N T E N D E N C I A
PCT
URA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 11-25912

54. **TÍTULO** COMPOSICIONES DE COMBUSTIBLES LIQUIDAS EN BASE A CARBOHIDRATOS OXIGENADOS CONDENSADOS Y DESOXIGENADOS CATALITICAMENTE

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE** SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ Y VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

DOMICILIO LA HAYA, HOLANDA Y MADISON, WISCONSIN, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, RESPECTIVAMENTE

74. **APODERADO** LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D.C.,**

05-04-2011

RMA P-10)

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-025912- -00000-0000
Fecha: 2011-03-03 11:28:32 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 397

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)

Nombre: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ y VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.**
sociedades constituidas y existentes bajo las leyes de Holanda y el Estado de Wisconsin, Estados Unidos de América.

Dirección: Carel van Bylandtlaan 30,
2596 HR La Haya,
Holanda

y

3571 Anderson Street
Madison,
Wisconsin 53704
Estados Unidos de América

Domicilio: La Haya,
Holanda

y

Madison,
Wisconsin,
Estados Unidos de América

Respectivamente

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3 REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 35.456.344 T. P. 23.555

4 INVENTOR (ES) (72)

1. **Joanna Margaret BAULDREAY**
Pool Lane,
Ince,
Chester Cheshire CH2 4NU,
Reino Unido

2. **Paul George BLOMMEL**
1684 Hawkinson Road,
Oregon,
Wisconsin 53726,
Estados Unidos de América

3. **Randy Douglas CORTRIGHT**
2117 Chadbourne Avenue,
Madison,
Wisconsin 53726,
Estados Unidos de América

4. **Richard John PRICE**
Pool Lane,
Ince,
Chester Cheshire CH2 4NU,
Reino Unido

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/055976 Fecha: 4 de septiembre de 2009
Publicación Internacional No. WO 2010/028206 A1 Fecha: 11 de marzo de 2010

(6) **Título (54)**
COMPOSICIONES DE COMBUSTIBLES LÍQUIDAS EN BASE A CARBOHIDRATOS OXIGENADOS CONDENSADOS Y DESOXIGENADOS CATALÍTICAMENTE

(7) **Clasificación Internacional (51)** C10G 003/000

(8) **Prioridad** SI☒ NO☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	US	5 de septiembre de 2008	61/094,482

(9) **Comprobante de pago No.:** 11-18702 **Fecha:** 01 de marzo de 2011

(10) **Anexos:**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $ 571.000.oo.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

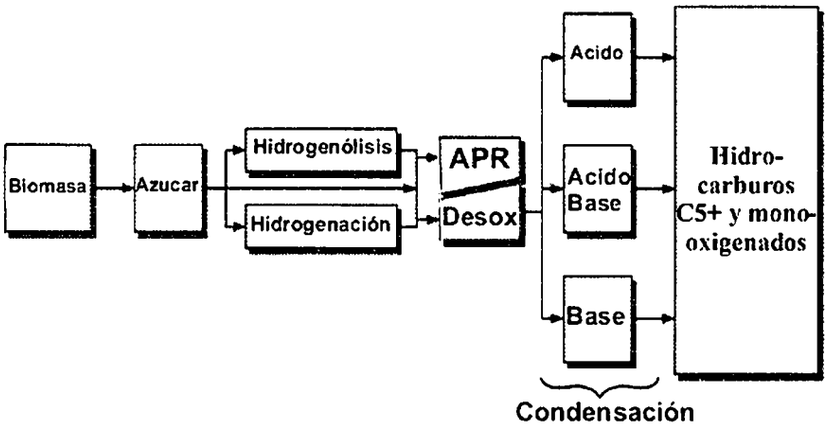


FIG. 1

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA : Luz Clemencia de Páez

C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

266 ASA

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/028206 A1

   Descripción:

   Páginas 159 en el idioma original

   Páginas 176 en español

   Reivindicaciones: Número (s) 10

   Figuras: Número (s) 19

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción de la Adición de la Sociedad **VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.,** como solicitante.

4. ☒ Extracto de publicación.

NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
11 March 2010 (11.03.2010)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2010/028206 A1

(51) International Patent Classification:
C10G 3/00 (2006.01) *C10L 1/04* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2009/055976

(22) International Filing Date:
4 September 2009 (04.09.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/094,482 5 September 2008 (05.09.2008) US

(71) Applicant *(for SM only)*: **SHELL OIL COMPANY** [US/US]; One Shell Plaza, P.O. Box 2463, Houston, Texas 77252-2463 (US).

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.** [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **BAULDREAY, Joanna Margaret** [GB/GB]; Pool Lane, Ince, Chester Cheshire CH2 4NU (GB). **BLOMMEL, Paul George** [US/US]; 1684 Hawkinson Road, Oregon, Wisconsin 53726 (US). **CORTRIGHT, Randy Douglas** [US/US]; 2117 Chadbourne Avenue, Madison, Wisconsin 53726 (US). **PRICE, Richard John** [GB/GB]; Pool Lane, Ince, Chester Cheshire CH2 4NU (GB).

(74) Agent: **IWATA, Yukiko**; Shell Oil Company, One Shell Plaza, P.O. Box 2463, Houston, Texas 77252-2463 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Continued on next page]

(54) Title: LIQUID FUEL COMPOSITIONS BASED ON CATALYTICALLY DEOXYGENATED AND CONDENSATED OXYGENATED CARBONHYDRATES

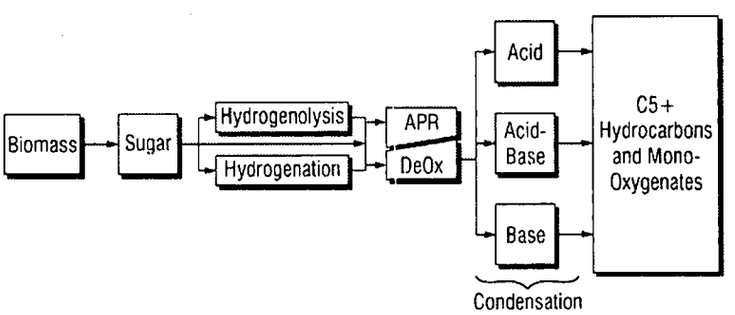


FIG. 1

(57) Abstract: The present invention provides a liquid fuel composition comprising a distillation fraction of a component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon prepared by a method comprising: providing water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase; providing H_2; catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream; and catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound, wherein the C_{4+} compound comprises a member selected from the group consisting of C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, and a mixture thereof; wherein the liquid fuel composition is selected from: a gasoline composition having an initial boiling point in the range of from 15 °C to 70 °C (IP123), a final boiling point of at most 230 °C (IP123), a RON in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699) and a MON in the range of from 75 to 100 (ASTM D2700); a diesel fuel composition having an initial boiling point in the range of from 130 °C to 230 °C (IP123), a final boiling point of at most 410 °C (IP123) and a cetane number in the range of from 35 to 120 (ASTM D613); and a kerosene composition having an initial boiling point in the range of from 80 to 150 °C, a final boiling point in the range of from 200 to 320 °C and a viscosity at -20° C in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s (ASTM D445).

WO 2010/028206 A1

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

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))*

LIQUID FUEL COMPOSITIONS BASED ON CATALYTICALLY DEOXYGENATED AND CONDENSATED OXYGENATED CARBONHYDRATES

Field of the Invention

The present invention relates to liquid fuel compositions comprising a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon.

Background of the Invention

Significant amount of attention has been placed on developing new technologies for providing energy from resources other than fossil fuels. Biomass is a resource that shows promise as a fossil fuel alternative. As opposed to fossil fuel, biomass is also renewable.

One type of biomass is plant biomass. Plant biomass is the most abundant source of carbohydrate in the world due to the lignocellulosic materials composing the cell walls in higher plants. Plant cell walls are divided into two sections, primary cell walls and secondary cell walls. The primary cell wall provides structure for expanding cells and is composed of three major polysaccharides (cellulose, pectin, and hemicellulose) and one group of glycoproteins. The secondary cell wall, which is produced after the cell has finished growing, also contains polysaccharides and is strengthened through polymeric lignin covalently cross-linked to hemicellulose. Hemicellulose and pectin are typically found in abundance, but cellulose is the predominant polysaccharide and the most abundant source of carbohydrates.

Most transportation vehicles, whether boats, trains, planes and automobiles, require high power density provided by internal combustion and/or propulsion engines. These engines require clean burning fuels which

are generally in liquid form or, to a lesser extent, compressed gases. Liquid fuels are more portable due to their high energy density and their ability to be pumped, which makes handling easier.

Currently, biomass provides the only renewable alternative for liquid transportation fuels. Unfortunately, the progress in developing new technologies for producing liquid biofuels has been slow in developing, especially for liquid fuel products that fit within the current infrastructure. Although a variety of fuels can be produced from biomass resources, such as ethanol, methanol, biodiesel, Fischer-Tropsch diesel and kerosene, and gaseous fuels, such as hydrogen and methane, these fuels can require either new distribution technologies and/or combustion technologies appropriate for their characteristics. The production of these fuels also tends to be expensive.

Ethanol, for example, is made by converting the carbohydrate from biomass into sugar, which is then converted into ethanol in a fermentation process. Ethanol is the most widely used biofuel today with current capacity of 4.3 billion gallons per year based on starch crops, such as corn. Ethanol, however, has very substantial disadvantages with respect its energy value as a fuel relative to the amount of energy needed to produce it. Ethanol produced by fermentation contains large amounts of water, typically comprising only about 5 percent of ethanol by volume in the water/alcohol fermentation product. The removal of this water is highly energy-consuming, and often requires the use of natural gas as a heat source. Ethanol also has less energy content than gasoline, which means that it takes more fuel to go the same distance. Ethanol is very corrosive

to fuel systems and cannot be transported in petroleum pipelines. As a result, ethanol is transported over-the-road in tank trucks, which increases its overall cost and energy consumption. When considering the total energy consumed by farm equipment, cultivation, planting, fertilizers, pesticides, herbicides, petroleum-based fungicides, irrigation systems, harvesting, transportation to processing plants, fermentation, distillation, drying, transport to fuel terminals and retail pumps, and lower ethanol fuel energy content, the net energy content value added and delivered to consumers is very small.

Biodiesel is another potential energy source. Biodiesel can be made from vegetable oil, animal fats, waste vegetable oils, microalgae oils or recycled restaurant greases, and is produced through a process in which organically derived oils are combined with alcohol (ethanol or methanol) in the presence of a catalyst to form ethyl or methyl ester. The biomass-derived ethyl or methyl esters can then be blended with conventional diesel fuel or used as a neat fuel (100% biodiesel). Biodiesel is also expensive to manufacture, and poses various issues in its use and combustion. For example, special handling may be required to avoid gelling in cold temperatures.

Biomass can also be gasified to produce a synthesis gas composed primarily of hydrogen and carbon monoxide, also called syngas or biosyngas. Syngas produced today is used directly to generate heat and power, but several types of biofuels may be derived from syngas. Hydrogen can be recovered from syngas, or it can be catalytically converted to methanol. The gas can also be run through a biological reactor to produce ethanol or converted using

Fischer-Tropsch catalyst into a liquid stream with properties similar to diesel fuel, called Fischer-Tropsch diesel. These processes, however, tend to be expensive.

There exists a need for liquid fuel compositions which contain a component that is derivable from biomass and that is capable of use in the current infrastructure, namely the same distribution system and the same engines without the need for special modifications. There also exists a need for liquid fuel compositions which contain a component that is derivable from biomass that do not depend on microorganisms, enzymes or other expensive and delicate manufacturing processes.

Summary of the Invention

The present invention provides a liquid fuel composition comprising a distillation fraction of a component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon prepared by a method comprising:

providing water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}C_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase;

providing H_2;

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream; and

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound,

wherein the C_{4+} compound comprises a member selected from the group consisting of C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, and a mixture thereof;

wherein the liquid fuel composition is selected from:

a gasoline composition having an initial boiling point in the range of from 15 °C to 70 °C (IP123), a final boiling point of at most 230 °C (IP123), a RON in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699) and a MON in the range of from 75 to 100 (ASTM D2700);

a diesel fuel composition having an initial boiling point in the range of from 130 °C to 230 °C (IP123), a final boiling point of at most 410 °C (IP123) and a cetane number in the range of from 35 to 120 (ASTM D613); and

a kerosene composition having an initial boiling point in the range of from 80 to 150 °C, a final boiling point in the range of from 200 to 320 °C and a viscosity at -20 °C in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s (ASTM D445).

The present invention also provides a gasoline composition comprising a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having a final boiling point in the range of from 150 to 220 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, a sulphur content of at most 5 mg/kg, an oxygen content of at most 3.5 %wt., a RON in the range of from 80 to 110, and a MON in the range of from 70 to 100, wherein said gasoline composition has an initial boiling point in the range of from 15 °C to 70 °C (IP123), a final boiling point of at most 220 °C (IP123), a RON in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699) and a MON in the range of from 75 to 100 (ASTM D2700).

The present invention also provides a diesel fuel composition comprising a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having t a T95 in the range of from 220 to 380 °C, a flash point in the range of from 30 to 70 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 900 kg/m^3, a sulphur content of at most 5 mg/kg, an oxygen content of at most 10 %wt., and a viscosity at 40 °C in the range of from 0.5 to 6 cSt, wherein said diesel fuel composition has an initial boiling point in the range of from 130 °C to 230 °C (IP123), a final boiling point of at most 410 °C (IP123) and a cetane number in the range of from 35 to 120 (ASTM D613).

The present invention also provides a kerosene composition comprising a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having an initial boiling point in the range of from 120 to 215 °C, a final boiling point in the range of from 220 to 320 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, a sulphur content of at most 0.1 %wt., a total aromatics content of at most 30 %vol., a freeze point of -40 °C or lower, a smoke point of at least 18 mm, a viscosity at -20 °C in the range of from 1 to 10 cSt, and a specific energy content in the range of from 40 to 47 MJ/kg, wherein said kerosene composition has an initial boiling point in the range of from 80 to 150 °C, a final boiling point in the range of from 200 to 320 °C and a viscosity at -20 °C in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s (ASTM D445).

The present invention also provides a method for preparing a liquid fuel composition according to the present invention, comprising admixing:

(a) a distillation fraction of a component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon prepared by a method comprising:

providing water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase;

providing H_2;

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream; and

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound,

wherein the C_{4+} compound comprises a member selected from the group consisting of C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, and a mixture thereof, with

(b) at least one fuel component.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a flow diagram illustrating various production pathways associated with the present invention.

Figure 2 illustrates potential chemical routes that allow carbohydrates, such as sugars, to be converted to non-oxygenated hydrocarbons.

Figure 3 is an illustration of various reaction pathways involved in the deoxygenation of sorbitol to oxygenates and APR hydrogen.

Figure 4 is an illustration of the thermodynamic equilibriums along the reaction pathway for converting acetone to 2-methyl pentane at 100°C and 400°C.

Figure 5 is a graph illustrating the equilibrium constants associated with the intermediate reaction products and the overall conversion for the reaction of 2 moles of acetone with 3 moles of hydrogen to form 1 mole of 2-methylpentane and 2 moles of water.

Figure 6 is a flow diagram illustrating a reactor system configured to allow for the recycle of hydrogen, oxygenates and oxygenated hydrocarbons.

Figure 7 is a flow diagram illustrating a reactor system configured to allow for the use of air or an oil as a temperature control element.

Figure 8 a flow diagram illustrating a reactor system for the present invention.

Figure 9 is a flow diagram illustrating a reactor system utilizing two reactors.

Figure 10 is a flow diagram illustrating a reactor system utilizing two feedstock lines.

Figure 11 is an illustration of a reactor useful in practicing the present invention.

Figure 12 is a graph illustrating the carbon distribution of mono-oxygenates produced from glycerol.

Figure 13 is a graph illustrating the axial temperature profile for a reactor when used to produce compounds from a feedstock of oxygenated hydrocarbons.

Figure 14 is a graph illustrating the percentage of feed carbon exiting as oxygenates from the conversion of

an oxygenate feed stream to C_{5+} compounds as a function of time.

Figure 15 is a graph illustrating the percentage of feed carbon exiting as C_{5+} hydrocarbons from the conversion of an oxygenate feed stream as a function of time.

Figure 16 is a graph illustrating the percentage of feed carbon exiting as C_{5+} aromatic hydrocarbons from the conversion of an oxygenate feed stream as a function of time.

Figure 17 is a graph showing the total weight percentage of paraffin and aromatic compounds derived from the conversion of a feed stream of sucrose and xylose.

Figure 18 is a graph illustrating the heating value of C_{5+} hydrocarbons derived from the production of gasoline from sorbitol, as a percentage of the heating value of the feed.

Figure 19 is a graph illustrating the percentage of carbon recovered as aromatic hydrocarbons from the production of gasoline from sorbitol, shown as a percentage of the carbon present in the feed.

Detailed Description of the Invention

The liquid fuel compositions of the present invention comprise a component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon. Preferably, the water-soluble oxygenated hydrocarbon is derived from biomass.

Typically, the process of preparing the component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon produces hydrocarbons, ketones and alcohols from biomass-derived oxygenated hydrocarbons, such as sugars, sugar alcohols,

cellulosics, lignocelluloses, hemicelluloses, saccharides and the like.

The component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon comprises C_{4+} alkanes, C_{4+} alkenes, C_{5+} cycloalkanes, C_{5+} cycloalkenes, aryls, fused aryls, C_{4+} alcohols, C_{4+} ketones, and mixtures thereof (collectively referred to herein as "C_{4+} compounds"). The C_{4+} hydrocarbons typically have from 4 to 30 carbon atoms and may be branched or straight chained alkanes or alkenes, or unsubstituted, mono-substituted or multi-substituted aromatics (aryls) or cycloalkanes. The C_{4+} alcohols and C_{4+} ketones may be cyclic, branched or straight chained, and have from 4 to 30 carbon atoms.

Lighter fractions, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. Moderate fractions, such as C_7-C_{14}, may be separated for kerosene, for example for use in jet fuel, while heavier fractions, i.e., C_{12}-C_{24}, may be separated for diesel fuel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or cracked to produce additional gasoline and/or diesel fractions. The C_{4+} compounds derived from water-soluble oxygenated hydrocarbons may also find use as industrial chemicals, such as xylene, whether as an intermediate or an end product.

Process of Preparing the Component Derived from a Water-Soluble Oxygenated Hydrocarbon

The general process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon is illustrated in Figure 1. A feedstock solution containing a water-soluble oxygenated hydrocarbon having one or more carbon atoms is reacted with hydrogen over a deoxygenation catalyst to produce oxygenates, and then the oxygenates are reacted over a condensation catalyst under conditions of temperature and pressure effective to

cause a condensation reaction that produces the C_{4+} compounds. The hydrogen may originate from any source, but is preferably derived *in situ* or in parallel from biomass using aqueous phase reforming. The hydrogen and oxygenated hydrocarbons may also be supplemented with recycled hydrogen and oxygenated hydrocarbons derived from the process. The oxygenated hydrocarbon may be a monosaccharide, disaccharide, polysaccharide, cellulose, hemicellulose, lignin, sugar, sugar alcohol or other polyhydric alcohols, or may be derived from the hydrogenation of a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan, or the hydrogenolysis of a sugar, sugar alcohol, polysaccharide, monosaccharide, disaccharide or polyhydric alcohol.

One unique aspect about the process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention is that the C_{4+} compounds are derived from biomass components using catalytic processes instead of microorganisms, enzymes, high temperature gasification or transesterification methods. The process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention can also generate hydrogen *in situ* to avoid reliance on external hydrogen sources, such as hydrogen generated from the steam reforming of natural gas, or the electrolysis or thermolysis of water. The process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention also generates water, which may be recycled and used in upstream processes or returned to the environment. The process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention is also able to generate non-condensable fuel gases for

purposes of providing a heat source within the reactor system or for external processes.

Carbohydrates are the most widely distributed, naturally occurring organic compounds on Earth. Carbohydrates are produced during photosynthesis, a process in which the energy from the sun is converted into chemical energy by combining carbon dioxide with water to form carbohydrates and oxygen:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow{\text{Sunlight}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

The energy from sunlight is stored through this process as chemical energy in the form of carbohydrates in plants. The carbohydrates, especially when in a sugar form, are highly reactive compounds that are readily oxidized by living material to generate energy, carbon dioxide and water. Plant materials store these carbohydrates either as sugars, starches, polymeric cellulose, and/or hemi-cellulose.

The presence of oxygen in the molecular structure of carbohydrates contributes to the reactivity of sugars in biological systems. Ethanol fermentation technology takes advantage of this highly reactive nature by forming ethanol at ambient temperatures. The fermentation technology essentially de-functionalizes the highly reactive sugar to generate a partially oxidized hydrocarbon, ethanol. Ethanol, however, has very substantial disadvantages with respect its energy value as highlighted above.

Figure 2 shows potential chemical routes that allow carbohydrates, such as sugars, to be converted to non-oxygenated hydrocarbons. Water soluble carbohydrates are known to react with hydrogen over catalyst(s) to generate polyhydric alcohols, either by hydrogenation or hydrogenolysis. The hydrogen has historically been

generated externally, i.e., from natural gas or by other processes, but can now be generated *in situ* or in parallel according to the present invention through the aqueous-phase reforming of the polyhydric alcohol.

The aqueous-phase reforming (APR) of the polyhydric alcohol proceeds through the formation of an aldehyde (shown in Figure 2) where the aldehyde reacts over a catalyst with water to form hydrogen, carbon dioxide, and a smaller polyhydric alcohol. The polyhydric alcohol can further react with hydrogen over a catalyst through a series of deoxygenation reactions to form either alcohol, ketone, or aldehydes species that can undergo condensation reactions to form either larger carbon number straight chain compounds, branched chain compounds, or cyclic compounds. The condensation reactions can be either acid catalyzed, base catalyzed, or both acid and base catalyzed. The resulting compounds may be hydrocarbons or hydrocarbons containing oxygen, the oxygen of which can be removed through the reaction with hydrogen over a catalyst. The resulting condensed products include C_{4+} alcohols, C_{4+} ketones, C_{4+} alkanes, C_{4-} alkenes, C_{5+} cycloalkanes, C_{5+} cycloalkenes, aryls, fused aryls, and mixtures thereof. The mixtures can be fractionated and blended to produce the appropriate mixtures of molecules typically used in gasoline, kerosene (for example as jet fuel), or diesel fuels.

The de-functionalization begins by reacting the glucose with hydrogen in either a hydrogenation reaction or hydrogenolysis reaction to convert the cyclic sugar molecule to its corresponding linear alcohol, sorbitol, or lower polyhydric alcohols, such as glycerol, propylene glycol, ethylene glycol, xylitol, among others. As indicated above, the hydrogen may be from any source, but

is preferably hydrogen generated *in situ* by aqueous phase reforming or excess hydrogen recycled from the reactor system.

During the aqueous phase reforming process, the carbohydrate first undergoes dehydrogenation to provide adsorbed intermediates, prior to cleavage of C-C or C-O bonds. Subsequent cleavage of C-C bonds leads to the formation of CO and H_2, with the CO then reacting with water to form CO_2 and H_2 by the water-gas shift reaction. Various APR methods and techniques are described in U.S. Patent Nos. 6,699,457; 6,964,757 and 6,964,758; and U.S. Patent Application No. 11,234,727 (all to Cortright et al., and entitled "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and U.S. Patent No. 6,953,873 (to Cortright et al., and entitled "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and WO 2007/075476 A2 (to Cortright et al., and entitled "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"), all of which are incorporated herein by reference. The term "aqueous phase reforming" and "APR" shall generically denote the reforming of oxygenated hydrocarbons and water to yield hydrogen and carbon dioxide, regardless of whether the reactions takes place in the gaseous phase or in the condensed liquid phase. "APR H_2" shall generically refer to the hydrogen produced by the APR process.

The resulting oxygenated hydrocarbon, namely the sorbitol or glycerol, propylene glycol, ethylene glycol, xylitol, etc., are further defunctionalized through deoxygenation reactions to form oxygenates, such as alcohols, ketones, aldehydes, furans, diols, triols, hydroxy carboxylic acids, and carboxylic acids for use in later condensation reactions. Figure 3 illustrates

various reaction pathways involved in the deoxygenation of sorbitol to oxygenates and APR hydrogen. In general, without being limited to any particular theory, it is believed that the deoxygenation reactions involves a combination of various different reaction pathways, including without limitation: hydrodeoxygenation, consecutive dehydration-hydrogenation, hydrogenolysis, hydrogenation and dehydration reactions, resulting in the removal of oxygen from the oxygenated hydrocarbon to arrive at a hydrocarbon molecule having the general formula $C_{1+}O_{1-3}$.

The oxygenates produced are then converted into C_{4+} compounds by condensation. Without being limited to any specific theories, it is believed that the acid condensation reactions generally consist of a series of steps involving: (a) the dehydration of oxygenates to olefins; (b) oligomerization of the olefins; (c) cracking reactions; (d) cyclization of larger olefins to form aromatics; (e) paraffin isomerization; and (f) hydrogen-transfer reactions to form paraffins. Basic condensation reactions are believed to generally consist of a series of steps involving: (1) aldol condensation to form a β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde; (2) dehydration of the β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde to form a conjugated enone; (3) hydrogenation of the conjugated enone to form a ketone or aldehyde, which may participate in further condensation reactions or conversion to an alcohol or hydrocarbon; and (4) hydrogenation of carbonyls to alcohols, or vice-versa. Acid-base condensation reactions are believed to generally involve any of the previous acidic and/or basic reactions steps.

In certain embodiments, the condensation reactions occur at typical condensation temperatures and pressures.

However, in various embodiments, it may also be more favorable to conduct the condensation reactions at temperature and/or pressure conditions that are elevated as compared to typical condensation processes. Generally, conducting condensation reactions under elevated conditions results in unfavorable thermodynamics that limit the extent of conversion to condensation products. The present invention has revealed that conducting the reaction with the condensation catalysts and at the temperatures and pressures described below overcomes these limitations and unexpectedly promotes an immediate conversion of the condensation products to hydrocarbons, ketones and alcohols. The conversion, in turn, removes the condensation products from the reaction, thereby overcoming the thermodynamic limitations of the system to allow additional condensation reactions to occur. Elevated temperature and/or pressure conditions also avoid excessive conversion of the oxygenates directly to their corresponding hydrocarbons. The process also has the added benefit of allowing for the condensation reactions, deoxygenation reactions and APR reactions to occur in a single reactor and under steady-state equilibrium.

For any given reaction, the free energy change is indicative of the favorability of the forward reaction. The more negative the free energy change, the more favorable the reaction. As a result, reactions associated with a highly negative change in free energy are generally favorable and have the potential to exhibit high conversions to reaction products. Conversely, reactions associated with positive changes in free energy are not favorable and are inherently limited in the extent to which reactants are converted to products. As

an illustration, Figure 4 shows the free energy changes associated with steps along the reaction pathway for converting acetone and hydrogen to a C_6 hydrocarbon (2-methylpentane) and water at 100°C and 400°C. The known free energy levels of the stable intermediates derived along this pathway are shown with a solid line. The first step in the reaction pathway is the aldol condensation of two molecules of acetone to form one molecule of diacetone alcohol. The reaction at the lower temperature (100°C) has a free energy change of -53 KJ/mole and is thermodynamically favored, while the reaction at the higher temperature (400°C) is less favorable due to a free energy change of -10 KJ/mole. The implication is that the maximum conversion of pure acetone to diacetone alcohol for this step decreases as the temperature is increased (greater than 99% theoretical maximal conversion at 100°C at atmospheric pressure, to only 15% at 400°C at atmospheric pressure). Accordingly, the thermodynamic equilibrium limitation imposes an absolute limit to the amount of diacetone alcohol that may be produced under given conditions and in the absence of other reactions. This is further illustrated in Figure 5, which provides the equilibrium constants associated with the intermediate reaction products and the overall conversion for the reaction of 2 moles of acetone with 3 moles of hydrogen to form 1 mole of 2-methylpentane and 2 moles of water. It can be seen that the equilibrium constant for the conversion of acetone to diacetone alcohol decreases with increasing temperature.

The present invention obviates this issue by immediately converting the condensation product to a compound that provides a more favorable reaction environment. In the case above, by removing the diacetone

alcohol from the reaction mixture through a dehydration reaction that forms mesityl oxide, additional diacetone alcohol can be formed. In particular, the combination of a condensation and dehydration step to provide mesityl oxide and water from acetone provides a slightly more favorable reaction environment. As illustrated in Figure 5, the conversion of acetone to mesityl oxide and water is slightly more favorable at the higher temperatures.

The total reaction system pressure also has a beneficial effect on the maximal theoretical extent to which reactant may form a product. Considering the condensation reaction example above, the conversion of acetone to diacetone alcohol is limited to 15% at 400°C at atmospheric pressure with pure acetone feed. By increasing the system pressure to 600 psi gauge pressure, the equilibrium conversion shifts so that up to 76% conversion may be achieved at the same temperature. For reactions exhibiting a net decrease in the number of moles of product as compared to the moles of reactant, an increase in system pressure (with all other conditions held constant) will act to increase the equilibrium product conversion. For the overall conversion of ketones to hydrocarbons, there is typically a net decrease in the moles of product compared to the moles of reactant, thus higher reaction pressures would lead to higher potential equilibrium conversions.

The process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention strikes a balance with the above thermodynamic limitations by operating with condensation catalysts and at temperature and pressure conditions that offset any reduction in the production of condensation products with an increase in the conversion to other downstream

products. The kinetics of the entire system is also more favorable such that products may be produced continuously and at a more desirable rate. In terms of scaled-up production, after start-up, the reactor systems may be process controlled, and the reactions could proceed at steady-state equilibrium.

Oxygenates

The C_{4+} compounds are derived from oxygenates. As used herein in relation to the process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, "oxygenates" generically refers to hydrocarbon compounds having 1 or more carbon atoms and between 1 and 3 oxygen atoms (referred to herein as $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbons), such as alcohols, ketones, aldehydes, furans, hydroxy carboxylic acids, carboxylic acids, diols and triols. Preferably, the oxygenates have from 1 to 6 carbon atoms, or 2 to 6 carbon atoms, or 3 to 6 carbon atoms. Alcohols may include, without limitation, primary, secondary, linear, branched or cyclic C_{1+} alcohols, such as methanol, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, butanol, pentanol, cyclopentanol, hexanol, cyclohexanol, 2-methyl-cyclopentanonol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, and isomers thereof. The ketones may include, without limitation, hydroxyketones, cyclic ketones, diketones, acetone, propanone, 2-oxopropanal, butanone, butane-2,3-dione, 3-hydroxybutan-2-one, pentanone, cyclopentanone, pentane-2,3-dione, pentane-2,4-dione, hexanone, cyclohexanone, 2-methyl-cyclopentanone, heptanone, octanone, nonanone, decanone, undecanone, dodecanone, methylglyoxal, butanedione, pentanedione, diketohexane, and isomers thereof. The aldehydes may include, without limitation,

hydroxyaldehydes, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, undecanal, dodecanal, and isomers thereof. The carboxylic acids may include, without limitation, formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, isomers and derivatives thereof, including hydroxylated derivatives, such as 2-hydroxybutanoic acid and lactic acid. The diols may include, without limitation, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, heptanediol, octanediol, nonanediol, decanediol, undecanediol, dodecanediol, and isomers thereof. The triols may include, without limitation, glycerol, 1,1,1 tris(hydroxymethyl)-ethane (trimethylolethane), trimethylolpropane, hexanetriol, and isomers thereof. Furans and furfurals include, without limitation, furan, tetrahydrofuran, dihydrofuran, 2-furan methanol, 2-methyl-tetrahydrofuran, 2,5-dimethyl-tetrahydrofuran, 2-methyl furan, 2-ethyl-tetrahydrofuran, 2-ethyl furan, hydroxylmethylfurfural, 3-hydroxytetrahydrofuran, tetrahydro-3-furanol, 2,5-dimethyl furan, 5-hydroxymethyl-2(5H)-furanone, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydro-2-furoic acid, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydrofurfuryl alcohol, 1-(2-furyl)ethanol, hydroxymethyltetrahydrofurfural, and isomers thereof.

The oxygenates may originate from any source, but are preferably derived from biomass. As used herein, the term "biomass" refers to, without limitation, organic materials produced by plants (such as leaves, roots, seeds and stalks), and microbial and animal metabolic wastes. Common sources of biomass include: (1)

agricultural wastes, such as corn stalks, straw, seed hulls, sugarcane leavings, bagasse, nutshells, and manure from cattle, poultry, and hogs; (2) wood materials, such as wood or bark, sawdust, timber slash, and mill scrap; (3) municipal waste, such as waste paper and yard clippings; and (4) energy crops, such as poplars, willows, switch grass, alfalfa, prairie bluestream, corn, soybean, and the like. The term also refers to the primary building blocks of the above, namely, saccharides, lignin, cellulosics, hemicellulose and starches, among others.

Oxygenates from biomass may be produced by any known method. Such methods include fermentation technologies using enzymes or microorganisms, Fischer-Tropsch reactions to produce C_{2-10} alpha alcohols, and pyrolysis technologies to produce alcohols from oil, among others. In one embodiment, the oxygenates are produced using catalytic reforming technologies, such as the BioForming™ technology developed by Virent Energy Systems, Inc. (Madison, Wisconsin).

Oxygenated Hydrocarbons

In one embodiment, the oxygenates are derived from the catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons. The oxygenated hydrocarbons may be any water-soluble oxygenated hydrocarbon having one or more carbon atoms and at least one oxygen atom (referred to herein as $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbons). Preferably, the oxygenated hydrocarbon has 2 to 12 carbon atoms ($C_{1-12}O_{1-11}$ hydrocarbon), and more preferably 2 to 6 carbon atoms ($C_{1-6}O_{1-6}$ hydrocarbon). The oxygenated hydrocarbon may also have an oxygen-to-carbon ratio ranging from 0.5:1 to 1.5:1, including ratios of 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0, and other ratios between. In one example, the oxygenated hydrocarbon has

an oxygen-to-carbon ratio of 1:1. Nonlimiting examples of preferred water-soluble oxygenated hydrocarbons include monosaccharides, disaccharides, polysaccharides, sugar, sugar alcohols, alditols, ethanediol, ethanedione, acetic acid, propanol, propanediol, propionic acid, glycerol, glyceraldehyde, dihydroxyacetone, lactic acid, pyruvic acid, malonic acid, butanediols, butanoic acid, aldotetroses, tautaric acid, aldopentoses, aldohexoses, ketotetroses, ketopentoses, ketohexoses, alditols, hemicelluloses, cellulosic derivatives, lignocellulosic derivatives, starches, polyols and the like. Preferably, the oxygenated hydrocarbon includes sugar, sugar alcohols, saccharides and other polyhydric alcohols. More preferably, the oxygenated hydrocarbon is a sugar, such as glucose, fructose, sucrose, maltose, lactose, mannose or xylose, or a sugar alcohol, such as arabitol, erythritol, glycerol, isomalt, lactitol, malitol, mannitol, sorbitol, xylitol, ribitol, or glycol.

Oxygenated hydrocarbons shall also refer to and include alcohols derived by hydrogenation or hydrogenolysis of any of the foregoing. In certain embodiments, it may be preferable to convert the starting oxygenated hydrocarbon to another oxygenated hydrocarbon form that can be more readily converted to the desired oxygenates (e.g., primary, secondary, tertiary or polyhydric alcohols). For instance, some sugars may not convert as efficiently to oxygenates as compared to their corresponding sugar alcohol derivatives. It may therefore be desirable to convert the starting material, such as a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan, into its corresponding alcohol derivative, such as by hydrogenation, or to smaller alcohol molecules, such as by hydrogenolysis.

Various processes are known for hydrogenating sugars, furfurals, carboxylic acids, ketones, and furans to their corresponding alcohol form, including those disclosed by: B.S. Kwak et al. (WO2006/093364A1 and WO 2005/021475A1), involving the preparation of sugar alditols from monosaccharides by hydrogenation over a ruthenium catalyst; and Elliot et al. (U.S. Patent Nos. 6,253,797 and 6,570,043), disclosing the use of a nickel and rhenium free ruthenium catalyst on a more than 75% rutile titania support to convert sugars to sugar alcohols, all incorporated herein by reference. Other suitable ruthenium catalysts are described by Arndt et al. in published U.S. patent application 2006/0009661 (filed December 3, 2003), and Arena in U.S. Patent Nos. 4,380,679 (filed April 12, 1982), 4,380,680 (filed May 21, 1982), 4,503,274 (filed August 8, 1983), 4,382,150 (filed January 19, 1982), and 4,487,980 (filed April 29, 1983), all incorporated herein by reference. The hydrogenation catalyst generally includes Cu, Re, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Os, Ir, and alloys or combinations thereof, either alone or with promoters such as W, Mo, Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, B, P, Bi, and alloys or combinations thereof. The hydrogenation catalyst may also include any one of the supports further described below, and depending on the desired functionality of the catalyst. Other effective hydrogenation catalyst materials include either supported nickel or ruthenium modified with rhenium. In general, the hydrogenation reaction is carried out at hydrogenation temperatures of between about 80°C to 250°C, and hydrogenation pressures in the range of about 100 psig to 2000 psig. The hydrogen used in the reaction may include *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

The hydrogenation catalyst may also include a supported Group VIII metal catalyst and a metal sponge material, such as a sponge nickel catalyst. Activated sponge nickel catalysts (e.g., Raney nickel) are a well-known class of materials effective for various hydrogenation reactions. One type of sponge nickel catalyst is the type A7063 catalyst available from Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn. The type A7063 catalyst is a molybdenum promoted catalyst, typically containing approximately 1.5% molybdenum and 85% nickel. The use of the sponge nickel catalyst with a feedstock comprising xylose and dextrose is described by M. L. Cunningham et al. in U.S. 6,498,248, filed September 9, 1999, incorporated herein by reference. The use of a Raney nickel catalyst with hydrolyzed cornstarch is also described in U.S. 4,694,113, filed June 4, 1986, and incorporated herein by reference.

The preparation of suitable Raney nickel hydrogenation catalysts is described by A. Yoshino et al. in published U.S. patent application 2004/0143024, filed November 7, 2003, incorporated herein by reference. The Raney nickel catalyst may be prepared by treating an alloy of approximately equal amounts by weight of nickel and aluminum with an aqueous alkali solution, e.g., containing about 25 wt. % of sodium hydroxide. The aluminum is selectively dissolved by the aqueous alkali solution leaving particles having a sponge construction and composed predominantly of nickel with a minor amount of aluminum. Promoter metals, such as molybdenum or chromium, may be also included in the initial alloy in an amount such that about 1-2 wt. % remains in the sponge nickel catalyst.

In another embodiment, the hydrogenation catalyst is prepared by impregnating a suitable support material with a solution of ruthenium (III) nitrosylnitrate, ruthenium (III) nitrosylnitrate, or ruthenium (III) chloride in water to form a solid that is then dried for 13 hours at 120°C in a rotary ball oven (residual water content is less than 1% by weight). The solid is then reduced at atmospheric pressure in a hydrogen stream at 300°C (uncalcined) or 400°C (calcined) in the rotary ball furnace for 4 hours. After cooling and rendering inert with nitrogen, the catalyst may then be passivated by passing over 5% by volume of oxygen in nitrogen for a period of 120 minutes.

In yet another embodiment, the hydrogenation reaction is performed using a catalyst comprising a nickel-rhenium catalyst or a tungsten-modified nickel catalyst. One example of a suitable hydrogenation catalyst is the carbon-supported nickel-rhenium catalyst composition disclosed by Werpy et al. in U.S. 7,038,094, filed September 30, 2003, and incorporated herein by reference.

In other embodiments, it may also be desirable to convert the starting oxygenated hydrocarbon, such as a sugar, sugar alcohol or other polyhydric alcohol, to a smaller molecule that can be more readily converted to the desired oxygenates, such as by hydrogenolysis. Such smaller molecules may include primary, secondary, tertiary or polyhydric alcohols having less carbon atoms than the originating oxygenated hydrocarbon. Various processes are known for such hydrogenolysis reactions, including those disclosed by: Werpy et al. in U.S. Patent Nos. 6,479,713 (filed October 23, 2001), 6,677,385 (filed August 6, 2002), 6,6841,085 (filed October 23, 2001) and

7,083,094 (filed September 30, 2003), all incorporated herein by reference and describing the hydrogenolysis of 5 and 6 carbon sugars and sugar alcohols to propylene glycol, ethylene glycol and glycerol using a rhenium-containing multi-metallic catalyst. Other systems include those described by Arena in U.S. Patent No. 4,401,823 (filed May 18, 1981) directed to the use of a carbonaceous pyropolymer catalyst containing transition metals (such as chromium, molybdenum, tungsten, rhenium, manganese, copper, cadmium) or Group VIII metals (such as iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium and osmium) to produce alcohols, acids, ketones, and ethers from polyhydroxylated compounds, such as sugars and sugar alcohols, and U.S. Patent No. 4,496,780 (filed June 22, 1983) directed to the use of a catalyst system having a Group VIII noble metal on a solid support with an alkaline earth metal oxide to produce glycerol, ethylene glycol and 1, 2-propanediol from carbohydrates, each incorporated herein by reference. Another system includes that described by Dubeck et al. in U.S. Patent No. 4,476,331 (filed September 6, 1983) directed to the use of a sulfide-modified ruthenium catalyst to produce ethylene glycol and propylene glycol from larger polyhydric alcohols, such as sorbitol, also incorporated herein by reference. Other systems include those described by Saxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni,MoandCu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis," Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005), describing the use of Ni, W, and Cu on a kieselguhr support, incorporated herein by reference.

In one embodiment, the hydrogenolysis catalyst includes Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Pt, Pd,

Rh, Ru, Ir, or Os, and alloys or combinations thereof, either alone or with promoters such as Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, B, O and alloys or combinations thereof. Other effective hydrogenolysis catalyst materials may include the above metals combined with an alkaline earth metal oxide or adhered to catalytically active support, such as kieselguhr, or any one of the supports further described below.

The process conditions for carrying out the hydrogenolysis reaction will vary depending on the type of feedstock and desired products. In general, the hydrogenolysis reaction is conducted at temperatures of at least 110°C, or between 110°C and 300°C, or between 170°C and 240°C. The reaction should also be conducted under basic conditions, preferably at a pH of about 8 to about 13, or at a pH of about 10 to about 12. The reaction should also be conducted at pressures of between about 10 psig and 2400 psig, or between about 250 psig and 2000 psig, or between about 700 psig and 1600 psig.

The hydrogen used in the reaction may include *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

Production of Oxygenates

The oxygenates are prepared by reacting an aqueous feedstock solution containing water and the water soluble oxygenated hydrocarbons with hydrogen over a catalytic material to produce the desired oxygenates. Preferably, the hydrogen is generated *in situ* using aqueous phase reforming (*in situ* generated H_2 or APR H_2), or a combination of APR H_2, external H_2 or recycled H_2, or just simply external H_2 or recycled H_2. The term "external H_2" refers to hydrogen that does not originate from the feedstock solution, but is added to the reactor system

from an external source. The term "recycled H_2" refers to unconsumed hydrogen that originates from the feedstock solution, and which is collected and then recycled back into the reactor system for further use. External H_2 and recycled H_2 may also be referred to collectively or individually as "supplemental H_2." In general, supplemental H_2 may be added for purposes of supplementing the APR hydrogen, or to substitute the inclusion of an APR hydrogen production step, or to increase the reaction pressure within the system, or to increase the molar ratio of hydrogen to carbon and/or oxygen in order to enhance the production yield of certain reaction product types, such as ketones and alcohols.

In processes utilizing APR H_2, the oxygenates are prepared by catalytically reacting a portion of the aqueous feedstock solution containing water and the water soluble oxygenated hydrocarbons in the presence of an APR catalyst at a reforming temperature and reforming pressure to produce the APR H_2, and catalytically reacting the APR H_2 (and recycled H_2 and/or external H_2) with a portion of the feedstock solution in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce the desired oxygenates. In systems utilizing recycled H_2 or external H_2 as a hydrogen source, the oxygenates are simply prepared by catalytically reacting the recycled H_2 and/or external H_2 with the feedstock solution in the presence of the deoxygenation catalyst at the deoxygenation temperatures and pressures. In each of the above, the oxygenates may also include recycled oxygenates (recycled $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbons). Unless otherwise indicated, any discussions of APR catalysts and

deoxygenation catalysts are non-limiting examples of suitable catalytic materials.

The deoxygenation catalyst is preferably a heterogeneous catalyst having one or more materials capable of catalyzing a reaction between hydrogen and the oxygenated hydrocarbon to remove one or more of the oxygen atoms from the oxygenated hydrocarbon to produce alcohols, ketones, aldehydes, furans, carboxylic acids, hydroxy carboxylic acids, diols and triols. In general, the materials will be adhered to a support and may include, without limitation, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, alloys and combinations thereof. The deoxygenation catalyst may include these elements alone or in combination with one or more Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, and combinations thereof. In one embodiment, the deoxygenation catalyst includes Pt, Ru, Cu, Re, Co, Fe, Ni, W or Mo. In yet another embodiment, the deoxygenation catalyst includes Fe or Re and at least one transition metal selected from Ir, Ni, Pd, P, Rh, and Ru. In another embodiment, the catalyst includes Fe, Re and at least Cu or one Group VIIIB transition metal. The support may be any one of the supports further described below, including a nitride, carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, zinc oxide, chromia, boron nitride, heteropolyacids, kieselguhr, hydroxyapatite, and mixtures thereof. The deoxygenation catalyst may also be atomically identical to the APR catalyst or the condensation catalyst.

The deoxygenation catalyst may also be a bi-functional catalyst. For example, acidic supports (e.g., supports having low isoelectric points) are able to catalyze dehydration reactions of oxygenated compounds,

followed by hydrogenation reactions on metallic catalyst sites in the presence of H_2, again leading to carbon atoms that are not bonded to oxygen atoms. The bi-functional dehydration/ hydrogenation pathway consumes H_2 and leads to the subsequent formation of various polyols, diols, ketones, aldehydes, alcohols and cyclic ethers, such as furans and pyrans. Catalyst examples include tungstated zirconia, titania zirconia, sulfated zirconia, acidic alumina, silica-alumina, zeolites and heteropolyacid supports. Heteropolyacids are a class of solid-phase acids exemplified by such species as $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, and $H_6P2W_{18}O_{62}$. Heteropolyacids are solid-phase acids having a well-defined local structure, the most common of which is the tungsten-based Keggin structure.

Loading of the first element (i.e., Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, alloys and combinations thereof) is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second element (i.e., Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, and combinations thereof) is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including any ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1. If the catalyst is adhered to a support, the combination of the catalyst and the support is from 0.25 wt% to 10 wt% of the primary element.

To produce oxygenates, the oxygenated hydrocarbon is combined with water to provide an aqueous feedstock solution having a concentration effective for causing the formation of the desired reaction products. The water-to-

carbon ratio on a molar basis is preferably from about 0.5:1 to about 100:1, including ratios such as 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, and any ratios there-between. The feedstock solution may also be characterized as a solution having at least 1.0 weight percent (wt%) of the total solution as an oxygenated hydrocarbon. For instance, the solution may include one or more oxygenated hydrocarbons, with the total concentration of the oxygenated hydrocarbons in the solution being at least about 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% or greater by weight, including any percentages between, and depending on the oxygenated hydrocarbons used. In one embodiment, the feedstock solution includes at least about 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, or 60% of a sugar, such as glucose, fructose, sucrose or xylose, or a sugar alcohol, such as sorbitol, mannitol, glycerol or xylitol, by weight. Water-to-carbon ratios and percentages outside of the above stated ranges are also included. Preferably the balance of the feedstock solution is water. In some embodiments, the feedstock solution consists essentially of water, one or more oxygenated hydrocarbons and, optionally, one or more feedstock modifiers described herein, such as alkali or hydroxides of alkali or alkali earth salts or acids. The feedstock solution may also include recycled oxygenated hydrocarbons recycled from the reactor system. The feedstock solution may also contain negligible amounts of hydrogen, preferably less than about 1.5 mole of hydrogen per mole of feedstock. In the preferred embodiments, hydrogen is not added to the feedstock solution.

The feedstock solution is reacted with hydrogen in the presence of the deoxygenation catalyst at deoxygenation temperature and pressure conditions, and

weight hourly space velocity, effective to produce the desired oxygenates. The specific oxygenates produced will depend on various factors, including the feedstock solution, reaction temperature, reaction pressure, water concentration, hydrogen concentration, the reactivity of the catalyst, and the flow rate of the feedstock solution as it affects the space velocity (the mass/volume of reactant per unit of catalyst per unit of time), gas hourly space velocity (GHSV), and weight hourly space velocity (WHSV). For example, an increase in flow rate, and thereby a reduction of feedstock exposure to the catalysts over time, will limit the extent of the reactions which may occur, thereby causing increased yield for higher level diols and triols, with a reduction in ketone and alcohol yields.

The deoxygenation temperature and pressure are preferably selected to maintain at least a portion of the feedstock in the liquid phase at the reactor inlet. It is recognized, however, that temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce the desired products in the vapor-phase. In general, the reaction should be conducted at process conditions wherein the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. For instance, the minimum pressure required to maintain a portion of the feedstock in the liquid phase will likely vary with the reaction temperature. As temperatures increase, higher pressures will generally be required to maintain the feedstock in the liquid phase, if desired. Pressures above that required to maintain the feedstock in the liquid phase (i.e., vapor-phase) are also suitable operating conditions.

In condensed phase liquid reactions, the pressure within the reactor must be sufficient to maintain the

reactants in the condensed liquid phase at the reactor inlet. For liquid phase reactions, the reaction temperature may be from about 80°C to 300°C, and the reaction pressure from about 72 psig to 1300 psig. In one embodiment, the reaction temperature is between about 120°C and 300°C, or between about 200°C and 280°C, or between about 220°C and 260°C, and the reaction pressure is preferably between about 72 and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 700 psig, or between about 600 and 650 psig.

For vapor phase reactions, the reaction should be carried out at a temperature where the vapor pressure of the oxygenated hydrocarbon is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. This temperature will vary depending upon the specific oxygenated hydrocarbon compound used, but is generally in the range of from about 100°C to 600°C for vapor phase reactions. Preferably, the reaction temperature is between about 120°C and about 300°C, or between about 200°C and about 280°C, or between about 220°C and about 260°C.

In another embodiment, the deoxygenation temperature is between about 100°C and 400°C, or between about 120°C and 300°C, or between about 200°C and 280°C, and the reaction pressure is preferably between about 72 and 1300 psig, or between about 72 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 700 psig.

A condensed liquid phase method may also be performed using a modifier that increases the activity and/or stability of the catalyst system. It is preferred that the water and the oxygenated hydrocarbon are reacted at a suitable pH of from about 1.0 to about 10.0,

including pH values in increments of 0.1 and 0.05 between, and more preferably at a pH of from about 4.0 to about 10.0. Generally, the modifier is added to the feedstock solution in an amount ranging from about 0.1% to about 10% by weight as compared to the total weight of the catalyst system used, although amounts outside this range are included within the present invention.

In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time of the feedstock solution over the catalyst is appropriate to generate the desired products. For example, the WHSV for the reaction may be at least about 0.1 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour, and more preferably the WHSV is about 0.1 to 40.0 g/g hr, including a WHSV of about 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/g hr.

The hydrogen used in the deoxygenation reaction is preferably *in-situ* generated H_2, but may also be external or recycled H_2. When present, the amount of external H_2 is preferably provided sparingly. Most preferably, the amount of external H_2 is provided in amounts that provide less than one hydrogen atom per oxygen atom in all of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock stream prior to contacting the deoxygenation catalyst. For example, the molar ratio between the external H_2 and the total water-soluble oxygenated hydrocarbons in the feedstock solution is preferably selected to provide no more than one hydrogen atom per oxygen atom in the oxygenated hydrocarbon. The molar ratio of the oxygenated

hydrocarbons in the feedstock to the external H_2 introduced to the feedstock is also preferably not more than 1:1, or more preferably up to 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 or greater (including 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 and 19:1). The amount (moles) of external H_2 introduced to the feedstock is between 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%, or 0 - 1% of the total number of moles of the oxygenated hydrocarbon(s) in the feedstock, including all intervals between. When the feedstock solution, or any portion thereof, is reacted with APR hydrogen and external H_2, the molar ratio of APR hydrogen to external H_2 is at least 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, and ratios between (including 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 and 19:1, and vice-versa). Preferably, the oxygenated hydrocarbon is reacted with H_2 in the presence of an insignificantly effective amount of external H_2.

The amount of external H_2 (or supplemental H_2) added may be calculated by considering the concentration of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock solution. Preferably, the amount of external H_2 added should provide a molar ratio of oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to moles of hydrogen atoms (i.e., 2 oxygen atoms per molecule of H_2 gas) of less than or equal to 1.0. For example, where the feedstock is an aqueous solution consisting of glycerol (3 oxygen atoms), the amount of supplemental H_2 added to the feedstock is preferably not more than about 1.5 moles of H_2 per mole of glycerol ($C_3H_8O_3$), and preferably not more than about

1.25, 1.0, 0.75, 0.50 or 0.25. In general, the amount of supplemental H_2 added is less than 0.75-times, and more preferably not more than 0.67, 0.50, 0.33, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01-times the amount of total H_2 (APR H_2 and external H_2) that would provide a 1:1 atomic ratio of oxygen to hydrogen atoms.

The amount of APR H_2 within a reactor may be identified or detected by any suitable method. APR H_2 may be determined based on the composition of the product stream as a function of the composition of the feedstock stream, the catalyst composition(s) and the reaction conditions, independent of the actual reaction mechanism occurring within the feedstock stream. The amount of APR H_2 may be calculated based on the catalyst, reaction conditions (e.g., flow rate, temperature, pressure, etc.) and the contents of the feedstock and the reaction products. For example, the feedstock may be contacted with the APR catalyst (e.g., platinum) to generate APR H_2 *in situ* and a first reaction product stream in the absence of a deoxygenation catalyst. The feedstock may also be contacted with both the APR catalyst and the deoxygenation catalyst to produce a second reaction product stream. By comparing the composition of the first reaction product stream and the second reaction product stream at comparable reaction conditions, one may identify the presence of APR H_2 and calculate the amount of APR H_2 produced. For example, an increase in the amount of oxygenated compounds with greater degrees of hydrogenation in the reaction product compared to the feedstock components may indicate the presence of APR H_2.

In-situ Hydrogen Production

One advantage of the process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated

hydrocarbon in the present invention is that it allows for the production and use of *in-situ* generated H_2. The APR H_2 is produced from the feedstock under aqueous phase reforming conditions using an aqueous phase reforming catalyst (APR catalyst). The APR catalyst is preferably a heterogeneous catalyst capable of catalyzing the reaction of water and oxygenated hydrocarbons to form H_2 under the conditions described below. In one embodiment, the APR catalyst includes a support and at least one Group VIIIB metal, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, alloys and combinations thereof. The APR catalyst may also include at least one additional material from Group VIIIB, Group VIIB, Group VIB, Group VB, Group IVB, Group IIB, Group IB, Group IVA or Group VA metals, such as 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, alloys and combinations thereof. The preferred Group VIIB metal includes Re, Mn, or combinations thereof. The preferred Group VIB metal includes Cr, Mo, W, or a combination thereof. The preferred Group VIIIB metals include Pt, Rh, Ru, Pd, Ni, or combinations thereof. The supports may include any one of the catalyst supports described below, depending on the desired activity of the catalyst system.

The APR catalyst may also be atomically identical to the deoxygenation catalyst or the condensation catalyst. For instance, the APR and deoxygenation catalyst may include Pt alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof. The APR catalyst and deoxygenation catalyst may also include Ru alloyed or admixed with Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, alloys and combinations thereof. The APR catalyst may also include Ni alloyed or admixed with Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, alloys and combinations thereof.

Preferred loading of the primary Group VIIIB metal is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second material is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

A preferred catalyst composition is further achieved by the addition of oxides of Group IIIB, and associated rare earth oxides. In such event, the preferred components would be oxides of either lanthanum or cerium. The preferred atomic ratio of the Group IIIB compounds to the primary Group VIIIB metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

Another preferred catalyst composition is one containing platinum and rhenium. The preferred atomic ratio of Pt to Re is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios there-between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.00-to-1. The preferred loading of the Pt is in the range of 0.25 wt% to 5.0 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% between, such as .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, and 4.0%.

Preferably, the APR catalyst and the deoxygenation catalyst are of the same atomic formulation. The catalysts may also be of different formulations. In such event, the preferred atomic ratio of the APR catalyst to the deoxygenation catalyst is in the range of 5:1 to 1:5, such as, without limitation, 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, and any amounts between.

Similar to the deoxygenation reactions, the temperature and pressure conditions are preferably selected to maintain at least a portion of the feedstock in the liquid phase at the reactor inlet. The reforming temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce the desired products in the vapor-phase. In general, the APR reaction should be conducted at a temperature where the thermodynamics are favorable. For instance, the minimum pressure required to maintain a portion of the feedstock in the liquid phase will vary with the reaction temperature. As temperatures increase, higher pressures will generally be required to maintain the feedstock in the liquid phase. Any pressure above that required to maintain the feedstock in the liquid phase (i.e., vapor-phase) is also a suitable operating pressure. For vapor phase reactions, the reaction should be conducted at a reforming temperature where the vapor pressure of the oxygenated hydrocarbon compound is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. The temperature will vary depending upon the specific oxygenated hydrocarbon compound used, but is generally in the range of from about 100°C to 450°C, or from about 100°C to 300°C, for reactions taking place in the vapor phase. For liquid phase reactions, the reaction temperature may be from about 80°C to 400°C, and the reaction pressure from about 72 psig to 1300 psig.

In one embodiment, the reaction temperature is between about 100°C and 400°C, or between about 120°C and 300°C, or between about 200°C and 280°C, or between about 150°C and 270°C. The reaction pressure is preferably between about 72 and 1300 psig, or between about 72 and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between

about 200 and 725 psig, or between about 365 and 700 psig, or between about 600 and 650 psig.

A condensed liquid phase method may also be performed using a modifier that increases the activity and/or stability of the APR catalyst system. It is preferred that the water and the oxygenated hydrocarbon are reacted at a suitable pH of from about 1.0 to 10.0, or at a pH of from about 4.0 to 10.0, including pH value increments of 0.1 and 0.05 between. Generally, the modifier is added to the feedstock solution in an amount ranging from about 0.1% to about 10% by weight as compared to the total weight of the catalyst system used, although amounts outside this range are included within the present invention.

Alkali or alkali earth salts may also be added to the feedstock solution to optimize the proportion of hydrogen in the reaction products. Examples of suitable water-soluble salts include one or more selected from the group consisting of an alkali or an alkali earth metal hydroxide, carbonate, nitrate, or chloride salt. For example, adding alkali (basic) salts to provide a pH of about pH 4.0 to about pH 10.0 can improve hydrogen selectivity of reforming reactions.

The addition of acidic compounds may also provide increased selectivity to the desired reaction products in the hydrogenation reactions described below. It is preferred that the water-soluble acid is selected from the group consisting of nitrate, phosphate, sulfate, chloride salts, and mixtures thereof. If an acidic modifier is used, it is preferred that it be present in an amount sufficient to lower the pH of the aqueous feed stream to a value between about pH 1.0 and about pH 4.0. Lowering the pH of a feed stream in this manner may

increase the proportion of oxygenates in the final reaction products.

In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time of the feedstock solution over the APR catalyst is appropriate to generate an amount of APR hydrogen sufficient to react with a second portion of the feedstock solution over the deoxygenation catalyst to provide the desired oxygenates. For example, the WHSV for the reaction may be at least about 0.1 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst, and preferably between about 1.0 to 40.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst, and more preferably between about 0.5 to 8.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst. In terms of scaled-up production, after start-up, the APR reactor system should be process controlled so that the reactions proceed at steady-state equilibrium.

Condensation Step

The oxygenates produced are then converted into C_{4+} compounds by condensation. Without being limited to any specific theories, it is believed that the acid condensation reactions generally consist of a series of steps involving: (a) the dehydration of oxygenates to olefins; (b) oligomerization of the olefins; (c) cracking reactions; (d) cyclization of larger olefins to form aromatics; (e) paraffin isomerization; and (f) hydrogen-transfer reactions to form paraffins. Basic condensation reactions are believed to generally consist of a series of steps involving: (1) aldol condensation to form a β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde; (2) dehydration of the β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde to form a conjugated enone; (3) hydrogenation of the conjugated enone to form a ketone or aldehyde, which may participate

in further condensation reactions or conversion to an alcohol or hydrocarbon; and (4) hydrogenation of carbonyls to alcohols, or vice-versa. Acid-base condensation reactions are believed to generally involve any of the previous acidic and/or basic reactions steps.

Production of the C_{4+} compounds occurs by condensation of the oxygenates in the presence of a condensation catalyst. The condensation catalyst will generally be a catalyst capable of forming longer chain compounds by linking two oxygen containing species through a new carbon-carbon bond, and converting the resulting compound to a hydrocarbon, alcohol or ketone, such as an acid catalyst, basic catalyst or a multi-functional catalyst having both acid and base functionality. The condensation catalyst may include, without limitation, carbides, nitrides, zirconia, alumina, silica, aluminosilicates, phosphates, zeolites, titanium oxides, zinc oxides, vanadium oxides, lanthanum oxides, yttrium oxides, scandium oxides, magnesium oxides, cerium oxides, barium oxides, calcium oxides, hydroxides, heteropolyacids, inorganic acids, acid modified resins, base modified resins, and combinations thereof. The condensation catalyst may include the above alone or in combination with a modifier, such as Ce, La, Y, Sc, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The condensation catalyst may also include a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof, to provide a metal functionality. The condensation catalyst may also be atomically identical to the APR catalyst and/or the deoxygenation catalyst.

The condensation catalyst may be self-supporting (i.e., the catalyst does not need another material to serve as a support), or may require a separate support suitable for suspending the catalyst in the reactant stream. One particularly beneficial support is silica, especially silica having a high surface area (greater than 100 square meters per gram), obtained by sol-gel synthesis, precipitation or fuming. In other embodiments, particularly when the condensation catalyst is a powder, the catalyst system may include a binder to assist in forming the catalyst into a desirable catalyst shape. Applicable forming processes include extrusion, pelletization, oil dropping, or other known processes. Zinc oxide, alumina, and a peptizing agent may also be mixed together and extruded to produce a formed material. After drying, this material is calcined at a temperature appropriate for formation of the catalytically active phase, which usually requires temperatures in excess of 450°C. Other catalyst supports may include those described in further detail below.

Acid Catalysts

The acid condensation reaction is performed using acidic catalysts. The acid catalysts may include, without limitation, aluminosilicates (zeolites), silica-alumina phosphates (SAPO), aluminum phosphates (ALPO), amorphous silica alumina, zirconia, sulfated zirconia, tungstated zirconia, tungsten carbide, molybdenum carbide, titania, acidic alumina, phosphated alumina, phosphated silica, sulfated carbons, phosphated carbons, acidic resins, heteropolyacids, inorganic acids, and combinations thereof. In one embodiment, the catalyst may also include a modifier, such as Ce, Y, Sc, La, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The

catalyst may also be modified by the addition of a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof, to provide metal functionality, and/or sulfides and oxide of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and combinations thereof. Gallium has also been found to be particularly useful as a promoter for the present process. The acid catalyst may be homogenous, self-supporting or adhered to any one of the supports further described below, including supports containing carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, nitride, boron nitride, heteropolyacids, alloys and mixtures thereof.

Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, and lanthanides may also be exchanged onto zeolites to provide a zeolite catalyst having activity. The term "zeolite" as used herein refers not only to microporous crystalline aluminosilicate but also for microporous crystalline metal-containing aluminosilicate structures, such as galloaluminosilicates and gallosilicates. Metal functionality may be provided by metals such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof.

Examples of suitable zeolite catalysts include ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 and ZSM-48. Zeolite ZSM-5, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. Nos. 3,702,886; Re. 29,948 (highly siliceous ZSM-5); 4,100,262 and 4,139,600, all incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-11, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No.3,709,979, which is also incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-12, and the conventional

preparation thereof, is described in U.S. Pat. No.3,832,449, incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-23, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No. 4,076,842, incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-35, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No. 4,016,245, incorporated herein by reference. Another preparation of ZSM-35 is described in U.S. Pat. No. 4,107,195, the disclosure of which is incorporated herein by reference. ZSM-48, and the conventional preparation thereof, is taught by U.S. Pat. No.4,375,573, incorporated herein by reference. Other examples of zeolite catalysts are described in US Patent 5,019,663 and US Patent 7,022,888, also incorporated herein by reference.

As described in U.S. Patent 7,022,888, the acid catalyst may be a bifunctional pentasil zeolite catalyst including at least one metallic element from the group of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof, or a modifier from the group of Ga, In, Zn, Fe, Mo, Au, Ag, Y, Sc, Ni, P, Ta, lanthanides, and combinations thereof. The zeolite preferably has a strong acidic and dehydrogenation sites, and may be used with reactant streams containing and an oxygenated hydrocarbon at a temperature of below 500°C. The bifunctional pentasil zeolite may have ZSM-5, ZSM-8 or ZSM-11 type crystal structure consisting of a large number of 5-membered oxygen-rings, i.e., pentasil rings. The zeolite with ZSM-5 type structure is a particularly preferred catalyst. The bifunctional pentasil zeolite catalyst is preferably Ga and/or In-modified ZSM-5 type zeolites such as Ga and/or In-impregnated H-ZSM-5, Ga and/or In-

exchanged H-ZSM-5, H-gallosilicate of ZSM-5 type structure and H-galloaluminosilicate of ZSM-5 type structure. The bifunctional ZSM-5 type pentasil zeolite may contain tetrahedral aluminum and/or gallium present in the zeolite framework or lattice and octahedral gallium or indium. The octahedral sites are preferably not present in the zeolite framework but are present in the zeolite channels in a close vicinity of the zeolitic protonic acid sites, which are attributed to the presence of tetrahedral aluminum and gallium in the zeolite. The tetrahedral or framework Al and/or Ga is believed to be responsible for the acid function of zeolite and octahedral or non-framework Ga and/or In is believed to be responsible for the dehydrogenation function of the zeolite.

In one embodiment, the condensation catalyst may be a H-galloaluminosilicate of ZSM-5 type bifunctional pentasil zeolite having framework (tetrahedral) Si/Al and Si/Ga mole ratio of about 10-100 and 15-150, respectively, and non-framework (octahedral) Ga of about 0.5-5.0 wt. %. When these pentasil H-galloaluminosilicate zeolites are used as a condensation catalyst, the density of strong acid sites can be controlled by the framework Al/Si mole ratio: the higher the Al/Si ratio, the higher the density of strong acid sites. The highly dispersed non-framework gallium oxide species can be obtained by the degalliation of the zeolite by its pre-treatment with H_2 and steam. The zeolite containing strong acid sites with high density and also highly dispersed non-framework gallium oxide species in close proximity of the zeolite acid site is preferred. The catalyst may optionally contain any binder such as alumina, silica or clay material. The catalyst can be used in the form of

pellets, extrudates and particles of different shapes and sizes.

The acidic catalysts may include one or more zeolite structures comprising cage-like structures of silica-alumina. Zeolites are crystalline microporous materials with well-defined pore structure. Zeolites contain active sites, usually acid sites, which can be generated in the zeolite framework. The strength and concentration of the active sites can be tailored for particular applications. Examples of suitable zeolites for condensing secondary alcohols and alkanes may comprise aluminosilicates optionally modified with cations, such as Ga, In, Zn, Mo, and mixtures of such cations, as described, for example, in U.S. Patent No. 3,702,886, which is incorporated herein by reference. As recognized in the art, the structure of the particular zeolite or zeolites may be altered to provide different amounts of various hydrocarbon species in the product mixture. Depending on the structure of the zeolite catalyst, the product mixture may contain various amounts of aromatic and cyclic hydrocarbons.

Alternatively, solid acid catalysts such as alumina modified with phosphates, chloride, silica, and other acidic oxides could be used in practicing the present invention. Also, either sulfated zirconia or tungstated zirconia may provide the necessary acidity. Re and Pt/Re catalysts are also useful for promoting condensation of oxygenates to C_{5+} hydrocarbons and/or C_{5+} mono-oxygenates. The Re is sufficiently acidic to promote acid-catalyzed condensation. Acidity may also be added to activated carbon by the addition of either sulfates or phosphates.

Base Catalysts

The base condensation reaction is performed using a base catalyst. The base catalyst includes at least Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Zn, Ce, La, Y, Sc, Y, Zr, Ti, hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, base-treated aluminosilicate zeolite, a basic resin, basic nitride, alloys or combinations thereof. The base catalyst may also include an oxide of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Co, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, Mg, P, Fe, and combinations thereof. In one embodiment, the condensation catalyst further includes a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof. Preferred Group IA materials include Li, Na, K, Cs and Rb. Preferred Group IIA materials include Mg, Ca, Sr and Ba. Preferred Group IIB materials include Zn and Cd. Preferred Group IIIB materials include Y and La. Basic resins include resins that exhibit basic functionality, such as Amberlyst. The base catalyst may be self-supporting or adhered to any one of the supports further described below, including supports containing carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, nitride, boron nitride, heteropolyacids, alloys and mixtures thereof.

The base catalyst may also include zeolites and other microporous supports that contain Group IA compounds, such as Li, Na, K, Cs and Rb. Preferably, the Group IA material is present in an amount greater than that required to neutralize the acidic nature of the support. These materials may be used in any combination, and also in combination with alumina or silica. A metal function may also be provided by the addition of group VIIIB metals, or Cu, Ga, In, Zn or Sn.

In one embodiment, the condensation catalyst is derived from the combination of MgO and Al_2O_3 to form a hydrotalcite material. Another preferred material contains ZnO and Al_2O_3 in the form of a zinc aluminate spinel. Yet another preferred material is a combination of ZnO, Al_2O_3, and CuO. Each of these materials may also contain an additional metal function provided by a Group VIIIB metal, such as Pd or Pt. In one embodiment, the base catalyst is a metal oxide containing Cu, Ni, Zn, V, Zr, or mixtures thereof. In another embodiment, the base catalyst is a zinc aluminate metal containing Pt, Pd Cu, Ni, or mixtures thereof.

Preferred loading of the primary metal is in the range of 0.10 wt% to 25 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second metal, if any, is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios there between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

Acid-Base Catalysts

The acid-base condensation reaction is performed using a multi-functional catalyst having both acid and base functionality. The acid-base catalyst may include hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Si, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, and combinations thereof. In further embodiments, the acid-base catalyst may also include one or more oxides from the group of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and combinations thereof. The acid-base catalyst may also include a metal functionality provided by Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr,

Mo, W, Sn, Os, alloys or combinations thereof. In one embodiment, the catalyst further includes Zn, Cd or phosphate. In one embodiment, the condensation catalyst is a metal oxide containing Pd, Pt, Cu or Ni, and even more preferably an aluminate or zirconium metal oxide containing Mg and Cu, Pt, Pd or Ni. The acid-base catalyst may also include a hydroxyapatite (HAP) combined with any one or more of the above metals. The acid-base catalyst may be self-supporting or adhered to any one of the supports further described below, including supports containing carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, nitride, boron nitride, heteropolyacids, alloys and mixtures thereof.

The condensation catalyst may also include zeolites and other microporous supports that contain Group IA compounds, such as Li, NA, K, Cs and Rb. Preferably, the Group IA material is present in an amount less than that required to neutralize the acidic nature of the support. A metal function may also be provided by the addition of group VIIIB metals, or Cu, Ga, In, Zn or Sn.

In one embodiment, the condensation catalyst is derived from the combination of MgO and Al_2O_3 to form a hydrotalcite material. Another preferred material contains a combination of MgO and ZrO_2, or a combination of ZnO and Al_2O_3. Each of these materials may also contain an additional metal function provided by copper or a Group VIIIB metal, such as Ni, Pd, Pt, or combinations of the foregoing.

If a Group IIB, VIB, VIIB, VIIIB, IIA or IVA metal is included, the loading of the metal is in the range of 0.10 wt% to 10 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00% and 7.50%, etc. If a second metal is

included, the preferred atomic ratio of the second metal is in the range of 0.25-to-1 to 5-to-1, including ratios there between, such as 0.50, 1.00, 2.50 and 5.00-to-1.

Condensation Reactions

The specific C_{4+} compounds produced will depend on various factors, including, without limitation, the type of oxygenates in the reactant stream, condensation temperature, condensation pressure, the reactivity of the catalyst, and the flow rate of the reactant stream as it affects the space velocity, GHSV and WHSV. Preferably, the reactant stream is contacted with the condensation catalyst at a WHSV that is appropriate to produce the desired hydrocarbon products. The WHSV is preferably at least about 0.1 grams of oxygenate in the reactant stream per hour, more preferably the WHSV is between about 0.1 to 40.0 g/g hr, including a WHSV of about 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35 g/g hr, and increments between.

In general, the condensation reaction should be carried out at a temperature at which the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. For condensed phase liquid reactions, the pressure within the reactor must be sufficient to maintain at least a portion of the reactants in the condensed liquid phase at the reactor inlet. For vapor phase reactions, the reaction should be carried out at a temperature where the vapor pressure of the oxygenates is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. The condensation temperature will vary depending upon the specific oxygenate used, but is generally in the range of from about 80°C to 500°C for reactions taking place in the vapor phase, and more preferably from about 125°C to 450°C. For liquid phase

reactions, the condensation temperature may be from about 80°C to 500°C, and the condensation pressure from about 0 psig to 1200 psig. Preferably, the condensation temperature is between about 125°C and 300°C, or between about 125°C and 250°C, or between about 250°C and 425°C. The reaction pressure is preferably at least about 0.1 atm, or between about 0 and 1200 psig, or between about 0 and 1000 psig, or between about 0 and 700 psig.

Varying the factors above, as well as others, will generally result in a modification to the specific composition and yields of the C_{4+} compounds. For example, varying the temperature and/or pressure of the reactor system, or the particular catalyst formulations, may result in the production of C_{4+} alcohols and/or ketones instead of C_{4+} hydrocarbons. The C_{4+} hydrocarbon product may also contain a variety of olefins, and alkanes of various sizes (typically branched alkanes). Depending upon the condensation catalyst used, the hydrocarbon product may also include aromatic and cyclic hydrocarbon compounds. The C_{4+} hydrocarbon product may also contain undesirably high levels of olefins, which may lead to coking or deposits in combustion engines, or other undesirable hydrocarbon products. In such event, the hydrocarbon molecules produced may be optionally hydrogenated to reduce the ketones to alcohols and hydrocarbons, while the alcohols and unsaturated hydrocarbon may be reduced to alkanes, thereby forming a more desirable hydrocarbon product having low levels of olefins, aromatics or alcohols.

The finishing step will generally be a hydrogenation reaction that removes the remaining carbonyl group or hydroxyl group. In such event, any one of the hydrogenation catalysts described above may be used. Such

catalysts may include any one or more of the following metals, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, alloys or combinations thereof, alone or with promoters such as Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Bi, and alloys thereof, may be used in various loadings ranging from about 0.01 to about 20 wt% on a support as described above.

In general, the finishing step is carried out at finishing temperatures of between about 80°C to 250°C, and finishing pressures in the range of about 100 psig to 2000 psig. The finishing step may be conducted in the vapor phase or liquid phase, and may use *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or combinations thereof, as necessary.

Other factors, such as the concentration of water or undesired oxygenates, may also effect the composition and yields of the C_{4+} compounds, as well as the activity and stability of the condensation catalyst. In such event, the process may include a dewatering step that removes a portion of the water prior to condensation, or a separation unit for removal of the undesired oxygenates. For instance, a separator unit, such as a phase separator, extractor, purifier or distillation column, may be installed prior to the condensation step so as to remove a portion of the water from the reactant stream containing the oxygenates. A separation unit may also be installed to remove specific oxygenates to allow for the production of a desired product stream containing hydrocarbons within a particular carbon range, or for use as end products or in other systems or processes.

C_{4+} Compounds

The practice of the process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention results in the

production of C_{4+} alkanes, C_{4+} alkenes, C_{5+} cycloalkanes, C_{5+} cycloalkenes, aryls, fused aryls, C_{4+} alcohols, C_{4+} ketones, and mixtures thereof. The C_{4+} alkanes and C_{4+} alkenes have from 4 to 30 carbon atoms (C_{4-30} alkanes and C_{4-30} alkenes) and may be branched or straight chained alkanes or alkenes. The C_{4+} alkanes and C_{4+} alkenes may also include fractions of C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24} alkanes and alkenes, respectively, with the C_{4-9} fraction directed to gasoline, the C_{7-14} fraction directed to kerosene (e.g. jet fuels), and the C_{12-24} fraction directed to diesel fuel and other industrial applications. Examples of various C_{4+} alkanes and C_{4+} alkenes include, without limitation, butane, butane, pentane, pentene, 2-methylbutane, hexane, hexane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane, heptane, heptene, octane, octene, 2,2,4,-trimethylpentane, 2,3-dimethyl hexane, 2,3,4-trimethylpentane, 2,3-dimethylpentane, nonane, nonene, decane, decene, undecane, undecene, dodecane, dodecene, tridecane, tridecene, tetradecane, tetradecene, pentadecane, pentadecene, hexadecane, hexadecane, heptyldecane, heptyldecene, octyldecane, octyldecene, nonyldecane, nonyldecene, eicosane, eicosene, uneicosane, uneicosene, doeicosane, doeicosene, trieicosane, trieicosene, tetraeicosane, tetraeicosene, and isomers thereof.

The C_{5+} cycloalkanes and C_{5+} cycloalkenes have from 5 to 30 carbon atoms and may be unsubstituted, mono-substituted or multi-substituted. In the case of mono-substituted and multi-substituted compounds, the substituted group may include a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{1+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In one

embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{1-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In yet another embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{1-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl or a combination thereof. Examples of desirable C_{5+} cycloalkanes and C_{5+} cycloalkenes include, without limitation, cyclopentane, cyclopentene, cyclohexane, cyclohexene, methyl-cyclopentane, methyl-cyclopentene, ethyl-cyclopentane, ethyl-cyclopentene, ethyl-cyclohexane, ethyl-cyclohexene, and isomers thereof.

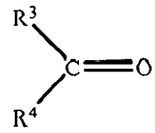
Aryls will generally consist of an aromatic hydrocarbon in either an unsubstituted (phenyl), mono-substituted or multi-substituted form. In the case of mono-substituted and multi-substituted compounds, the substituted group may include a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In one embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In yet another embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl or a combination thereof. Examples of various aryls include, without limitation, benzene, toluene, xylene (dimethylbenzene),

ethyl benzene, para xylene, meta xylene, ortho xylene, C_9 aromatics.

Fused aryls will generally consist of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons, in either an unsubstituted, mono-substituted or multi-substituted form. In the case of mono-substituted and multi-substituted compounds, the substituted group may include a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In another embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl or a combination thereof. Examples of various fused aryls include, without limitation, naphthalene, anthracene, tetrahydronaphthalene, and decahydronaphthalene, indane, indene, and isomers thereof.

The C_{4+} alcohols may also be cyclic, branched or straight chained, and have from 4 to 30 carbon atoms. In general, the C_{4+} alcohols may be a compound according to the formula R^1-OH, wherein R^1 is a member selected from the group consisting of a branched C_{4+} alkyl, straight chain C_{4+} alkyl, a branched C_{4+} alkylene, a straight chain C_{4+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl and combinations thereof. Examples of desirable C_{4+} alcohols include, without limitation, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptyldecanol, octyldecanol, nonyldecanol, eicosanol, uneicosanol, doeicosanol, trieicosanol, tetraeicosanol, and isomers thereof.

The C_{4+} ketones may also be cyclic, branched or straight chained, and have from 4 to 30 carbon atoms. In general, the C_{4+} ketone may be a compound according to the formula



wherein R^3 and R^4 are independently a member selected from the group consisting of a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl and a combination thereof. Examples of desirable C_{4+} ketones include, without limitation, butanone, pentanone, hexanone, heptanone, octanone, nonanone, decanone, undecanone, dodecanone, tridecanone, tetradecanone, pentadecanone, hexadecanone, heptyldecanone, octyldecanone, nonyldecanone, eicosanone, uneicosanone, doeicosanone, trieicosanone, tetraeicosanone, and isomers thereof.

The lighter fractions of the above, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. Moderate fractions, such as C_7-C_{14}, may be separated for kerosene use (e.g. jet fuel), while heavier fractions, i.e., C_{12}-C_{24}, may be separated for diesel fuel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or cracked to produce additional gasoline and/or diesel fractions.

Catalyst Supports

In various embodiments above, the catalyst systems include a support suitable for suspending the catalyst in the feedstock solution. The support should be one that provides a stable platform for the chosen catalyst and

the reaction conditions. The support may take any form which is stable at the chosen reaction conditions to function at the desired levels, and specifically stable in aqueous feedstock solutions. Such supports include, without limitation, carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia, nitride, boron nitride, heteropolyacids, hydroxyapatite, zinc oxide, chromia, and mixtures thereof. Nanoporous supports such as zeolites, carbon nanotubes, or carbon fullerene may also be used.

One particularly preferred catalyst support is carbon, especially carbon supports having relatively high surface areas (greater than 100 square meters per gram). Such carbons include activated carbon (granulated, powdered, or pelletized), activated carbon cloth, felts, or fibers, carbon nanotubes or nanohorns, carbon fullerene, high surface area carbon honeycombs, carbon foams (reticulated carbon foams), and carbon blocks. The carbon may be produced via either chemical or steam activation of peat, wood, lignite, coal, coconut shells, olive pits, and oil based carbon. Another preferred support is granulated activated carbon produced from coconuts. In one embodiment, the APR and deoxygenation catalyst system consists of Pt on carbon, with the Pt being further alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof.

Another preferred catalyst support is zirconia. The zirconia may be produced via precipitation of zirconium hydroxide from zirconium salts, through sol-gel processing, or any other method. The zirconia is preferably present in a crystalline form achieved through calcination of the precursor material at temperatures exceeding 400°C and may include both tetragonal and

monoclinic crystalline phases. A modifying agent may be added to improve the textural or catalytic properties of the zirconia. Such modifying agents include, without limitation, sulfate, tungstenate, phosphate, titania, silica, and oxides of Group IIIB metals, especially Ce, La, or Y. In one embodiment, the APR and deoxygenation catalyst consists of Pt on a primarily tetragonal phase silica modified zirconia, with the Pt being further alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof.

Yet another preferred catalyst support is titania. The titania may be produced via precipitation from titanium salts, through sol-gel processing, or any other method. The titania is preferably present in a crystalline form and may include both anatase and rutile crystalline phases. A modifying agent may be added to improve the textural or catalytic properties of the titania. Such modifying agents include, without limitation, sulfate, silica, and oxides of Group IIIB metals, especially Ce, La, or Y. In one embodiment, the APR and oxygenate forming catalyst system consists of Ru on a primarily rutile phase titania, with the Ru being further alloyed or admixed with Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Re, Rh, Pt, alloys and combinations thereof.

Another preferred catalyst support is silica. The silica may be optionally combined with alumina to form a silica-alumina material. In one embodiment, the APR catalyst system is Pt on silica-alumina or silica, with the Pt being further alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof. In another embodiment, the APR catalyst system is Ni on silica-alumina or silica, with the nickel being further alloyed

or admixed with Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, alloys and combinations thereof.

The support may also be treated or modified to enhance its properties. For example, the support may be treated, as by surface-modification, to modify surface moieties, such as hydrogen and hydroxyl. Surface hydrogen and hydroxyl groups can cause local pH variations that affect catalytic efficiency. The support may also be modified, for example, by treating it with sulfates, phosphates, tungstenates, silanes, lanthanides, alkali compounds or alkali earth compounds. For carbon supports, the carbon may be pretreated with steam, oxygen (from air), inorganic acids or hydrogen peroxide to provide more surface oxygen sites. The preferred pretreatment would be to use either oxygen or hydrogen peroxide. The pretreated carbon may also be modified by the addition of oxides of Group IVB and Group VB. It is preferred to use oxides of Ti, V, Zr and mixtures thereof.

The catalyst systems, whether alone or mixed together, may be prepared using conventional methods known to those in the art. Such methods include incipient wetting, evaporative impregnation, chemical vapor deposition, wash-coating, magnetron sputtering techniques, and the like. The method chosen to fabricate the catalyst is not particularly critical to the function of the invention, with the proviso that different catalysts will yield different results, depending upon considerations such as overall surface area, porosity, etc.

Supplemental Materials

Supplemental materials and compositions ("supplements") may be added to the feedstock solution at various stages of the process in order to enhance the

reaction or to drive it to the production of the desired reaction products. Supplements may include, without limitation, acids, salts and additional hydrogen or feedstock. Such supplements may be added directly to the feedstock stream prior to or contiguous with contacting the relevant catalyst, or directly to the reaction bed for the appropriate reactions.

In one embodiment, the supplement may include an additional feedstock solution for providing additional oxygenated hydrocarbons for oxygenate formation. The feedstock may include any one or more oxygenated hydrocarbons listed above, including any one or more sugar alcohols, glucose, polyols, glycerol or saccharides. For instance, the supplemental material may include glycerol. In this embodiment, crude glycerol is used to initiate the reaction and to produce hydrogen so as to avoid polluting the deoxygenation catalyst with contaminants from the crude glycerol. Purified glycerol is then added to the feedstock solution prior to or at the same time the original feedstock solution is placed in contact with the deoxygenation catalyst to increase the oxygenated hydrocarbons available for processing. It is anticipated that the opposite may be employed with the crude glycerol serving as the supplement depending on the characteristics of the APR catalyst and deoxygenation catalyst.

In another embodiment, the supplement may include additional oxygenates for the condensation reaction. The oxygenates may include any one or more oxygenates listed above. For instance, the supplemental material may include a propyl alcohol. In this embodiment, the propyl alcohol may be produced in a parallel system from a glycerol feedstock and then combined with oxygenates

produced by the processing of a sorbitol feedstock in order to provide a reactant stream most effective to produce a product containing a combination of C_{6-12} hydrocarbons.

In yet another embodiment, the supplemental material may include recycled oxygenates and/or oxygenated hydrocarbons not fully reacted during the production process. The oxygenates and oxygenated hydrocarbons may include any one or more of oxygenates and oxygenated hydrocarbons listed above.

In still yet another embodiment, the supplemental material may include acids and salts added to the process. The addition of acidic compounds may provide increased selectivity to the desired oxygenates and, ultimately, C_{4+} compounds. Water-soluble acids may include, without limitation, nitrate, phosphate, sulfate, chloride salts, and mixtures thereof. If an optional acidic modifier is used, it is preferred that it be present in an amount sufficient to lower the pH of the aqueous feed stream to a value between about pH 1.0 and about pH 4.0. Lowering the pH of a feed stream during oxygenate formation in this manner may increase the proportion of diols, polyols, ketones or alcohols for further condensation.

Reactor System

The reactions described herein may be carried out in any reactor of suitable design, including continuous-flow, batch, semi-batch or multi-system reactors, without limitation as to design, size, geometry, flow rates, etc. The reactor system may also use a fluidized catalytic bed system, a swing bed system, fixed bed system, a moving bed system, or a combination of the above. Preferably,

the present invention is practiced utilizing a continuous-flow system at steady-state equilibrium.

In a continuous flow system, the reactor system includes at least a reforming bed adapted to receive an aqueous feedstock solution to produce hydrogen, a deoxygenation bed adapted to produce oxygenates from the hydrogen and a portion of the feedstock solution, and a condensation bed to produce C_{4+} compounds from the oxygenates. The reforming bed is configured to contact the aqueous feedstock solution in a vapor phase or liquid phase with the APR catalyst to provide hydrogen in a reactant stream. The deoxygenation bed is configured to receive the reactant stream for contact with the deoxygenation catalyst and production of the desired oxygenates. The condensation bed is configured to receive the reactant stream for contact with the condensation catalyst and production of the desired C_{4+} compounds. For systems not involving an APR hydrogen production step, the reforming bed may be removed. For systems not involving a hydrogen or oxygenate production step, the reforming and deoxygenation beds may be removed. Because the APR catalyst, deoxygenation catalyst and condensation catalyst may also be atomically identical, the catalysts may exist as the same bed. For systems with a hydrogenation or hydrogenolysis step, an additional reaction bed may be included prior to the deoxygenation and/or reforming bed. For systems with a finishing step, an additional reaction bed for conducting the finishing process may be included after the condensation bed.

In systems producing both hydrogen and oxygenates, the condensation bed may be positioned within the same reactor vessel along with the reforming bed or in a second reactor vessel in communication with a first

reactor vessel having the reforming bed. The condensation bed may be within the same reactor vessel along with the reforming or deoxygenation bed or in a separate reactor vessel in communication with the reactor vessel having the deoxygenation bed. Each reactor vessel preferably includes an outlet adapted to remove the product stream from the reactor vessel. In systems including a hydrogenation step or hydrogenolysis step, the hydrogenation or hydrogenolysis reaction bed may be within the same reactor vessel along with the reforming or deoxygenation bed or in a separate reactor vessel in communication with the reactor vessel having the reforming bed and/or deoxygenation bed. For systems with a finishing step, the finishing reaction bed may be within the same reactor vessel along with the condensation bed or in a separate reactor vessel in communication with the reactor vessel having the condensation bed.

The reactor system may also include additional outlets to allow for the removal of portions of the reactant stream to further advance or direct the reaction to the desired reaction products, and to allow for the collection and recycling of reaction byproducts for use in other portions of the system. The reactor system may also include additional inlets to allow for the introduction of supplemental materials to further advance or direct the reaction to the desired reaction products, and to allow for the recycling of reaction byproducts for use in the reforming process. For example, the system may be designed such that excess hydrogen is produced over the APR catalyst, with a portion of the excess hydrogen removed and reintroduced downstream in the process to supplement the reaction of the oxygenates over the

condensation catalyst or the finishing of the condensation product to arrive at the desired C_{4+} compounds. Alternatively, the system may be designed such that excess hydrogen is produced over the APR catalyst, with a portion of the excess hydrogen removed and used in other upstream processes, such as feedstock pretreatment processes and hydrogenation or hydrogenolysis reactions.

The reactor system may also include elements which allow for the separation of the reactant stream into different components which may find use in different reaction schemes or to simply promote the desired reactions. For instance, a separator unit, such as a phase separator, extractor, purifier or distillation column, may be installed prior to the condensation step to remove water from the reactant stream for purposes of advancing the condensation reaction to favor the production of hydrocarbons. A separation unit may also be installed to remove specific oxygenates to allow for the production of a desired product stream containing hydrocarbons within a particular carbon range, or for use as end products or in other systems or processes.

In one embodiment, the reaction system is configured such that the flow direction of the aqueous feedstock solution is established to ensure maximal interaction with the *in-situ* generated H_2. The reactor may be designed so that the reactant stream flows horizontally, vertical or diagonally to the gravitational plane so as to maximize the efficiency of the system. In systems where the reactant stream flows vertically or diagonally to the gravitational plan, the stream may flow either against gravity (up-flow system), with gravity (down-flow system), or a combination of both. In one preferred embodiment, the APR and/or deoxygenation reactor vessel

is designed as an up-flow system while the condensation reactor vessel is designed as a down-flow system. In this embodiment, the feedstock solution first contacts a reforming bed containing the APR catalyst to produce *in-situ* generated H_2. Due to the configuration of the reactor, the APR H_2 is then able to, under certain conditions, percolate through a second reaction bed containing the deoxygenation catalyst at a rate greater than or equal to the feedstock solution to maximize the interaction of the feedstock solution with the H_2 and deoxygenation catalyst. The resulting reactant stream is then feed into the condensation reactor in a down-flow configuration for processing.

If the APR catalyst and deoxygenation catalyst are within a single chamber, the APR catalyst and deoxygenation catalyst may be placed in a stacked configuration to allow the feedstock solution to first contact the APR catalyst and then the deoxygenation catalyst, or a series of deoxygenation catalysts depending on the desired reaction products. The reaction beds for the APR catalyst and deoxygenation catalyst, or catalysts, may also be placed side-by-side dependent upon the particular flow mechanism employed. In either case, the feedstock solution may be introduced into the reaction vessel through one or more inlets, and then directed across the catalysts for processing. In another embodiment, the feedstock solution is directed across the APR catalyst to produce APR H_2, and then both the APR H_2 and the remaining feedstock solution are directed across the deoxygenation catalyst, or catalysts, to produce the desired oxygenates. In a parallel configuration, the feedstock solution may be separated to direct a first portion of the feedstock solution to the reforming bed

where APR H_2 is produced, and a second portion to a deoxygenation bed where the desired oxygenates are produced using the *in situ* generated APR H_2. Alternatively, the reactor may be configured to accommodate the use of two separate feedstock solutions, with the first feedstock solution directed to the APR reactor vessel and the second feedstock solution directed to the deoxygenation reactor vessel. In a sequential configuration, the reactor may be designed so that the feedstock solution flows through the APR reactor vessel and into the deoxygenation reactor vessel. In embodiments employing a combined APR/deoxygenation catalyst, the generation of APR H_2 and oxygenates occurs simultaneously. In either of these systems, because the APR H_2 is produced *in-situ*, the pressure is provided by a pumping mechanism that also drives the feedstock solution through the reactor chambers.

Figure 6 is a process diagram illustrating one potential reactor system useful in practicing the process of preparing the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the present invention. A feed stream of oxygenated hydrocarbons 1 (with or without water) is mixed with a stream of recycled water and recycled oxygenates at 2 to provide an aqueous feedstock solution 3. The feedstock solution 3 is then hydrogenated in a pretreatment step 4 to provide a feedstock solution 5 that is more readily converted to the desired oxygenates. The H_2 for the hydrogenation step may derive from an external source 22 or hydrogen recycled from the system as illustrated in steps 13 - 21 below. The feedstock solution 5 is reacted in a reactor vessel 8 that contains an APR catalyst and a deoxygenation catalyst to produce product stream 7 containing water,

H_2, carbon dioxide, hydrocarbons and oxygenates. Water in product stream 7 is then removed at 8 to provide a product stream 10 containing oxygenates, hydrogen, carbon dioxide and hydrocarbons. Water from dewatering step 8 is then recycled at 9 and 15 for mixing with the stream of oxygenated hydrocarbons at 2. Product stream 10 is then passed through reactor vessel 11, which includes a condensation catalyst to produce product stream 12 containing C_{4+} compounds, water, H_2 and carbon dioxide. Product stream 12 is then passed through a three-phase separator 13 to separate the non-condensable gases 16 (i.e., hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane, and propane) from the hydrocarbon product stream 14 containing C_{4+} compounds and water 15. Water 15 from the separator can be either recycled or exported from the system. The non-condensable gas stream 16 can be passed through a separation unit 17 to provide a purified H_2 stream 19 and a raffinate stream 18 containing carbon dioxide, methane, ethane, propane, and some hydrogen. The purified H_2 19 may then be either exported from the system at 20 or passed through a recycle compressor 21 to provide recycled hydrogen stream 23.

In another preferred reactor system, illustrated in Figure 7, a first reactor system is provided for converting the desired feedstock solution to C_{4+} compounds. The feedstock solution is stored in tank 1 and then passed through feed line 2 into charge pump 3. Charge pump 3 increases the pressure of the feedstock solution to the desired reaction pressure, e.g., 600 psi, and then discharges the solution through line 4 into an electric preheater 5 that heats the feed to the desired inlet temperature. The heated solution 6 is then passed into the process side of a reactor having essentially a

tube-within-tube configuration (tube 7 within tube 8). Depending on the pressure of the reactor and the temperatures at which the several stages are operated, the reactant stream flowing through the reactor tube 7 will generally be maintained substantially in the liquid phase throughout, but may vaporize due to the heat of the condensation of the distal portion 7b such that most of the product exiting the outlet end of the reactor through line 15 is in vapor form.

The stages and stage regions of the reactor tube 7 include an APR/deoxygenation catalyst (combined) and a condensation catalyst, each packed in successive catalytic beds (i.e., one on top of another). In this example, reactor tube 7 contains an APR/deoxygenation catalyst in the proximal portion 7a of reactor tube 7 and a condensation catalyst at the distal portion 7b. The catalyst system is supported at the bottom with small mesh stainless steel spheres setting on a stainless steel frit. Stainless steel spheres are also place on top of the catalyst bed. To facilitate separation of spent catalyst for recycling or regeneration, the catalyst beds are separated by means of a porous material, such as glass wool. The reactor may also be physically separated in separate tubes with conduits connecting the tubes to permit continuous flow. Such an arrangement may permit better thermal management, allowing optimization of temperature according to the requirements of the reactions in the several reactor stages.

The APR reaction is typically endothermic, while the condensation reaction is typically highly exothermic. Preferably, the reactor system permits the heat generated in the condensation reaction to be used to heat the APR and deoxygenation reactions. An advantage of conducting

both of these reactions together is that heat is immediately transferred from the exothermic condensation reaction to the endothermic reforming/deoxygenation reactions.

The process tube 7 is preferably formed from a heat-conducting material configured to transfer heat from the distal portion 7b to the proximal portion 7a. In addition, the process tube may be heated with hot oil or hot air flowing through an annular space between process tube 7 and outer tube 8. The hot air may be generated by heating ambient air from a blower 10 with an electrical heater 12 and sent to the reactor through line 13. Hot oil may also be used and generated by a heater and pump (not shown) and sent to the reactor through line 13 as well. The flow configuration for this system is such that the hot air (or oil) in tube 8 flows countercurrent to the process fluid in tube 7. Accordingly, the reactor tube 7 is preferably warmer at the bottom than at the top.

Alternatively, the process tube 7 may be separated into two separate tubes or regions to facilitate the optimization of reaction conditions separately for the APR and deoxygenation reactions, and for the condensation reaction. For example, the separation of spent catalyst for regeneration may be simplified in this manner. In a two-region second stage in a vertical reactor, heat generated by condensation in the lower region may be permitted to move by convection to the upper region for use in the reformation reaction. The second region may also be configured to provide a continuous or step-wise gradient of mixed reformation and condensation catalysts, with more reformation catalyst at the upper end and more condensation catalyst at the lower end.

The effluent 15 from reactor tube 7 includes gaseous products (such as hydrogen, CO and CO_2) as well as aqueous and organic liquid products. The effluent is cooled to ambient temperature using a water cooled tube in a tube condenser 16. Effluent 17 from the condenser 16 is then directed to a three-phase separator to separate the product phases: the non-condensable gas 18 (upper phase), a lower density organic-liquid phase 19 (middle phase) and a higher-density aqueous-liquid phase 20 (lower phase). The system pressure is maintained by controlling the flow of non-condensable gas through line 21. The liquid level is maintained by controlling the flow of the aqueous-phase components through line 23. The organic-liquid phase is then skimmed off the top of the aqueous phase through line 22.

The aqueous phase 20 is withdrawn through line 23. If the aqueous phase 20 contains significant levels of residual oxygenates (i.e., products of incomplete reformation), the aqueous phase 20 may be conducted through line 23 back to feed source 6 where it is used for feedstock directed back into the reactor. In this way, the carbon content and energy value of the intermediate processes are recovered.

The middle phase 19 contains C_{5+} compounds. Typically, this phase contains hydrocarbons and mono-oxygenates ranging primarily from C_4 to C_{30}. Lighter fractions, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. The moderate fraction, i.e., C_7-C_{14}, may be separated for use as kerosene (e.g. in jet fuel). Heavier fractions, i.e., C_{12}-C_{24}, may be separated for diesel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or cracked to produce additional gasoline and/or diesel fractions.

The vapor phase 18 contains hydrogen and other APR reaction products, such as carbon monoxide, carbon dioxide, methane, ethane, propane, butane, pentane, and/or hexane gas. Part of this gas is purged from the system to prevent the build-up of light hydrocarbons and CO_2 in the system through line 22. The gases may also be used as a fuel source for purposes of providing heat to the reactor system. In terms of scaled-up production, after start-up, the reactor systems could be process controlled, and the reactions would proceed at steady-state equilibrium.

Component Having at Least One C_{4+} Compound

The component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon by the process as described above is preferably separated into various distillation fractions by any known means before it is used in the liquid fuel compositions of the present invention. Preferably, the component having at least one C_{4+} compound derived from the process as described above is separated into more than one distillation fraction, wherein at least one of the distillation fractions is a lighter, moderate or heavier fraction described herein below.

As described above, the lighter fractions, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. The moderate fractions, e.g. C_7-C_{14}, may be separated for use as kerosene, e.g. for jet fuel use. Heavier fractions, e.g. C_{12}-C_{24}, may be separated for diesel fuel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or may be cracked to produce additional fractions for use in gasoline, kerosene and/or diesel fractions.

Because the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated

hydrocarbon is conveniently derived from biomass, the age of the component, or fractions thereof, is less than 100 years old, preferably less than 40 years old, more preferably less than 20 years old, as calculated from the carbon 14 concentration of the component.

Lighter Fractions

The lighter fractions of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon preferably has one or more of the following properties (LF-i to LF-vi):

(LF-i) a final boiling point in the range of from 150 to 220 °C, more preferably in the range of from 160 to 210 °C;

(LF-ii) a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, more preferably in the range of from 720 to 800 kg/m^3;

(LF-iii) a sulphur content of at most 5 mg/kg, more preferably at most 1 mg/kg;

(LF-iv) an oxygen content of at most 3.5 %wt., more preferably at most 3.0 %wt., typically at most 2.7 %wt.;

(LF-v) a RON in the range of from 80 to 110, more preferably in the range of from 90 to 100;

(LF-vi) a MON in the range of from 70 to 100, more preferably in the range of from 80 to 90.

Conveniently, the lighter fractions of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon has properties which accord with each of the properties detailed in LF-i to LF-vi above, more conveniently with each of the preferred values for each of the properties detailed in LF-i to LF-vi above.

Moderate Fractions

The moderate fractions of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon preferably has one or more of the following properties (MF-i to MF-vix):

(MF-i) an initial boiling point in the range of from 120 to 215 °C, more preferably in the range of from 130 to 205 °C;

(MF-ii) a final boiling point in the range of from 220 to 320 °C, more preferably in the range of from 230 to 320 °C;

(MF-iii) a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, more preferably in the range of from 730 to 840 kg/m^3;

(MF-iv) a sulphur content of at most 0.1 %wt., more preferably at most 0.01 %wt.;

(MF-v) a total aromatics content of at most 30 %vol., more preferably at most 25 %vol., even more preferably at most 20 %vol., most preferably at most 15 %vol.;

(MF-vi) a freeze point of -40 °C or lower, more preferably at least -47 °C or lower;

(MF-vii) a smoke point of at least 18 mm, more preferably at least 19 mm, even more preferably at least 25 mm;

(MF-viii) a viscosity at -20 °C in the range of from 1 to 10 cSt, more preferably in the range of from 2 to 8 cSt.

(MF-vix) a specific energy content in the range of from 40 to 47 MJ/kg, more preferably in the range of from 42 to 46 MJ/kg.

Conveniently, the moderate fractions of the component having at least one C_{4+} compound derivable from

a water-soluble oxygenated hydrocarbon has properties which accord with each of the properties detailed in MF-i to MF-vix above, more conveniently with each of the preferred values for each of the properties detailed in MF-i to MF-vix above.

Heavier Fractions

The heavier fractions of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon preferably has one or more of the following properties (HF-i to HF-vi):

(HF-i) a T95 in the range of from 220 to 380 °C, more preferably in the range of from 260 to 360 °C;

(HF-ii) a flash point in the range of from 30 to 70 °C, more preferably in the range of from 33 to 60 °C;

(HF-iii) a density at 15 °C in the range of from 700 to 900 kg/m^3, more preferably in the range of from 750 to 850 kg/m^3;

(HF-iv) a sulphur content of at most 5 mg/kg, more preferably at most 1 mg/kg;

(HF-v) an oxygen content of at most 10 %wt., more preferably at most 8 %wt.;

(HF-vi) a viscosity at 40 °C in the range of from 0.5 to 6 cSt, more preferably in the range of from 1 to 5 cSt.

Conveniently, the heavier fractions of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon has properties which accord with each of the properties detailed in HF-i to HF-vi above, more conveniently with each of the preferred values for each of the properties detailed in HF-i to HF-vi above.

Liquid Fuel Composition

The amount of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon present in the liquid fuel composition of the present invention is at least 0.1 %vol., based on the overall volume of the liquid fuel composition. More preferably, the amount of the component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon present in the liquid fuel composition of the present invention additionally accords with one or more of the parameters (i) to (xx) listed below:

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

Conveniently, the amount of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble

oxygenated hydrocarbon present in the liquid fuel composition of the present invention accords with one parameter selected from (i) to (x) above, and one parameter selected from (xi) to (xx) above.

Conveniently, for gasoline compositions according to the present invention, the amount of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon present in the gasoline composition will be in the range of from 0.1 to 60 %vol, 0.5 to 55 %vol or 1 to 50 %vol.

Conveniently, for diesel fuel compositions according to the present invention, the amount of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon present in the diesel fuel composition will be in the range of from 0.1 to 60 %vol, 0.5 to 55 %vol or 1 to 50 %vol.

Conveniently, for kerosene compositions according to the present invention, the amount of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon present in the kerosene composition will be in the range of from 0.1 to 90 %vol, 0.5 to 85 %vol or 1 to 80 %vol, such as in the range of from 0.1 to 60 %vol, 0.5 to 55 %vol or 1 to 50 %vol.

The liquid fuel composition comprising of the present invention is typically selected from a gasoline, kerosene or diesel fuel composition.

If the liquid fuel composition is a gasoline composition, then the gasoline composition has an initial boiling point in the range of from 15 °C to 70 °C (IP123), a final boiling point of at most 230 °C (IP123), a RON in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699) and a MON in the range of from 75 to 100 (ASTM D2700).

If the liquid fuel composition is a kerosene composition, then the kerosene composition has an initial boiling point in the range of from 110 to 150 °C, a final boiling point in the range of from 200 to 320 °C and a viscosity at -20 °C in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s (ASTM D445).

If the liquid fuel composition is a diesel fuel composition, then the diesel fuel composition has an initial boiling point in the range of from 130 °C to 230 °C (IP123), a final boiling point of at most 410 °C (IP123) and a cetane number in the range of from 35 to 120 (ASTM D613).

Preferably, the liquid fuel composition of the present invention additionally comprises one or more fuel additive.

Gasoline Compositions

The gasoline composition according to the present invention typically comprise mixtures of hydrocarbons boiling in the range from 15 to 230 °C, more typically in the range of from 25 to 230 °C (EN-ISO 3405). The initial boiling point of the gasoline compositions according to the present invention are in the range of from 15 to 70 °C (IP123), preferably in the range of from 20 to 60 °C, more preferably in the range of from 25 to 50 °C. The final boiling point of the gasoline compositions according to the present invention is at most 230 °C, preferably at most 220 °CC, more preferably at most 210 °C. The optimal ranges and distillation curves typically varying according to climate and season of the year.

In addition to the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, the hydrocarbons in the gasoline composition

may be derived by any means known in the art, conveniently the hydrocarbons may be derived in any known manner from straight-run gasoline, synthetically-produced aromatic hydrocarbon mixtures, thermally or catalytically cracked hydrocarbons, hydro-cracked petroleum fractions, catalytically reformed hydrocarbons or mixtures of these.

The research octane number (RON) of the gasoline compositions according to the present invention is in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699). Preferably, the RON of the gasoline composition will be at least 90, for instance in the range of from 90 to 110, more preferably at least 91, for instance in the range of from 91 to 105, even more preferably at least 92, for instance in the range of from 92 to 103, even more preferably at least 93, for instance in the range of from 93 to 102, and most preferably at least 94, for instance in the range of from 94 to 100.

The motor octane number (MON) of the gasoline compositions according to the present invention is in the range of from 75 to 100 (ASTM D2699). Preferably, the MON of the gasoline composition will be at least 80, for instance in the range of from 80 to 100, more preferably at least 81, for instance in the range of from 81 to 95, even more preferably at least 82, for instance in the range of from 82 to 93, even more preferably at least 83, for instance in the range of from 83 to 92, and most preferably at least 84, for instance in the range of from 84 to 90.

Typically, gasoline compositions comprise a mixture of components selected from one or more of the following groups; saturated hydrocarbons, olefinic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and oxygenated hydrocarbons. Conveniently, the gasoline composition may comprise a

mixture of saturated hydrocarbons, olefinic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and, optionally, oxygenated hydrocarbons.

Typically, the olefinic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 0 to 40 percent by volume based on the gasoline (ASTM D1319); preferably, the olefinic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 0 to 30 percent by volume based on the gasoline composition, more preferably, the olefinic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 0 to 20 percent by volume based on the gasoline composition.

Typically, the aromatic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 0 to 70 percent by volume based on the gasoline (ASTM D1319), for instance the aromatic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 10 to 60 percent by volume based on the gasoline composition; preferably, the aromatic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 0 to 50 percent by volume based on the gasoline composition, for instance the aromatic hydrocarbon content of the gasoline composition is in the range of from 10 to 50 percent by volume based on the gasoline composition.

The benzene content of the gasoline composition is at most 10 percent by volume, more preferably at most 5 percent by volume, especially at most 1 percent by volume based on the gasoline composition.

The gasoline composition preferably has a low or ultra low sulphur content, for instance at most 1000 ppmw (parts per million by weight), preferably no more than 500 ppmw, more preferably no more than 100, even more

preferably no more than 50 and most preferably no more than even 10 ppmw.

The gasoline composition also preferably has a low total lead content, such as at most 0.005 g/l, most preferably being lead free - having no lead compounds added thereto (i.e. unleaded).

When the gasoline composition comprises oxygenated hydrocarbons, at least a portion of non-oxygenated hydrocarbons will be substituted for oxygenated hydrocarbons. The oxygen content of the gasoline may be up to 30 percent by weight (EN 1601) based on the gasoline composition. For example, the oxygen content of the gasoline may be up to 25 percent by weight, preferably up to 10 percent by weight. Conveniently, the oxygenate concentration will have a minimum concentration selected from any one of 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, and 1.2 percent by weight, and a maximum concentration selected from any one of 5, 4.5, 4.0, 3.5, 3.0, and 2.7 percent by weight.

Examples of oxygenated hydrocarbons, other than the oxygenated hydrocarbons that may be present in the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, that may be incorporated into the gasoline include alcohols, ethers, esters, ketones, aldehydes, carboxylic acids and their derivatives, and oxygen containing heterocyclic compounds. Preferably, the oxygenated hydrocarbons that may be incorporated into the gasoline are selected from alcohols (such as methanol, ethanol, propanol, iso-propanol, butanol, tert-butanol and iso-butanol), ethers (preferably ethers containing 5 or more carbon atoms per molecule, e.g., methyl tert-butyl ether) and esters (preferably esters containing 5 or more carbon atoms per

molecule); a particularly preferred oxygenated hydrocarbon is ethanol.

When oxygenated hydrocarbons are present in the gasoline composition, the amount of oxygenated hydrocarbons in the gasoline composition may vary over a wide range. For example, gasolines comprising a major proportion of oxygenated hydrocarbons are currently commercially available in countries such as Brazil and U.S.A, e.g. E85, as well as gasolines comprising a minor proportion of oxygenated hydrocarbons, e.g. E10 and E5. Therefore, the amount of oxygenated hydrocarbons present in the gasoline composition is preferably selected from one of the following amounts: up to 85 percent by volume; up to 65 percent by volume; up to 30 percent by volume; up to 20 percent by volume; up to 15 percent by volume; and, up to 10 percent by volume, depending upon the desired final formulation of the gasoline. Conveniently, the gasoline composition may contain at least 0.5, 1.0 or 2.0 percent by volume oxygenated hydrocarbons.

Examples of suitable gasoline compositions include gasolines which have an olefinic hydrocarbon content of from 0 to 20 percent by volume (ASTM D1319), an oxygen content of from 0 to 5 percent by weight (EN 1601), an aromatic hydrocarbon content of from 0 to 50 percent by volume (ASTM D1319) and a benzene content of at most 1 percent by volume.

Whilst not critical to the present invention, the gasoline compositions of the present invention may conveniently additionally include one or more fuel additive. The concentration and nature of the fuel additive(s) that may be included in the gasoline composition of the present invention is not critical. Non-limiting examples of suitable types of fuel additives

that can be included in the gasoline composition of the present invention include anti-oxidants, corrosion inhibitors, detergents, dehazers, antiknock additives, metal deactivators, valve-seat recession protectant compounds, dyes, friction modifiers, carrier fluids, diluents and markers. Examples of suitable such additives are described generally in US Patent No.5,855,629.

Conveniently, the fuel additives can be blended with one or more diluents or carrier fluids, to form an additive concentrate, the additive concentrate can then be admixed with the gasoline composition of the present invention.

The (active matter) concentration of any additives present in the gasoline composition of the present invention is preferably up to 1 percent by weight, more preferably in the range from 5 to 1000 ppmw, advantageously in the range of from 75 to 300 ppmw, such as from 95 to 150 ppmw.

Alternatively, the gasoline composition of the present invention may be an aviation gasoline. If the gasoline composition is an aviation gasoline then, depending upon the grade of the aviation gasoline, the Lean Mixture Motor Octane Number will be at least 80 (ASTM D2700) and the Rich Mixture Octane Number will be at least 87 (ASTM D 909), or the Lean Mixture Motor Octane Number will be at least 99.5 (ASTM D2700) and the Performance Number will be at least 130 (ASTM D 909). Furthermore, if the gasoline composition is an aviation gasoline then the Reid Vapour Pressure at 37.8 °C will be in the range of from 38.0 to 49.0 kPa (ASTM D323), the final boiling point will be at most 170 °C (ASTM D 86), and the tetraethyl lead content will be at most 0.85 gPb/l.

Kerosene Fuel Compositions

The kerosene fuel compositions of the present invention have use in aviation engines, such as jet engines or aero diesel engines, but also in any other suitable power or lighting source.

In addition to the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, the kerosene fuel composition may comprise a mixture of two or more different fuel components, and/or be additivated as described below.

The kerosene fuel compositions will typically have boiling points within the range of 80 to 320 °C, preferably in the range of 110 to 320 °C, more preferably in the range of from 130 to 300 °C, depending on grade and use. They will typically have a density from 775 to 845 kg/m^3, preferably from 780 to 830 kg/m^3, at 15°C (e.g. ASTM D4502 or IP 365). They will typically have an initial boiling point in the range 80 to 150 °C, preferably in the range 110 to 150 °C, and a final boiling point in the range 200 to 320 °C. Their kinematic viscosity at -20°C (ASTM D445) is typically in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s, preferably from 1.2 to 8.0 mm^2/s.

It may be desirable for the kerosene fuel composition to contain a Fischer-Tropsch derived fuel, if the kerosene fuel composition does contain a Fischer-Tropsch derived fuel, then it will conveniently contain 5%v or greater, preferably 10%v or greater, or more preferably 25%v or greater, of a Fischer-Tropsch derived fuel.

The Fischer-Tropsch derived fuel should be suitable for use as a kerosene fuel. Its components (or the majority, for instance 95%w or greater, thereof) should

therefore have boiling points within the range given above, i.e. from 110 to 320 °C, preferably from 130 to 300 °C. It will suitably have a 90%v/v distillation temperature (T90) of from 180 to 250°C, preferably 180 to 230°C.

By "Fischer-Tropsch derived" is meant that the fuel is, or derives from, a synthesis product of a Fischer-Tropsch condensation process. The Fischer-Tropsch reaction converts carbon monoxide and hydrogen into longer chain, usually paraffinic, hydrocarbons:

$$n(CO + 2H_2) = (-CH_2-)_n + nH_2O + \text{heat},$$

in the presence of an appropriate catalyst and typically at elevated temperatures (e.g. 125 to 300°C, preferably 175 to 250°C) and/or pressures (e.g. 500 to 10000 kPa, preferably 1200 to 5000 kPa). Hydrogen:carbon monoxide ratios other than 2:1 may be used if desired.

The carbon monoxide and hydrogen may themselves be derived from organic or inorganic, natural or synthetic sources, typically either from natural gas or from organically derived methane.

A kerosene product may be obtained directly from this reaction, or indirectly for instance by fractionation of a Fischer-Tropsch synthesis product or from a hydrotreated Fischer-Tropsch synthesis product. Hydrotreatment can involve hydrocracking to adjust the boiling range (see, e.g. GB-B-2077289 and EP-A-0147873) and/or hydroisomerisation which can improve base fuel cold flow properties by increasing the proportion of branched paraffins. EP-A-0583836 describes a two-step hydrotreatment process in which a Fischer-Tropsch synthesis product is firstly subjected to hydroconversion under conditions such that it undergoes substantially no isomerisation or hydrocracking (this hydrogenates the

olefinic and oxygen-containing components), and then at least part of the resultant product is hydroconverted under conditions such that hydrocracking and isomerisation occur to yield a substantially paraffinic hydrocarbon fuel. The desired kerosene fraction(s) may subsequently be isolated for instance by distillation.

Other post-synthesis treatments, such as polymerisation, alkylation, distillation, cracking-decarboxylation, isomerisation and hydroreforming, may be used to modify the properties of Fischer-Tropsch condensation products, as described for example in US-A-4125566 and US-A-4478955.

Typical catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of paraffinic hydrocarbons comprise, as the catalytically active component, a metal from Group VIII of the periodic table, in particular ruthenium, iron, cobalt or nickel. Suitable such catalysts are described for example in EP-A-0583836 (pages 3 and 4).

An example of a Fischer-Tropsch based process is the SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) described in "The Shell Middle Distillate Synthesis Process", van der Burgt et al (paper delivered at the 5th Synfuels Worldwide Symposium, Washington DC, November 1985; see also the November 1989 publication of the same title from Shell International Petroleum Company Ltd., London, UK). This process (also sometimes referred to as the Shell™ "Gas-to-Liquids" or "GTL" technology) produces middle distillate range products by conversion of a natural gas (primarily methane) derived synthesis gas into a heavy long-chain hydrocarbon (paraffin) wax which can then be hydroconverted and fractionated to produce liquid transport fuels such as kerosene fuel compositions. A version of the SMDS process, using a fixed-bed reactor

for the catalytic conversion step, is currently in use in Bintulu, Malaysia and its products have been blended with petroleum derived gas oils in commercially available automotive fuels.

Gas oils and kerosenes prepared by the SMDS process are commercially available from the Royal Dutch/Shell Group of Companies.

Suitably, in accordance with the present invention, the Fischer-Tropsch derived kerosene fuel will consist of at least 90%w, preferably at least 95%w, more preferably at least 98%w, even more preferably at least 99%w, most preferably at least 99.8%w, of paraffinic components, typically normal and iso-paraffins. The weight ratio of normal to iso-paraffins will preferably be in the ranges indicated above. The actual value for this ratio will be determined, in part, by the hydroconversion process used to prepare the kerosene from the Fischer-Tropsch synthesis product. Some cyclic paraffins may also be present.

By virtue of the Fischer-Tropsch process, a Fischer-Tropsch derived kerosene has essentially no, or undetectable levels of, sulphur and nitrogen. Compounds containing these heteroatoms tend to act as poisons for Fischer-Tropsch catalysts and are therefore removed from the synthesis gas feed. Further, the process as usually operated produces no or virtually no aromatic components. The aromatics content of a Fischer-Tropsch kerosene, as determined by ASTM D4629, will typically be below 5%w, preferably below 2%w, more preferably below 1%w and most preferably below 0.2%w.

The Fischer-Tropsch derived kerosene which may be used in the kerosene fuel compositions of the present invention will typically have a density from 730 to 770

kg/m^3 at 15°C; a kinematic viscosity from 1.2 to 6, preferably from 2 to 5, more preferably from 2 to 3.5, mm^2/s at -20°C; and a sulphur content of 20 ppmw (parts per million by weight) or less, preferably of 5 ppmw or less.

Preferably it is a product prepared by a Fischer-Tropsch methane condensation reaction using a hydrogen/carbon monoxide ratio of less than 2.5, preferably less than 1.75, more preferably from 0.4 to 1.5, and ideally using a cobalt containing catalyst. Suitably it will have been obtained from a hydrocracked Fischer-Tropsch synthesis product (for instance as described in GB-B-2077289 and/or EP-A-0147873), or more preferably a product from a two-stage hydroconversion process such as that described in EP-A-0583836 (see above). In the latter case, preferred features of the hydroconversion process may be as disclosed at pages 4 to 6, and in the examples, of EP-A-0583836.

The kerosene fuel composition of the present invention preferably contains no more than 3000 ppmw sulphur, more preferably no more than 2000 ppmw, or no more than 1000 ppmw, or no more than 500 ppmw sulphur.

The kerosene fuel composition or the components thereof may be additivated (additive-containing) or unadditivated (additive-free). If additivated, e.g. at the refinery or in later stages of fuel distribution, it will contain minor amounts of one or more additives selected for example from anti-static agents (e.g. STADIS™ 450 (ex. Octel)), antioxidants (e.g. substituted tertiary butyl phenols), metal deactivator additives (e.g. N,N'-disalicylidene 1,2-propanediamine), fuel system icing inhibitor additives (e.g. diethylene glycol monomethyl ether), corrosion inhibitor/lubricity improver

additives (e.g. APOLLO™ PRI 19 (ex. Apollo), DCI 4A (ex. Octel), NALCO™ 5403 (ex. Nalco)), or thermal stability improving additives (e.g. APA 101™, (ex. Shell)) that are approved in international civil and/or military jet fuel specifications.

Unless otherwise stated, the (active matter) concentration of each such additional component in the additivated kerosene fuel composition is at levels required or allowed in international jet fuel specifications.

In the above, amounts (concentrations, %v, ppmw, wt%) of components are of active matter, i.e. exclusive of volatile solvents/diluent materials, unless otherwise stipulated in the relevant specification.

The kerosene fuel composition of the present invention is particularly applicable where the kerosene fuel composition is used or intended to be used in a jet engine.

Diesel Fuel Compositions

The diesel fuel composition according to the present invention typically comprise mixtures of hydrocarbons boiling in the range from 130 to 410 °C, more typically in the range of from 150 to 400 °C. The initial boiling point of the diesel fuel compositions according to the present invention are in the range of from 130 to 230 °C (IP123), preferably in the range of from 140 to 220 °C, more preferably in the range of from 150 to 210 °C. The final boiling point of the diesel fuel compositions according to the present invention is at most 410 °C, preferably at most 405 °C, more preferably at most 400 °C.

In addition to the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated

hydrocarbon, the diesel fuel composition may comprise a mixture of two or more different diesel fuel components, and/or be additivated as described below.

Such diesel fuel compositions will contain one or more base fuels which may typically comprise liquid hydrocarbon middle distillate gas oil(s), for instance petroleum derived gas oils. Such fuels will typically have boiling points within the range described above, depending on grade and use. They will typically have a density from 750 to 1000 kg/m^3, preferably from 780 to 860 kg/m^3, at 15°C (e.g. ASTM D4502 or IP 365) and a cetane number (ASTM D613) of from 35 to 120, more preferably from 40 to 85. They will typically have an initial boiling point in the range described above and a final boiling point of at most 410 °C, preferably at most 405 °C, more preferably at most 400 °C, most preferably in the range 290 to 400°C. Their kinematic viscosity at 40°C (ASTM D445) might suitably be from 1.2 to 4.5 mm^2/s.

An example of a petroleum derived gas oil is a Swedish Class 1 base fuel, which will have a density from 800 to 820 kg/m^3 at 15°C (SS-EN ISO 3675, SS-EN ISO 12185), a T95 of 320°C or less (SS-EN ISO 3405) and a kinematic viscosity at 40°C (SS-EN ISO 3104) from 1.4 to 4.0 mm^2/s, as defined by the Swedish national specification EC1.

Optionally, non-mineral oil based fuels, such as biofuels (other than the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon) or Fischer-Tropsch derived fuels, may also form or be present in the diesel fuel. Such Fischer-Tropsch fuels may for example be derived from natural gas, natural gas liquids, petroleum or shale oil,

petroleum or shale oil processing residues, coal or biomass.

The amount of Fischer-Tropsch derived fuel used in the diesel fuel composition of the present invention may be from 0% to the remaining portion of the diesel fuel composition (i.e. the portion of the diesel fuel composition that is not the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon), preferably from 5% to the remaining portion of the diesel fuel composition, more preferably from 5% to 75%v of the diesel fuel composition. It may be desirable for such a diesel fuel composition to contain 10%v or greater, more preferably 20%v or greater, still more preferably 30%v or greater, of the Fischer-Tropsch derived fuel. It is particularly preferred for such diesel fuels to contain 30 to 75%v, and particularly 30 or 70%v, of the Fischer-Tropsch derived fuel. The balance of the diesel fuel is made up of the component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon and optionally one or more other diesel fuel components.

Such a Fischer-Tropsch derived fuel component is any fraction of the middle distillate fuel range, which can be isolated from the (optionally hydrocracked) Fischer-Tropsch synthesis product. Typical fractions will boil in the naphtha, kerosene or gas oil range. Preferably, a Fischer-Tropsch product boiling in the kerosene or gas oil range is used because these products are easier to handle in for example domestic environments. Such products will suitably comprise a fraction larger than 90 wt% which boils between 160 and 400°C, preferably to about 370°C. Examples of Fischer-Tropsch derived kerosene and gas oils are described in 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 and US-A-6204426.

The Fischer-Tropsch product will suitably contain more than 80 wt% and more suitably more than 95 wt% iso and normal paraffins and less than 1 wt% aromatics, the balance being naphthenics compounds. The content of sulphur and nitrogen will be very low and normally below the detection limits for such compounds. For this reason the sulphur content of a diesel fuel composition containing a Fischer-Tropsch product may be very low.

The diesel fuel composition preferably contains no more than 5000ppmw sulphur, more preferably no more than 500ppmw, or no more than 350ppmw, or no more than 150ppmw, or no more than 100ppmw, or no more than 70ppmw, or no more than 50ppmw, or no more than 30ppmw, or no more than 20ppmw, or most preferably no more than 15ppmw sulphur.

The diesel fuel typically also includes one or more fuel additive.

The diesel base fuel may itself be additivated (additive-containing) or unadditivated (additive-free). If additivated, e.g. at the refinery, it will contain minor amounts of one or more additives selected for example from anti-static agents, pipeline drag reducers, flow improvers (e.g. ethylene/vinyl acetate copolymers or acrylate/maleic anhydride copolymers), lubricity additives, antioxidants and wax anti-settling agents.

Detergent-containing diesel fuel additives are known and commercially available. Such additives may be added to diesel fuels at levels intended to reduce, remove, or slow the build up of engine deposits.

Examples of detergents suitable for use in diesel fuel additives for the present purpose include polyolefin substituted succinimides or succinamides of polyamines, for instance polyisobutylene succinimides or polyisobutylene amine succinamides, aliphatic amines, Mannich bases or amines and polyolefin (e.g. polyisobutylene) maleic anhydrides. Succinimide dispersant additives are described for example in GB-A-960493, EP-A-0147240, EP-A-0482253, EP-A-0613938, EP-A-0557516 and WO-A-98/42808. Particularly preferred are polyolefin substituted succinimides such as polyisobutylene succinimides.

The diesel fuel additive mixture may contain other components in addition to the detergent. Examples are lubricity enhancers; dehazers, e.g. alkoxylated phenol formaldehyde polymers; anti-foaming agents (e.g. polyether-modified polysiloxanes); ignition improvers (cetane improvers) (e.g. 2-ethylhexyl nitrate (EHN), cyclohexyl nitrate, di-tert-butyl peroxide and those disclosed in US-A-4208190 at column 2, line 27 to column 3, line 21); anti-rust agents (e.g. a propane-1,2-diol semi-ester of tetrapropenyl succinic acid, or polyhydric alcohol esters of a succinic acid derivative, the succinic acid derivative having on at least one of its alpha-carbon atoms an unsubstituted or substituted aliphatic hydrocarbon group containing from 20 to 500 carbon atoms, e.g. the pentaerythritol diester of polyisobutylene-substituted succinic acid); corrosion inhibitors; reodorants; anti-wear additives; anti-oxidants (e.g. phenolics such as 2,6-di-tert-butylphenol, or phenylenediamines such as N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine); metal deactivators; combustion

improvers; static dissipator additives; cold flow improvers; and wax anti-settling agents.

The diesel fuel additive mixture may contain a lubricity enhancer, especially when the diesel fuel composition has a low (e.g. 500 ppmw or less) sulphur content. In the additivated diesel fuel composition, the lubricity enhancer is conveniently present at a concentration of less than 1000 ppmw, preferably between 50 and 1000 ppmw, more preferably between 70 and 1000 ppmw. Suitable commercially available lubricity enhancers include ester- and acid-based additives. Other lubricity enhancers are described in the patent literature, in particular in connection with their use in low sulphur content diesel fuels, for example in:

- the paper by Danping Wei and H.A. Spikes, "The Lubricity of Diesel Fuels", Wear, III (1986) 217-235;
- WO-A-95/33805 - cold flow improvers to enhance lubricity of low sulphur fuels;
- WO-A-94/17160 - certain esters of a carboxylic acid and an alcohol wherein the acid has from 2 to 50 carbon atoms and the alcohol has 1 or more carbon atoms, particularly glycerol monooleate and di-isodecyl adipate, as fuel additives for wear reduction in a diesel engine injection system;
- US-A-5490864 - certain dithiophosphoric diester-dialcohols as anti-wear lubricity additives for low sulphur diesel fuels; and
- WO-A-98/01516 - certain alkyl aromatic compounds having at least one carboxyl group attached to their aromatic nuclei, to confer anti-wear lubricity effects particularly in low sulphur diesel fuels.

It may also be preferred for the diesel fuel composition to contain an anti-foaming agent, more

preferably in combination with an anti-rust agent and/or a corrosion inhibitor and/or a lubricity enhancing additive.

Unless otherwise stated, the (active matter) concentration of each such additive component in the additivated diesel fuel composition is preferably up to 10000 ppmw, more preferably in the range from 0.1 to 1000 ppmw, advantageously from 0.1 to 300 ppmw, such as from 0.1 to 150 ppmw.

The (active matter) concentration of any dehazer in the diesel fuel composition will preferably be in the range from 0.1 to 20 ppmw, more preferably from 1 to 15 ppmw, still more preferably from 1 to 10 ppmw, advantageously from 1 to 5 ppmw. The (active matter) concentration of any ignition improver present will preferably be 2600 ppmw or less, more preferably 2000 ppmw or less, conveniently from 300 to 1500 ppmw. The (active matter) concentration of any detergent in the diesel fuel composition will preferably be in the range from 5 to 1500 ppmw, more preferably from 10 to 750 ppmw, most preferably from 20 to 500 ppmw.

In the case of a diesel fuel composition, for example, the fuel additive mixture will typically contain a detergent, optionally together with other components as described above, and a diesel fuel-compatible diluent, which may be a mineral oil, a solvent such as those sold by Shell companies under the trade mark "SHELLSOL", a polar solvent such as an ester and, in particular, an alcohol, e.g. hexanol, 2-ethylhexanol, decanol, isotridecanol and alcohol mixtures such as those sold by Shell companies under the trade mark "LINEVOL", especially LINEVOL 79 alcohol which is a mixture of C_{7-9}

primary alcohols, or a C_{12-14} alcohol mixture which is commercially available.

The total content of the additives in the diesel fuel composition may be suitably between 0 and 10000 ppmw and preferably below 5000 ppmw.

In the above, amounts (concentrations, % vol, ppmw, % wt) of components are of active matter, i.e. exclusive of volatile solvents/diluent materials.

Process of Preparing a Liquid Fuel Composition

The liquid fuel composition of the present invention is produced by admixing:

(a) a component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, with

(b) at least one fuel component.

By the term "fuel component" it is meant a component used in the preparation of a liquid fuel composition, or a liquid fuel composition per se, which is not a component derived from a water soluble oxygenated hydrocarbon. Examples of "fuel components" include fuel components that are currently used in the preparation of gasoline, kerosene and/or diesel fuel, such as petroleum derived product streams, Fischer-Tropsch derived product streams, oxygenates and biofuel components.

Typically, the petroleum derived product streams are product streams produced at an oil refinery, also referred to herein as refinery streams. Non-limiting examples of such refinery streams include:

- "C_{4s}" (light boiling fraction typically comprising greater than 80 %vol paraffinic and olefinic C_4 compounds)
- Straight Run Tops (SR Tops) or Naphtha (light boiling fraction of C_4 - C_7 hydrocarbons (final boiling point below about 140 °C). These

hydrocarbons are mainly paraffins and have a low octane rating. The stream is low in aromatics and has some naphthenes.)

- Isomerate (light boiling fraction (final boiling point below about 110 °C) obtained by isomerising C_5 and C_6 paraffins in SR Tops/Naphtha to produce higher octane isomers)
- Light, full-range (FR) or heavy Platformate (or light, full-range (FR) or heavy Reformate) (fraction obtained by catalytic reforming of hydrotreated naphtha to produce a high octane, high aromatic, low olefin stream)
- Alkylate (including aviation alkylate) (fraction produced by the alkylation of isobutane with C_4 and C_3 olefins to produce high-octane branched chain paraffins)
- Light or heavy catalytic cracked gasoline (LCCG or HCCG) (fraction produced by the treatment of heavier streams in a fluidised catalytic cracker to produce lighter hydrocarbons, including olefins)
- Straight run kerosene (fraction containing high levels of paraffinic hydrocarbons, typically having a distillation temperature in the range of from about 150 °C, +/- 10 °C, to about 260 °C, +/- about 20 °C)
- Sweetened kerosene (straight run kerosene that has been treated to reduce mercaptan levels and also reduce total acid content)
- Hydrotreated or hydrofined kerosene (mildly hydroprocessed straight run kerosene that has reduced mercaptan, sulphur, olefins, acid and metals levels)

- Severely hydroprocessed kerosene (such as deeply hydrogenated kerosene, hydrodesulphurised kerosene, hydrocracked kerosene (straight run kerosene that has been subjected to a more severe hydroprocessing than hydrotreated kerosene, typically leading to lower sulphur and nitrogen levels))
- Straight run distillates boiling in the diesel fuel range
- Hydrocracked gas oil (AGO)
- Light cracked and hydrotreated oils from the coker
- Catalytically cracked gas oil (VGO)
- Thermally and steam cracked gas oils

The oxygenates and biofuel components are any such component which is suitable for use in a liquid fuel composition, such as those described hereinbefore.

Process of Preparing a Gasoline Composition

In order to prepare a gasoline composition of the present invention, a component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, as described above, in particular the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, is combined with at least one fuel component.

Typical fuel components which may be admixed with the component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon to prepare a gasoline composition according to the present invention include:

- Gasoline compositions per se;
- Refinery streams, such as C_{4s}, SR Tops, Isomerate, Light Platformate, FR Platformate, Heavy Platformate, Alkylate, LCCG and HCCG;
- Oxygenates, such as alcohols and ethers. Preferred oxygenate components include methanol, ethanol,

propanol, butanol, methyl tertiary-butyl ether (MTBE), and ethyl tertiary-butyl ether (ETBE); and

- Biofuel components such as those described hereinbefore.

By the term "gasoline composition" when used in reference to a fuel component, it is meant a composition as defined in the gasoline composition section above.

Typically, a gasoline composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from a refinery stream.

Preferably, a gasoline composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from the refinery streams C_{4s}, SR Tops, Isomerate, Light Platformate, FR Platformate, Heavy Platformate, Alkylate, LCCG and HCCG; and optionally an oxygenate selected from ethanol, MTBE and ETBE.

More preferably, a gasoline composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from the refinery streams C_{4s}, SR Tops, Heavy Platformate, Alkylate and LCCG; and optionally ethanol.

Depending upon the amount of the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon that is used, the amount of the fuel components used will be varied to prepare a gasoline composition having the desired properties.

For instance, a gasoline composition of the present invention may be prepared by admixing:

(a) at least 0.1 %vol based on the overall fuel composition of the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from the refinery streams in the following amounts, 1 to 15 %vol C_{4s}, 3 to 25 %vol SR Tops, 0 to 50 %vol Heavy Platformate, 5 to 20 %vol Alkylate, and 10 to 35 %vol LCCG, based on the overall fuel composition; and optionally up to 85 % ethanol, based on the overall fuel composition.

In the preparation of the gasoline compositions according to the present invention, it may be desirable to reduce the relative amount of any SR Tops and/or Heavy Platformate in the gasoline composition according to the present invention with increasing amounts of the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above. Therefore, a gasoline composition of the present invention may be prepared by substituting at least a portion of any SR Tops and/or Heavy Platformate used in the preparation of a gasoline with the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above.

Alternatively, a gasoline composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the lighter fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) a gasoline composition.

If the gasoline composition being prepared is an aviation gasoline, then no oxygenates would be used in the preparation of such an aviation gasoline according to the present invention.

Process of Preparing a Kerosene Composition

In order to prepare a kerosene composition of the present invention, a component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, as described above, in particular the moderate fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, is combined with at least one fuel component.

Typical fuel components which may be admixed with the component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon to prepare a kerosene composition according to the present invention include refinery streams, such as straight run kerosene, sweetened kerosene, hydrotreated or hydrofined kerosene, and severely hydroprocessed kerosene.

Typically, a kerosene composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the moderate fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from the refinery streams straight run kerosene, sweetened kerosene, hydrotreated or hydrofined kerosene, and severely hydroprocessed kerosene.

Process of Preparing a Diesel Fuel Composition

In order to prepare a diesel fuel composition of the present invention, a component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, as described above, in particular the heavier fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon, is combined with at least one fuel component.

Typical fuel components which may be admixed with the component derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon to prepare a diesel fuel composition according to the present invention include:

- Diesel fuel compositions per se;
- Refinery streams, such as straight run distillates boiling in the diesel fuel range, hydrocracked gas oil (AGO), light cracked and hydrotreated oils from the coker, catalytically cracked gas oil (VGO), thermally and steam cracked gas oils;
- Biofuel components such as those described hereinbefore.

By the term "diesel fuel composition" when used in reference to a fuel component, it is meant a composition as defined in the diesel fuel composition section above.

Typically, a diesel fuel composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the heavier fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from a refinery stream.

Preferably, a diesel fuel composition of the present invention is prepared by admixing:

(a) the heavier fraction of a component derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon as described above, with

(b) at least one fuel component selected from the refinery streams straight run distillates boiling in the diesel fuel range, hydrocracked gas oil (AGO), light cracked and hydrotreated oils from the coker, catalytically cracked gas oil (VGO), thermally and steam cracked gas oils; and optionally a bifuel component.

The present invention further provides a method of operating an internal combustion engine, jet engine, or a boiler, which method involves introducing into a combustion chamber of the engine or boiler, a liquid fuel composition according to the present invention.

The present invention will be further understood from the following examples.

Examples

Exemplary Reactor Systems

Example 1

Figure 8 shows a process diagram illustrating one reactor system useful in practicing the present invention. A feedstock tank 1 acts as a reservoir for holding the feedstock solutions. The feedstock solution is delivered from the feedstock tank 1 to feed pump 3 through feed line 2, where it is then passed through discharge line 4 to preheater 5. The preheater 5 may be a heat exchanger heated by an electrical resistance heater, or any other heat exchanger known in the art. The preheated feed is then passed through line 6 and, in some cases, combined with hydrogen 7 before entering reactor 9 through line 8. One illustration of a potential reactor 9

is set forth in Figure 11 and more fully described in Example 4 below.

The temperature of the walls of reactor 9 is maintained by block heaters, 10a, 10b, 10c, and 10d, in this case, electrical resistance heaters. Upon exiting the reactor 9, reaction products enter the reactor outlet line 11 and are cooled to near ambient temperature in reactor product cooler 12, resulting in a potential three phase product stream. From reactor product cooler 12, the reaction products proceed through line 13 to pressure regulating valve 14, which is used to control the pressure at the reactor outlet if required.

After valve 14, the products enter a phase separator 16 through line 15 where it segregates into three separate phases: (1) non-condensable gas components 17 containing predominately hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane, and propane; (2) an organic liquid fraction 18 containing both hydrocarbons and C_{3-30} alcohols, ketones and carboxylic acids; and (3) an aqueous layer 19 containing mostly water and water soluble oxygenated compounds, such as ethanol, isopropanol, acetone, propanol and acetic acid. The non-condensable gas fraction 17 may be routed through the gas product line 20 to pressure reducing valve 21. The pressure of separator 16 is maintained by pressure reducing valve 21. In an alternate mode of operation, the separator 16 may be maintained at a pressure nearly the same as the reactor outlet by opening or eliminating valve 14. In the alternate mode of operation, the reactor outlet pressure is then controlled by action of pressure reducing valve 21. Gas flow rate and composition are measured upon exiting the system through line 22.

The organic liquid fraction 18 exits the separator through line 23 before entering organic draw-off valve 24. The level of organic phase within the separator is controlled by adjustment of valve 24. The flow rate and composition of the organic fraction are determined after the organic fraction exit the system through line 25. The aqueous liquid fraction 19 exits the separator through line 26 before entering separator bottoms draw-off valve 27. The level of aqueous phase within the separator is controlled by adjustment of valve 27.

The flow rate and composition of the aqueous fraction may be determined after the aqueous fraction exits the system through line 28. In an alternate mode of operation, both the organic liquid fraction 18 and the aqueous liquid fraction 19 exit the system through the bottom draw-off valve 27 of the separator and line 28 before being separated in a decanter for measurement of the individual phase compositions and flow rates.

In all cases, the alternate modes of operation do not affect the catalytic processes being investigated. The alternate modes of operation may be employed as deemed prudent to achieve optimal control of the process, depending on the relative flow rates of the gaseous phase 17, organic liquid phase 18, and aqueous phase 19.

Prior to initiating a flow of feed to the reactors, unless otherwise noted, catalysts were reduced in a stream of flowing hydrogen at 400°C, regardless of whether a reduction was completed prior to loading the catalyst into the reactors.

Example 2

Figure 9 shows a process diagram illustrating another reactor system useful for practicing the present invention. This reactor configuration contains two

separate reactors with the capability of operating both reactors in series or operating only the first reactor. In addition, this configuration allows the catalyst in the second reactor to be taken off line and regenerated *in situ*. After regeneration, the second reactor may be returned to service without impacting the first reactor operation.

The reactor is similar to the reactor of Example 1, except that the reaction products from reactor product cooler 12 could be routed into the second reactor through line 14 or routed to bypass the second reactor by passing into line 44. When utilizing the second reactor, flow would proceed from line 14 to pressure regulating valve 15. Pressure regulating valve 15 may be used to control the pressure at the outlet of the first reactor. From pressure regulating valve 15 the flow proceeds to the second reactor inlet isolation valve 17 and into line 18. From line 18 the flow continues to line 19 and into the second reactor preheater 20. In the illustrated embodiment, preheater 20 is a heat exchanger heated by an electrical resistance heater.

The preheated feed is then passed through line 19 into the second reactor 22, which is more fully described in Example 4. The temperature of the wall of reactor 22 is maintained by block heaters, 23a, 23b, 23c, and 23d, in this case, electrical resistance heaters. Upon exiting the reactor, the reaction products enter the second reactor outlet line 24 and are then cooled in second reactor product cooler 25. From second reactor product cooler 26 the process flow may be routed through lines 26 and 27 to second reactor outlet isolation valve 28, into lines 29 followed by 30 and then into the product separator 31.

When operation of the second reactor is desired, valve 17 and valve 28 are open while the second reactor bypass valve 45 is closed to prevent the flow from bypassing the second reactor. When operation of only the first reactor is desired, or when the second reactor is being regenerated, valve 17 and valve 28 are closed while valve 45 is open. When the second reactor is bypassed, the first reactor product flows directly from line 13 into line 44, through bypass valve 45, into line 46 and on to line 30. In either case, whether the second reactor is in operation or bypassed, the flow would proceed from line 30 into the product separator.

In phase separator 31, reaction products are separated into a gaseous fraction 32, an organic fraction 33, and an aqueous fraction 34 as described above in Example 1. The gaseous fraction 32 is routed through the gas product line 35 to pressure reducing valve 36. The pressure of separator 31 is maintained by pressure reducing valve 36. When the second reactor 22 is in service, the pressure at the second reactor 22 outlet is controlled by action of pressure reducing valve 36. When the second reactor 22 is bypassed, the pressure at the outlet of the first reactor 9 is controlled by action of pressure reducing valve 36.

Gas flow rate and composition are measured upon exiting the system through line 37. The organic liquid fraction 33 exits the separator through line 38 before entering organic draw-off valve 39. The level of organic phase within the separator is controlled by adjustment of valve 39. The flow rate and composition of the organic fraction are determined after the organic fraction exits the system through line 40. The aqueous liquid fraction 34 exits the separator through line 41 before entering

separator bottoms draw-off valve 42. The level of aqueous phase within the separator is controlled by adjustment of valve 42. The flow rate and composition of the aqueous fraction are determined after the aqueous fraction exits the system through line 43. In an alternate mode of operation, both the organic liquid fraction 33 and the aqueous liquid fraction 34 exit the system through the separator bottoms draw-off valve 42 and line 43 before being separated in a decanter for measurement of the individual phase compositions and flow rates. In all cases, the alternate modes of operation do not affect the catalytic processes being investigated. The alternate modes of operation are employed as deemed prudent to achieve optimal control of the process, depending on the relative flow rates of the gaseous phase 35, organic liquid phase 33, and aqueous phase 34.

Example 3

Figure 10 shows a process diagram illustrating a dual feed pump reactor system useful for practicing the present invention. A dual feed pump system is used when the desired mix of feed components would not exist in a single liquid phase. For example, when a mix of 50% by weight 2-pentanol and 50% by weight water is the desired feed, two feed pumps are used, one to deliver 2-pentanol and the other to deliver water. A similar system may also be used to mix feedstock derived from two separate sources, such as a virgin feedstock and an oxygenated hydrocarbon feedstock derived from an effluent stream of the reactor system itself.

First feedstock tank 1 acts as a reservoir for a first feedstock solution, while second feedstock tank 40 acts as a reservoir for a second feedstock solution. A first feed is delivered from first feedstock tank 1 to

first feed pump 3 through first feed line 2. The first feed is then passed through the first feed pump discharge line 4 to combined feed line 44. The second feed is delivered from the second feedstock tank 40 to second feed pump 42 through second feed line 41. The second feed is then passed through second feed pump discharge line 43 to combined feed line 44. From combined feed line 44 the combined feed passes into preheater 5. All other elements are as set forth in Example 1, except that the aqueous phase 19 may be recycled to feedstock tank 40 for further processing or used in other processes.

Example 4

Figure 11 shows a schematic illustration of one type of reactor which may be employed in reactor systems as described in Examples 1, 2 and 3. Reactor tube 1 is composed of 316 stainless steel with either an inside diameter of 8.5 mms or an inside diameter of 21.2 mm, depending on the experiment. Inlet line 2 is provided to allow feedstock or intermediate product, such as oxygenates, to enter the reactor. Outlet line 3 is provided to remove product from the reactor. Inlet frit 4, composed of stainless steel, acts to secure the beds of preheat media and catalyst in place. Preheat media 5, consisting of stainless steel beads, acts as a zone to allow transfer of heat from the reactor walls so that the feed is at the desired temperature upon entering the catalyst 7. A stainless steel screen may be placed between preheat media 5 and catalyst 7 to prevent the materials from mixing. Catalyst 7 may be supported in position by a second stainless steel frit 8.

A thermowell 9 may be installed in some cases to allow measurement of the temperatures within catalyst 7 and preheating zone 5. Control of temperature at the

reactor inlet is accomplished by the use of an external preheater prior to the feed entering the reactor through line 2, and may be further adjusted by control of the heat transfer that occurs in the preheat media. In some cases, the preheat media is not required to achieve the desired temperature profile. Control of the reactor wall temperature is achieved by the use of external heaters in contact with the outer wall of the reactor. Independently controlled heating zones may be used to control the temperature of the reactor wall as desired.

Example 5 - Analysis Techniques

Product streams from the examples described below were analyzed as follows. The organic liquid phase was collected and analyzed using either gas chromatograph with mass spectrometry detection or flame ionization detection. Component separation was achieved using a column with a bonded 100% dimethyl polysiloxane stationary phase. Relative concentrations of individual components were estimated via peak integration and dividing by the sum of the peak areas for an entire chromatogram. Compounds were identified by comparison to standard retention times and/or comparison of mass spectra to a compiled mass spectral database. Gas phase compositions were determined by gas chromatography with a thermal conductivity detector and flame ionization or mass spectrometry detectors for other gas phase components. The aqueous fraction was analyzed by gas chromatography with and without a derivatization of the organic components of the fraction using a flame ionization detector. Product yields are represented by the feed carbon present in each product fraction. The weight hourly space velocity (WHSV) was defined as the weight of feed introduced into the system per weight of

catalyst per hour, and based on the weight of the oxygenated hydrocarbon feed only, excluding water present in the feed.

Production of Oxygenates

Example 6 - Hydrogenation Catalyst

A hydrogenation catalyst was prepared by adding an aqueous solution of dissolved ruthenium nitrosyl nitrate to a carbon catalyst support (UU Carbon, Calgon, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 120 mesh screen after passing through an 60 mesh screen) to a target loading of 2.5% ruthenium. Water was added in excess of the pore volume and evaporated off under vacuum until the catalyst was free flowing. The catalyst was then dried overnight at 100°C in a vacuum oven.

Example 7 - APR/Deoxygenation Catalyst

A combined APR and deoxygenation catalyst was prepared by dissolving hexachloroplatinic acid and perrhenic acid in water and then adding the mixture to a monoclinic zirconia catalyst support (NorPro Saint-Gobain, Product code SZ31164, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 8 - Conversion of Sucrose to Oxygenates

The catalyst systems referenced in Examples 6 and 7 were investigated for the conversion of sucrose to an intermediate product containing oxygenates using the

reactor system described in Example 1. The study was conducted using a 21.2 mm internal diameter stainless steel tube reactor shown in Example 4, with an analysis completed as described in Example 5.

31 grams of hydrogenation catalyst from Example 6 and 76 grams of APR catalyst from Example 7 were loaded into the reactor, with the hydrogenation catalyst on top of the APR catalyst, separated by a stainless steel screen. External hydrogen was combined with the feed prior to the feed entering the reactor. Heaters external to the reactor, shown in Figure 8 as 10a, 10b, 10c, 10d, were maintained at the following reactor wall temperatures; 10a - 125°C, 10b - 200°C, 10c - 265°C, 10d - 265°C, resulting in reactor bed temperatures of approximately ~110-150°C for hydrogenation, and 150-265°C for the APR/Deoxygenation catalyst. The ranges indicate the approximate reactor wall temperatures at the inlet and outlet of each catalyst bed, respectively. Results from the experiment across 39 hours of operation are shown in Table 1. The WHSV is based on the weight of the APR/Deoxygenation catalyst. Total mono-oxygenates includes alcohols, ketones, tetrahydrofurans and cyclic mono-oxygenates. Cyclic mono-oxygenates includes compounds in which the ring does not include oxygen, such as cyclopentanone and cyclohexanone. The fraction of feed carbon contained within unknown components in the aqueous phase was determined as the difference of carbon accounted for by known, measured components and the total organic carbon.

Table 1

Conversion of Sucrose to Oxygenates Across a Hydrogenation and APR Catalyst

Hours on Stream		5	16	27	39
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}\ hr)$	1.8	1.8	1.7	1.5
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	3.4	3.4	3.6	4.0
Organic Phase Yield	% of feed carbon	27	25	20	22
Breakdown of Reactor Outlet Composition					
Carbon Dioxide	% of feed carbon	19.4	21.2	18.1	17.7
Paraffins	% of feed carbon	14.1	13.5	9.2	10.8
Mono-oxygenates	% of feed carbon	31.5	30.6	27.5	30.8
Alcohols	% of feed carbon	11.1	11.8	11.2	11.6
Ketones	% of feed carbon	8.2	7.0	7.1	9.0
Tetrahydrofurans	% of feed carbon	10.6	10.7	8.1	8.6
Cyclic Mono-oxygenates	% of feed carbon	1.6	1.1	1.1	1.5
Unknown Aqueous Species	% of feed carbon	21.2	27.8	28.3	32.0

Example 9 - APR/Deoxygenation Catalyst

A catalyst was prepared as described in Example 7, except that the catalyst support was a tetragonal zirconia (NorPro Saint-Gobain, Product code SZ61152) with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen.

Example 10 - APR/Deoxygenation Catalyst

Hexachloroplatinic acid and perrhenic acid dissolved in water were added to a monoclinic zirconia catalyst support (NorPro Saint-Gobain, Product code SZ61164, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.9% and a rhenium loading of 1.8% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 11 - APR/Deoxygenation Catalyst

A catalyst was prepared as described in Example 7 except that the support was a hydrogen peroxide functionalized activated carbon. The support was first prepared by adding activated carbon (Calgon UU 60x120 mesh carbon) slowly to a 30% hydrogen peroxide solution, with the mixture then left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with deionized water, and then dried under vacuum at 100°C. A solution of hexachloroplatinic acid and perrhenic acid in water was then added to the support using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% after subsequent

decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven at 100°C.

Example 12 - Conversion of Sorbitol and Glycerol

The catalyst systems referenced in Example 9, Example 10, and Example 11, were investigated for the conversion of sorbitol or glycerol to an intermediate product containing oxygenates using the reactor configuration described in Example 1, with an analysis completed as described in Example 5. The study was conducted using the 8.5 mm internal diameter stainless steel tube reactor shown in Example 4. In all cases, the reactor pressure was maintained at 625 psig. Reactor inlet and outlet temperatures, shown in Table 2 were controlled using heaters external to the reactor as shown in Figure 8 as 10a, 10b, 10c, 10d. Results of these experiments are shown in Table 2.

Table 2 shows the impact of catalyst composition, feedstock composition, and operating conditions on the conversion performance. Figure 12 shows the carbon number distribution of the mono-oxygenates produced in Experiment D and Experiment E. The primary difference between these two experiments was the reaction temperature. For Experiment D, mono-oxygenates containing three or fewer carbon atoms predominated while for Experiment E, a significant fraction of the mono-oxygenates contained four or more carbon atoms, indicating that condensation reactions were occurring within the same reaction zone as the hydrogen generation and deoxygenation reactions. The WHSV is based on the weight of the APR/Deoxygenation catalyst. The net hydrogen produced is the hydrogen present at the reactor outlet as H_2, which does not include hydrogen produced and consumed *in situ*. Total mono-oxygenates include

alcohols, ketones, tetrahydrofurans and cyclic mono-oxygenates. Cyclic mono-oxygenates include compounds in which the ring does not include oxygen, such as cyclopentanone and cyclohexanone. The fraction of feed carbon contained within unknown components in the aqueous phase was determined as the difference of carbon accounted for by known, measured components and the total organic carbon.

Table 2

Conversion of Polyols to Oxygenates Across a APR/Deoxygenation Catalyst

Experiment		A	B	C	D	E
Feed		50% Sorbitol	50% Sorbitol	65% Sorbitol	50% Glycerol	50% Glycerol
Catalyst Composition	Example No.	11	9	10	10	10
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}$ hr)	2.1	1.8	1.7	1.5	1.5
Catalyst Inlet Temp.	°C	241	240	240	260	310
Catalyst Outlet Temperature	°C	240	241	321	260	350
Net Hydrogen Produced	mol_{H2}/mol_{feed}	0.6	0.9	0.7	1.2	0.7
Organic Phase Yield	% of feed carbon	17	24	38	0	38
Breakdown of Reactor Outlet Composition						
Carbon Dioxide	% of feed carbon	32.4	34.0	23.5	31.3	16.0
Paraffins	% of feed carbon	37.4	25.3	7.8	6.6	7.4
Total Mono-oxygenates	% of feed carbon	33.9	32.9	40.0	45.9	41.0
Alcohols	% of feed carbon	6.3	8.5	2.6	40.6	4.6
Ketones	% of feed carbon	23.5	16.9	15.2	5.2	24.1
Tetrahydrofurans	% of feed carbon	4.1	7.2	10.7	0.1	2.7
Cyclic Mono-oxygenates	% of feed carbon	0.0	0.4	11.6	0.0	9.7
Unknown Aqueous Species	% of feed carbon	1.2	7.8	15.8	30.4	10.7

Condensation of Oxygenates Using Basic Catalysts

Example 13

A zinc aluminate catalyst support was prepared by mixing zinc oxide powder and alumina powder (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) to a target ratio of 1.0 moles of ZnO to 1 mole of Al_2O_3. Dilute nitric acid was then added at a level of 1 wt% HNO_3 to alumina. The dough consistency of the mixture was adjusted with water addition to form a workable dough, which was then extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C, then further dried at 200°C for one hour under flowing air, and then subsequently calcined at 750°C for 4 hours under flowing air. The resulting material was then ground and sieved. Material that was maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen was recovered.

Example 14

Hexachloroplatinic acid was added to the calcined material of Example 13 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target platinum loading of 1.0 wt%. The catalyst was dried overnight under vacuum at 100°C and calcined at 400°C under flowing air.

Example 15

Palladium nitrate was added to the calcined material of Example 13 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target palladium loading of 0.5 wt%. The catalyst was dried overnight under vacuum at 100°C and calcined at 400°C under flowing air.

Example 16

A copper zinc aluminate catalyst was prepared by mixing zinc oxide, copper (I) oxide, and alumina powder

(Dispal 18N4-80) at a target ratio of 0.11 moles of CuO and 0.9 moles of ZnO to one mole of Al_2O_3. Dilute nitric acid was then added at a level of 1 wt% HNO_3 to alumina. The dough consistency of the mixture was adjusted with water addition to form a workable dough, which was then extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C, then further dried at 200°C for one hour under flowing air, and then subsequently calcined at 750°C for 4 hours under flowing air. The resulting material was then ground and sieved. Material that was maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen was recovered.

Example 17

A cesium modified silica-alumina catalyst was prepared by adding cesium carbonate dissolved in water to Siralox silica-alumina catalyst support (Sasol North America, Houston, Texas). The target loading of cesium was 25 wt% based on final catalyst weight. This material was dried for 24 hours under vacuum at 100°C and calcined at 500°C for 6 hours under flowing air. After calcining, platinum was added using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final platinum loading of 1 wt%. After impregnation, the catalyst was dried and then calcined at 500°C for 6 hours under flowing air.

Example 18

A cerium modified silica was prepared by adding cerium nitrate solution to a silica gel (Davisil grade 636, WR Grace Company) to a final loading of 25 wt% CeO_2. The resulting material was then dried at 120°C for six hours and further calcined at 550°C for six hours under flowing air. Palladium nitrate was added to the calcined

material using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target palladium loading of 0.5 wt%. This material was then dried at 120°C for six hours and further calcined at 550°C for six hours under flowing air.

Example 19

The catalyst systems referenced in Examples 14-18 were investigated for the vapor-phase condensation of various oxygenates. The studies were conducted using 8.5 mm and 21.2 mm internal diameter size stainless steel tube reactors as described in Example 4 and in the reactor systems illustrated by Figures 8 and 10. Between 15 and 18 milliliters of catalyst was loaded into the smaller reactor, with between 50 and 70 milliliters of catalyst loaded into the larger reactor. In all cases the catalyst was reduced at 400°C under flowing hydrogen prior to use.

The organic liquid phase was collected and analyzed as described in Example 5. Table 3 shows organic product yields and composition as a function of operating conditions, feedstock composition, and the added metal component for the catalysts described in Examples 14 - 18 above. Greater than 100% reported organic phase yields stem from experimental uncertainty in the measurement of process stream flow rates or composition. Non-condensed components are those components that do not require the formation of new carbon-carbon bonds to be produced from the given feed. For simplicity, all compounds containing five or fewer carbon atoms are considered to be non-condensed components. Total condensation products are those compounds containing six or more carbon atoms, which require the formation of new carbon-carbon bonds to be formed from the given feedstocks.

Experiments F and G demonstrate that product selectivity can be affected by the choice of hydrogenation function, e.g. Pt or Pd. Paraffins were produced to a larger extent over the catalyst containing 1% platinum compared to the catalyst containing 0.5% palladium. The later favored the production of mono-oxygenates, primarily ketones. Experiments H and I further reinforce this concept. Experiment H shows that condensed mono-oxygenate components can be obtained at high yield with isopropyl alcohol as a feed, accounting for >97% of the organic product and containing >90% of the overall carbon at the reactor outlet. By increasing the reaction temperature and using copper to drive the hydrogenation reactions, the selectivity can be shifted to obtain a significant yield of olefins (Experiment I). Experiments J, K and L show that a number of other heterogeneous catalysts can be used to promote the condensation of oxygenates followed by hydrogenation of the initial condensation products. Experiments K and L show that as the temperature is decreased from 300°C to 250°C, the rate of condensation drops so that the conversion to condensed products drops from 81 wt% to 18 wt% in the resulting organic phase.

Table 3 Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Basic Catalysts

Catalyst		1% Pt / ZnO/Al2O3	0.5% Pd / ZnO/Al2O3	0.5% Pd / ZnO/Al2O3	CuO/ZnO /Al2O3	1% Pt / Cs Impregnated Siralox Silica-Alumina	0.5% Pd / Ce Modified Silica	0.5% Pd / Ce Modified Silica
Experiment		F	G	H	I	J	K	L
Feed		Feed A	Feed A	Feed B	Feed B	Feed A	Feed B	Feed B
WHSV	wt_{feed}/ (wt_{cat} hr)	1	1.5	1.5	2	1.1	1.9	1.9
Added Hydrogen	mol_{H2}/ mol_{feed}	1	1	0	0	1	0	0
Temperature	°C	375	375	300	375	325	300	250
Pressure	Psig	600	600	600	625	600	600	600
Organic Phase Yield	% of feed carbon	75	99	95	55	107	74	98
Organic Phase Composition Breakdown								
C5- Hydrocarbons	wt%	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
C5- Oxygenates	wt%	6.2	20.9	1.9	14.6	75.8	18.5	81.8
Total Non-Condensed Components	wt%	15.8	28.2	1.9	16.9	77.4	18.5	81.8
C6+ Paraffins	wt%	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
C6+ Olefins	wt%	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
Other C6+ Hydrocarbons	wt%	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
C6+ Mono-oxygenates	wt%	30.2	51.8	97.3	64.5	22.6	61.0	18.0
Total Cond. Products	wt%	84.2	70.7	97.6	82.5	22.6	81.1	18.2

Feed A - 49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol

Feed B - 100% Isopropyl Alcohol

Condensation of Oxygenates Using Acid-Base Catalysts

Example 20

A hydrotalcite catalyst was prepared from a commercially available hydrotalcite support (ESM-350, ASM Catalysts, Baton Rouge, LA) by grinding the material and passing through graduated screens to achieve particles sizes larger than 60 mesh and less than 18 mesh. The material was then calcined in a quartz tube reactor at 450°C for 6 hours under flowing nitrogen.

Example 21

Platinum was added to the hydrotalcite catalyst of Example 20 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final target platinum loading of 1 wt%. The platinum containing precursor was hexachloroplatinic acid, H_2PtCl_6. The impregnated material was dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 400°C for 2 hours under flowing air.

Example 22

Platinum and tin were added to the hydrotalcite catalyst of Example 20 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final target loading of 1 wt% Pt and 0.2 wt% Sn. The platinum containing precursor was hexachloroplatinic acid, H_2PtCl_6 while tin was derived from tin chloride, $SnCl_2*2H_2O$. The impregnated material was dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 450°C for 8 hours under flowing nitrogen.

Example 23

A 5% magnesium oxide catalyst supported on granular zirconia was prepared using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final target loading of 5 wt% Mg. Magnesium was added as magnesium nitrate and

dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 450°C for 8 hours under flowing air. An aqueous palladium nitrate solution was added to the calcined material to achieve a target palladium loading of 0.5 wt% using an incipient wetness impregnation technique. The catalyst was dried a second time and calcined at 400°C for six hours under flowing air.

Example 24

A zinc aluminate catalyst support was prepared by mixing zinc oxide powder and alumina powder (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) to a target ratio of 0.85 moles of ZnO to 1 mole of Al_2O_3. Dilute nitric acid was added at a level of 1 wt% HNO_3 to total solids. The dough consistency was adjusted with water addition to form a workable dough suitable for extrusion and the mixture was extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 750°C for 8 hours under flowing air. The material was then sized to 18 by 60 mesh. An aqueous palladium nitrate solution was added to the calcined material to achieve a target palladium loading of 0.5 wt% using an incipient wetness impregnation technique. This catalyst was then dried a second time and calcined at 400°C for six hours under flowing air.

Example 25

The catalyst systems referenced in Examples 21-24 were used to conduct vapor-phase condensation reactions with various oxygenates. The studies were conducted using 8.5 mm and 21.2 mm internal diameter size stainless steel tube reactors as described in Example 4 and reactor systems as illustrated in Examples 1 and 3. Between 15 and 18 milliliters of catalyst was loaded into the

smaller reactor, with between 50 and 70 milliliters of catalyst loaded into the larger reactor. In all cases the catalyst was reduced at 400°C under flowing hydrogen prior to use.

The organic liquid phase was collected and analyzed as described in Example 5. Table 4 shows the organic product yields and composition as a function of operating conditions, feedstock composition, and the added metal component for the hydrotalcite catalysts described in Examples 21 and 22 above. The data from the experiments show that a primarily hydrocarbon product can be formed from acetone and isopropyl alcohol in the absence of an added metal hydrogenation component. In Experiment M, the organic phase product contained primarily nine carbon methyl substituted cyclohexenes, categorized as other C_6+ hydrocarbons in Table 4. The addition of platinum (Experiment N) to this catalyst favored the formation of condensed mono-oxygenate products, mainly ketones and alcohols, and the formation of some paraffins as a result of deoxygenation of the ketones and alcohols. The selectivity was further shifted in favor of condensed mono-oxygenates by attenuating the platinum with tin and operating at a higher pressure (Experiment O). Experiments P, Q, R and S illustrate the impact of reaction temperature for the condensation of a mixed feed containing pentanol and pentanone. As the reaction temperature was raised from 300°C to 375°C, a gradual change in product composition became apparent, with the selectivity to condensed mono-oxygenates decreasing and the selectivity to condensed paraffins increasing as the temperature was raised.

Table 5 shows the impact of feedstock components and reaction temperature on organic product yields and

composition for the catalysts of Examples 23 and 24. Experiments T and U compare the condensation of 2-pentanone and 2-methylterahydrofuran. Overall, the condensation of 2-pentanone is faster than 2-methyltetrahydrofuran. Nonetheless, around 30% of the tetrahydrofuran was converted to condensation products under these conditions. Experiments 10 and 11 show the impact of reaction temperature when using a pure isopropyl alcohol feed. At 300°C (Experiment V), mono-oxygenated condensation products predominate, while at 400°C (Experiment W) a significant portion of the products consisted of hydrocarbons. Compared to other experiments listed in Tables 4and 5, Experiment W is notable in that the organic product contained a higher level of olefins. The addition of valeric acid to the feed (Experiment X) suppressed overall condensation rates and shifted the selectivity away from paraffins and towards other hydrocarbons, primarily substituted aryl compounds.

Greater than 100% reported organic phase yields stem from experimental uncertainty in the measurement of process stream flow rates or composition. Non-condensed components are those components that do not require the formation of new carbon-carbon bonds to be produced from the given feed. For simplicity, all compounds containing five or fewer carbon atoms are considered to be non-condensed components. Total condensation products are those compounds containing six or more carbon atoms, which require the formation of new carbon-carbon bonds to be formed from the given feedstocks.

Table 4 Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Hydrotalcite Catalysts

Metal Function		None	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
Experiment		**M**	**N**	**O**	**P**	**Q**	**R**	**S**
Feed		Feed C	Feed C	Feed C	Feed A	Feed A	Feed A	Feed A
WHSV	wt_{feed}/wt_{cat} hr	1.0	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	0.5	0	0	1	1	1	1
Temperature	°C	350	350	350	300	325	350	375
Pressure	Psig	100	100	600	600	600	600	600
Organic Phase Yield	% of feed carbon	61	95	91	108	104	108	85
Organic Phase Composition Breakdown								
C5- Hydrocarbons	wt%	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4	20.0
C5- Oxygenates	wt%	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7	8.8
Total Non-Condensed Components	wt%	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1	28.8
C6+ Paraffins	wt%	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6	53.0
C6+ Olefins	wt%	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Other C6+ Hydrocarbons	wt%	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6+ Mono-oxygenates	wt%	5.7	54.3	80.4	51.4	60.1	47.8	18.2
Total Condensation Products	wt%	83.5	68.6	89.0	53.6	71.6	76.5	71.2

Feed A - 49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol

Feed C - 50% Isopropyl Alcohol, 50% Acetone

Table 5

Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Magnesium Impregnated Zirconia and Zinc Aluminate Catalysts

Catalyst		0.5% Pd / 5% Mg Zirconia	0.5% Pd / 5% Mg Zirconia	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)
Experiment		**T**	**U**	**V**	**W**	**X**
Feed		Feed D	Feed E	Feed B	Feed B	Feed F
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{cat}\ hr)$	2	2	1	1	1
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	1	1	0	0	0
Temperature	°C	400	400	300	400	400
Pressure	psig	600	625	600	600	600
Organic Phase Yield	% of feed carbon	85	76	104	58	53
Organic Phase Composition Breakdown						
C5- Hydrocarbons	wt%	7.4	4.0	0.4	2.8	2.0
C5- Oxygenates	wt%	21.4	66.5	5.2	6.9	17.3
Total Non-Condensed Components	wt%	28.8	70.6	5.6	9.7	19.3
C6+ Paraffins	wt%	22.1	10.9	3.4	17.1	5.6
C6+ Olefins	wt%	0.0	2.8	0.0	23.8	13.6
Other C6+ Hydrocarbons	wt%	1.3	0.3	0.0	8.1	19.8

Table 5 (continued)

Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Magnesium Impregnated Zirconia and Zinc Aluminate Catalysts

Catalyst		0.5% Pd / 5% Mg Zirconia	0.5% Pd / 5% Mg Zirconia	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)
C6+ Mono-oxygenates	wt%	46.5	14.7	90.8	41.2	38.6
Total Cond. Products	wt%	69.9	28.8	94.2	90.1	77.7

Feed B - 100% Isopropyl alcohol

Feed D - 100% 2-pentanone

Feed E - 100% 2-methyltetrahydrofuran

Feed F - 90% Isopropyl alcohol, 10% Valeric Acid

Base Condensation of Oxygenates Followed by Deoxygenation

Example 26

A zinc aluminate catalyst support was prepared similar to that in Example 13 except that the amount of zinc oxide was reduced to target a ratio of 0.85 moles of ZnO to 1 mole of Al_2O_3.

Example 27

Hexachloroplatinic acid was added to the calcined material of Example 26 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target platinum loading of 1.0 wt%. The catalyst was dried overnight under vacuum at 100°C and calcined at 400°C under flowing air.

Example 28

The catalyst systems referenced in Examples 27 and 15 were investigated for the vapor-phase condensation of various oxygenates and subsequent conversion to hydrocarbons. The studies were conducted using 21.2 mm internal diameter size stainless steel tube reactors as described in Example 4, and reactor systems as illustrated by Examples 2 and 3. Approximately 100 milliliters of each catalyst was loaded into two separate reactors. The two reactors were arranged so that the effluent of the first reactor flowed into the second reactor. The first reactor contained the catalyst of Example 15 and the second reactor contained the catalyst of Example 27. The catalyst was reduced at 400°C under flowing hydrogen prior to use. In all cases, hydrogen was combined with the feed prior to entering the reactor.

Products were separated and analyzed as described in Example 5. Table 6 shows organic product yields and composition as a function of operating conditions and feedstock composition obtained from the consecutive

reactions. Non-condensed components are those components that do not require the formation of new carbon-carbon bonds to be produced from the given feed. For simplicity, all compounds containing five or fewer carbon atoms are considered to be non-condensed components. Total condensation products are those compounds containing six or more carbon atoms, which require the formation of new carbon-carbon bonds to be formed from the given feedstocks.

Experiments AA, BB, CC, and DD demonstrate that various oxygenates can be employed in the consecutive condensation and deoxygenation reactions to yield a product containing primarily C_{6+} alkanes. The products contain a larger fraction of alkanes and low levels of oxygenated compounds compared to the results shown in Table 3. This demonstrates that the use of catalysts with different functionalities (i.e. a basic+hydrogenation catalyst in a first reactor followed by acid+basic+hydrogenation catalyst in the second reactor) can be more effective for the production of hydrocarbons from oxygenated compounds than the use of a catalyst that contains only basic and hydrogenation functionality. In Experiment EE, the organic product produced in Experiments AA through DD was recycled through the reaction system. After this treatment, the final product contained primarily alkanes with only traces of oxygen containing components. The hydrocarbons thus produced would be valuable for use as liquid fuels such as gasoline, diesel, and jet fuel.

Table 6

Vapor Phase Condensation and Deoxygenation of Oxygenates

Experiment		AA	BB	CC	DD	EE
Feed		Feed B	Feed G	Feed D	Feed H	Feed I
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{cat}\ hr)$	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	1.5	1.7	2	2	>2
Reactor 1 Temperature	°C	300	300	300	300	325
Reactor 2 Temperature	°C	350	375	375	375	375
Pressure	psig	625	625	625	625	625
Organic Phase Yield	% of feed carbon	81	76	80	93	87
Product Composition Breakdown						
C5- Hydrocarbons	% of feed carbon	8	11	15	33	15
C5- Oxygenates	% of feed carbon	3	2	2	4	0
Total Non-Condensed Components	% of feed carbon	11	13	18	37	15
C6+ Alkanes	% of feed carbon	71	71	65	56	74
C6+ Alkenes	% of feed carbon	0	0	0	0	0
Other C_{6+} Hydrocarbons	% of feed carbon	0	0	0	0	0
C_{6+} Mono-oxygenates	% of feed carbon	6	5	3	2	0
Total Products (Condensation)	% of feed carbon	77	76	68	58	74

Feed B - 100% Isopropyl Alcohol

Feed D - 100% 2-pentanone

Feed G - 50% Isopropyl Alcohol, 50% 2-Pentanone

Feed H - 50% Acetone, 50% 2-Pentanone

Feed I - Organic Phase From AA-DD

Product Fractionation

Example 29

The material of Experiment EE of Example 28 was collected and subjected to a distillation step. The distillation was conducted at atmospheric pressure using a simple, single stage laboratory batch distillation apparatus. 2.950 liters of liquid product was added to a heated round bottomed flask which acted at the reboiler at the beginning of the experiment. The overhead product was condensed and segregated into separate samples based on the temperature of the vapor phase in equilibrium with the boiling liquid, with an analysis of the fractions completed as described in Example 5. The carbon number distribution of the product fractions is shown in Table 7. All fractions contained primarily alkanes.

The fractions recovered with a boiling point less than 150°C contain alkanes mainly in the C_{5-10} range and would be suitable as a gasoline blending component. The higher boiling point range materials could be potentially useful for incorporation into distillate fuels, kerosene and diesel.

Example 30

The distilled product boiling in the range of 150°C to 250°C was analyzed for suitability as a Jet Fuel by a commercial testing service (Intertek Testing Services, Illinois) according to ASTM testing method D1655. The sample passed all required specifications with the exception of the flash point and density specifications. It is probable that the flash point specification could be met through adoption of improved product distillation, while the low density may be attributed to the high levels of alkanes in the sample.

Table 7

Results from Distillation of the Product of Example 30

Boiling Range	°C	Starting Material	Less than 100	100 to 150	150 to 250	Greater than 250
Volume Recovered	ml	2950	750	750	1300	180
Total Alkanes	wt%	99.8	100.0	100.0	99.4	91.4
Carbon Number	Breakdown by Species Carbon Number					
C_{4-}	wt%	0.2	0.4			
C_{5-9}	wt%	52.6	96.0	78.1	13.7	
C_{10-14}	wt%	41.3	3.6	21.9	78.3	29.9
C_{15+}	wt%	5.7			7.4	61.5

Production of C5+ Compounds from Glycerol Using a Single Catalytic System

Example 31

A bimetallic catalyst system containing platinum and rhenium (5 wt% platinum with a molar ratio of Pt:Re of 1:2.5) supported on activated carbon (Calgon UU 60x120 mesh carbon) was prepared using incipient wetness techniques. Activated carbon was added slowly to a 30% hydrogen peroxide solution. After addition of the carbon was completed, the mixture was left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with of deionized water, and then dried under vacuum at 100°C. An aqueous solution, with a volume equal to incipient wetness volume for the carbon to be impregnated, 10.4mL, and containing dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) and perrhemic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) was applied drop wise, while stirring, to hydrogen peroxide functionalized carbon. The wetted carbon was dried at 100°C under vacuum.

Example 32

104.4 grams of the 1:2.5 Pt/Re catalyst were loaded into a 63.5 cm long reactor tube as described in Example

4 and Example 1, except that the temperature profile was controlled by heat exchange with a hot air stream provided by a blower and heater as illustrated in Figure 7. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 50 wt% glycerol (Colgate Palmolive USP Grade) containing about 20ppm sulfate in water solution was fed downflow across the reactor after being preheated to 182°C at a weight hourly space velocity of 0.97 grams of glycerol per gram of catalyst per hour. Hot air was fed upflow through the annular space at 409°C. The axial temperature profile within the center of the catalyst bed was measured using a sliding thermocouple as shown in Example 4, and is illustrated in Figure 13. The separator pressure was maintained at 600 psig. The effluent from the reactor was cooled down with a water cooled condenser and separated in a three-phase separator. The gas-phase products were analyzed with a gas chromatograph that allowed the analysis of hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane, propane, butane, pentane, and hexane. An organic phase was collected, weighed, and sent to Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) for gasoline analysis. The aqueous-phase was collected and weighed, and then analyzed using both a GCMS as well as GC-FID. In this system, there was complete conversion of the glycerol. Table 8 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds.

Table 8

Yields for the Conversion of Glycerol from Example 32

Products	
moles of H2/mole of glycerol feed	1.03
	%Carbon/Carbon in Feed
CO2	31.79
Methane	7.35
Ethane	7.28
Propane	5.25
Butane	0.56
Pentane	1.40
Hexane	2.05
C7 - C13 Normal	0.87
C4 - C13 Iso	2.87
C6 - C12 Aromatic	3.87
C8 - C11 Naphthalene/Napthenes	1.89
C5 - C10 Olefins	5.67
C4- C6 Oxygenated Compounds in Organic Phase	1.86
Ethanol in Aqueous Phase	0.39
Acetic Acid in Aqueous Phase	1.33
Acetone in Aqueous Phase	13.19
Propionic Acid in Aqueous Phase	4.69
Propylene Glycol in Aqueous Phase	2.79
1-Propanol in Aqueous Phase	1.71
Isopropyl Alcohol in Aqueous Phase	1.28
C4/C5/C6 in Aqueous Phase	2.20

Production of C5+ Compounds from Sugar Alcohols

Example 33

Experiments were conducted with aqueous solutions of oxygenated hydrocarbons (e.g., 50 wt. % glycerol/water mixture or 50 wt% sorbitol/water mixture) introduced in to the reactor system of Example 1. The feedstock was further modified by the addition of K_2SO_4 at various concentrations (1, 20, or 50 ppm).

Example 34

A total of 10.61 grams of the 1:2.5 Pt/Re catalyst were loaded into the 8.5 mm stainless steel reactor tube described in Example 4. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 50 wt% glycerol solution containing about 1 ppm sulfate in water

solution was fed downflow across the reactor at a WHSV of 1.24 grams of glycerol per gram of catalyst per hour. Subsequent tests were performed with 20 ppm and 50 ppm sulfate added as K_2SO_4. The block heaters were controlled at 260°C and the separator pressure was maintained at 600 psig.

An organic phase was collected from the separated, weighed, and analyzed with a GC-MS as described in Example 5. Table 9 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds with the different amounts of sulfate added to the system. In this system, there was complete conversion of the glycerol. The table shows that a liquid organic phase was generated with the addition of sulfate greater than 20 ppm.

Table 9

Yields of Hydrogen and Carbon Containing Products from Example 34

K_2SO_4 loading Sulfate	1	20	50
Block 1 Temperature (°C) (Figure 8, 10a)	260	260	260
Block 2 Temperature (°C) (Figure 8, 10b)	260	260	260
Block 3 Temperature (°C) (Figure 8, 10c)	260	260	260
Block 4 Temperature (°C) (Figure 8, 10d)	260	260	260
H_2 produced/mole of glycerol feed	1.67	1.26	0.72
	%Carbon/Carbon in Feed		
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%
C_6^+ Hydrocarbons in Organic Phase	0.0%	0.4%	5.4%
C_2 - C_6 Oxygenates in Organic Phase	0.0%	1.7%	7.9%
C_2 - C_6 Oxygenates in Aqueous Phase	6.9%	13.3%	42.6%

Example 35

A total of 10.61 grams of the 1:2.5 Pt/Re catalyst were loaded into the 8.5 mm stainless steel reactor tube described in Example 4 and the reactor system illustrated in Example 1. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 50 wt% glycerol solution containing either 1 ppm or 20 ppm sulfate in water was fed downflow across the reactor at a WHSV of 1.24 grams of glycerol per gram of catalyst per hour. The block heaters were controlled such that the first 10.1 cm of the reactor was held at 260°C, the second 10.1 cm of the reactor was at approximate 306°C, the next 10.1 cm of the reactor was at approximately 355°C, and the last 10.1 cm of the reactor at 400°C. The separator pressure was maintained at 600 psig.

The effluent from the reactor was cooled down with a water cooled condenser, separated in a three-phase separator, and then analyzed as described in Example 5. In this system, there was complete conversion of the glycerol. Table 10 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds.

Table 10

Yields of Hydrogen and Carbon Containing Products from Example 35

K_2SO_4 loading Sulfate	1	20
Block 1 Temperature (°C)	260	260
Block 2 Temperature (°C)	307	305
Block 3 Temperature (°C)	354	356
Block 4 Temperature (°C)	400	400
H2 produced/mole of glycerol feed	1.01	0.83
	%Carbon/Carbon in Feed	
CO_2	42.8%	41.7%
CH_4	15.7%	16.1%
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%
C_6^+ Hydrocarbons in Organic Phase	0.0%	1.1%
C_2 - C_6 Oxygenates in Organic Phase	0.0%	0.7%
C_2 - C_6 Oxygenates in Aqueous Phase	0.2%	0.1%

Example 36

A bimetallic catalyst system containing platinum and rhenium (5 wt% platinum with a molar ratio of Pt:Re of 1:5) supported on activated carbon (Calgon UU 60x120 mesh carbon) was prepared using an incipient wetness technique. Activated carbon was added slowly to a 30% hydrogen peroxide solution. After addition of the carbon was completed, the mixture was left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with deionized water, and then dried under vacuum at 100°C. An aqueous solution, with a volume equal to the incipient wetness volume for the carbon to be impregnated and containing dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) and perrhemic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) was applied drop wise, while stirring, to hydrogen peroxide functionalized carbon. The wetted carbon was then dried at 100°C under vacuum.

Example 37

11.97 grams of the 1:5 Pt/Re catalyst described in Example 36 were loaded into the 8.5 mm diameter stainless steel tube as described in Example 4 and the reactor system illustrated in Example 1. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 57.2 wt% sorbitol solution containing 0 ppm sulfate in water solution was fed downflow across the reactor at a WHSV of 1.20 grams of sorbitol per gram of catalyst per hour. The block heaters were controlled such that the first 10.1 cm of the reactor was held at 260°C, the second 10.1 cm of the reactor was at 260°C, the next 10.1 cm of the reactor was at 360°C, and the last 10.1 cm of the reactor at 410°C. The separator pressure was maintained at 600 psig. The effluent from the reactor was cooled down with a water cooled condenser and separated in a three-phase separator. The product fractions were analyzed as described in Example 5. In addition, the organic phase was collected, separated, and weighed, with a sample sent to Southwest Research Institute (San Antonia, Texas) for gasoline analysis. In this system, there was complete conversion of the glycerol. Table 11 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds.

Table 11

Yields of Hydrogen and Carbon Containing Products from Example 37

Block 1 Temperature (°C) (Figure 8, 10a)	260
Block 2 Temperature (°C) (Figure 8, 10b)	260
Block 3 Temperature (°C) (Figure 8, 10c)	360
Block 4 Temperature (°C) (Figure 8, 10d)	410
Products	
moles of H2/mole of Sorbitol feed	1.36
%Carbon/Carbon in Feed	
CO2	44.37
Methane	9.24
Ethane	8.25
Propane	11.74
Butane	6.53
Pentane	5.66
Hexane	3.79
C7 - C13 Normal	0.08
C4 - C13 Isoparaffin	0.99
C6 - C12 Aromatic	2.45
C8 - C11 Naphthalene/Napthenes	0.93
C5 - C10 Olefins	0.45
C4- C6 Oxygenated Compounds in Organic Phase	1.68
Oxygenates in Aqueous Phase	3.83

Conversion of Oxygenates to C5+ Compounds Using Acidic Catalysts

Example 38

An aqueous 1.0 molar lanthanum nitrate solution was prepared and added to H-mordenite extrudates (BASF 712A-5-2641-1) for a target of 3 weight % La on the catalyst after the subsequent decomposition of the metal precursor. The La solution was mixed briefly with the catalyst and then soaked at 80°C for 6 hours. The excess liquid was then removed and the catalyst rinsed with deionized water. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 55°0C. Following this, the catalyst was ground and sieved to restrict the particles sizes to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen.

Example 39

Deionized water was added to H-mordenite extrudates (BASF 712A-5-2641-1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) until extra water covered the support. An aqueous 0.36 molar nickel nitrate solution was then added to the wet support to target 1 weight % Ni after decomposition of the metal precursor. The catalyst was mixed briefly and left to soak for 48 hours. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 400°C.

Example 40

An aqueous 1.0 molar europium chloride solution was prepared and added to H-Mordenite (BASF 712A-5-2641-1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) for a target of 3 weight % Eu on the catalyst after the subsequent decomposition of the metal precursors. The Eu solution was mixed briefly with the catalyst and then soaked at 80°C for 6 hours. The excess liquid was then removed and the catalyst rinsed with deionized water. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 550°C. Following this the catalyst was ground and sieved to restrict the particles sizes to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen.

Example 41

H-Beta zeolite extrudates (1.6mm diameter extrudates) were ground and sieved to restrict the particle sizes to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen. An aqueous gallium nitrate solution was added by incipient wetness to target 1.2 weight % Ga on the catalyst after

decomposition of the metal precursor. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 400°C.

Example 42

Phosphoric acid was diluted with deionized water and added by incipient wetness to a Davicat SiO_2/Al_2O_3 support (Grace-Davis, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) to target 5 weight % phosphorous on the catalyst. The catalyst was then dried in a vacuum oven overnight and subsequently calcined in a stream of flowing air at 500°C.

Example 43

An aqueous nickel nitrate solution was added to an alumina bound ZSM-5 zeolite preparation (SiO_2:Al_2O_3 30:1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a nickel loading of 1.0 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 44

An aqueous gallium nitrate solution was added to an alumina bound ZSM-5 zeolite preparation (SiO_2:Al_2O_3 80:1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a gallium loading of 1.2 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 45

Catalyst systems produced using the methods of Examples 38 to 44 were investigated for the vapor-phase condensation of various oxygenates at a temperature from

325°C to 375°C and a total pressure between 200 psig and 625 psig, and with WHSVs ranging from 1.9 to 42.8. In these investigations, two different size reactors were used; 15 and 18 milliliters of catalyst were loaded into a 8.5 mm internal diameter stainless steel tube reactor or between 50 and 70 milliliters of catalyst were loaded into a 21.2 mm stainless steel tube reactor (Example 4). The reaction process flow was as described in Example 1 or Example 3 depending on the feedstock, with an analysis completed as described in Example 5.

Operating conditions and results from these experiments are shown in Table 12. Where feed compositions add up to less than 100%, the balance was water. As these results show, a variety of oxygenates, including alcohols and ketones, both 3 carbon and 5 carbon, are substrates which may be converted to C_5+ hydrocarbons across a broad range of conditions. Zeolites are particularly useful in these conversions, as shown by experiments FF, GG, HH, II, JJ, LL, and MM. Experiments FF, GG, HH, II, and JJ show that the main products of alcohol conversion across mordenite and beta zeolites were olefinic condensation products. The phosphorous impregnated silica alumina catalyst, experiment KK, demonstrated a similar product selectivity profile. In contrast, the ZSM-5 based catalysts, Experiments LL and MM, produced significant fractions of aromatic and paraffinic components.

Table 12

Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Acid Catalysts									
Catalyst		La/ mordenite	Ni/ mordenite	Eu/ mordenite	Eu/ mordenite	Ga/ Beta	5% Phosphorous / Silica-Alumina	Ni / 30:1 SiO_2:Al_2O_3 ZSM-5	Ga/ 80:1 SiO_2:Al_2O_3 ZSM-5
Experiment		FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
Feed		Feed J	Feed K	Feed L	Feed K	Feed K	Feed M	Feed K	Feed N
WHSV	wt_{feed}/ (wt_{cat} hr)	1.9	2.1	2.2	1.9	3.1	2.7	42.8	2.1
Reactor Temperature	°C	325	350	325	375	375	375	375	375
Pressure	psig	625	625	600	600	600	600	200	625
Reactor Outlet Yield Distribution									
C_{4-} Alkanes	wt% of feed carbon	2.9	0.7	3.9	3.6	1.2	1.6	9.6	7.0
C_{4-} Olefins	wt% of feed carbon	19.5	47.7	11.3	32.9	32.5	73.5	10.8	0.5
Total C_{4-} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	22.3	48.4	15.3	36.5	33.7	75.1	20.5	7.5
C_{5+} Paraffins	wt% of feed carbon	6.6	0.8	16.9	3.1	4.3	1.9	29.6	8.5
C_{5+} Olefins	wt% of feed carbon	56.2	46.9	43.1	56.6	52.0	18.4	21.7	0.1
Naphthenes	wt% of feed carbon	0.0	2.5	1.5	5.6	3.2	3.4	2.7	1.0

Table 12 (continued)

Reactor Outlet Yield Distribution									
Catalyst		La/ mordenite	Ni/ mordenite	Eu/ mordenite	Eu/ mordenite	Ga/ Beta	5% Phosphorous / Silica-Alumina	Ni / 30:1 SiO_2:Al_2O_3 ZSM-5	Ga/ 80:1 SiO_2:Al_2O_3 ZSM-5
Aromatics	wt% of feed carbon	0.0	0.0	1.4	0.0	2.0	0.0	18.0	79.1
Other C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	0.8	0.1	5.7	1.5	0.2	0.0	7.1	0.0
Total C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	63.6	50.3	68.6	66.7	61.8	23.7	79.2	88.6

Feed J - 50% 2-pentanol

Feed K - 50% isopropyl alcohol

Feed L - 59% 2-pentanol

Feed M - 90% isopropyl alcohol

Feed N - 89.6% Acetone

Production of C5+ Compounds from Oxygenated Hydrocarbons

Example 46

A catalyst preparation technique identical to that of Example 44 was followed with the exception that the alumina bound ZSM-5 material had a SiO_2:Al_2O_3 ratio of 30:1.

Example 47

A catalyst produced using the method of Example 46 was investigated for the vapor-phase condensation of a mixture of oxygenates at 375°C and 200 psig. In this investigation, 11.3 grams of catalyst were loaded into a 8.5 mm internal diameter stainless steel tube reactor as described in Example 4. The reaction process flow was as described in Example 3. The oxygenate mix included, by weight, 25% 2-pentanone, 20% 3-pentanone, 20% 2-pentanol, 10% isopropyl alcohol, 10% valeric acid, 5% 2-methyl tetrahydrofuran. This mixture was added using one pump in the Example 3 reactor system while the second pump added water so that the total combined feed contained 60 weight % water and 40 weight% of mixed oxygenates.

The process was monitored for a period of 128 hours, with samples periodically removed from the system to analyze the process performance. Each analysis was completed as described in Example 5. Figure 15 shows the fraction of feed carbon that exited the reactor system as C_{5+} compounds as a function of time. Figure 16 shows the fraction of feed carbon that exited the reactor system as an aromatic hydrocarbon as a function of time. Figure 14 shows the fraction of feed carbon that exited the reactor system as oxygenates as a function of time.

As Figures 14, 15 and 16 show, the catalyst system is able to operate for extended periods of time with an oxygenate mix that contains a mixture of oxygenates,

including alcohols, ketones, an acid, and a tetrahydrofuran. Over time the production of C_5+ compounds remains relatively stable, while the amount of aromatic hydrocarbons present in the product drops and the breakthrough of oxygenated compounds increases (Figure 14). It is believed that the catalyst deactivation is primarily due to the accumulation of carbonaceous deposits limiting the accessibility of the reactants to the active sites.

Example 48

An aqueous solution of hexachloroplatinic acid and perrhenic acid was added to a carbon catalyst support (OLC-AW, Calgon, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 50 mesh screen after passing through an 120 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently reduced in a stream of flowing hydrogen at 400°C. After being reduced the catalyst was stored in a nitrogen atmosphere until ready for use.

Example 49

A catalyst preparation technique identical to that of Example 44 was followed with the exception that the alumina bound ZSM-5 material had a SiO_2:Al_2O_3 ratio of 150:1.

Example 50

Hexachloroplatinic acid and perrhenic acid dissolved in water were added to a monoclinic zirconia catalyst support (NorPro Saint Gobain, product code SZ31164, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh

screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 51

The same procedure used for preparing the catalyst of Example 50 was followed with the exception that the target rhenium loading was 1.8%.

Example 52

An 80:1 SiO_2:Al_2O_3 ratio ZSM-5 zeolite (Zeolyst International, CBV 8014) was mixed with a 1:1 molar ratio of ZnO and Al_2O_3 powders so that the ZnO and Al_2O_3 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) combined comprised 30 weight % of the total solids. Dilute nitric acid was added at a level of 2 weight % HNO_3 to the combined ZnO and Al_2O_3. The dough consistency was adjusted with water addition to form a workable dough suitable for extrusion and the mixture was extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 600°C under flowing air.

Example 53

An aqueous solution of gallium nitrate was added to the material of Example 52, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen, using an incipient wetness technique to target a gallium loading of 1.2 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing hydrogen at 400°C.

Example 54

An aqueous solution of nickel nitrate was added to the material of Example 52, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen, using an incipient wetness technique to target a nickel loading of 1.0 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing hydrogen at 400°C.

Example 55

The catalyst systems referenced in Examples 6, 46, 48, 49, 51, 53, and 54 were investigated for the conversion of glycerol, sorbitol, sucrose, and xylose to hydrocarbons using the reactor configuration described in Example 2. The studies were conducted using two 21.2 mm internal diameter stainless steel tube reactors shown in Example 4, with an analysis completed as described in Example 5. Tungstated zirconia (NorPro-Saint Gobain, product code SZ61143, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) was placed on top of the condensation catalyst installed in the second reactor to provide for a zone for vaporization of the first reactor effluent prior to entering the condensation catalyst.

Table 13 shows the results of these investigations. For Experiment NN (38% Sucrose + 7% Xylose), a stream of hydrogen with a targeted flow rate equal to 3 times the moles of sucrose plus 1.5 times the moles of xylose was combined with the feed prior to entering the reactor. The other experiments were conducted without externally supplied hydrogen. Heaters external to the reactor, shown in Figure 9 as 10a, 10b, 10c, 10d, 23a, 23b, 23c, and

23d, were used to maintain the reactor wall temperatures, as indicated in Table 13. The hydrocarbon products of these studies, disclosed in Table 13, were grouped into a C_{4-} fraction, which are predominately present in the gas phase at ambient temperature and pressure, and a C_{5+} fraction, which are generally suitable for incorporation into liquid fuels. The results show that a variety of sugars and polyhydric alcohols may be readily converted to C_{5+} hydrocarbons by the processes described here. The products contained mainly paraffin and aromatic constituents. The breakdown of paraffins and aromatics within this

Table 13

Conversion of Sugars and Polyhydric Alcohols to C5+ Hydrocarbons

Experiment		NN	OO	PP	QQ
					Catalyst Descriptions
Hydrogenation		Example 6	None	None	None
APR/Deoxygenation		Example 48	Example 51	Example 51	Example 50
Condensation		Example 49	Example 53	Example 46	Example 54
Catalyst Loadings					
Hydrogenation	grams	10	-	-	-
APR/Deoxygenation	grams	40	52	60	60
Tungstated Zirconia	grams	71	60	~60	58
Condensation	grams	62	60	60	60
Heater Block Temperature Ranges, Inlet of Catalyst Bed - Outlet of Catalyst Bed					
Hydrogenation	°C	100-150	-	-	-
APR/Deoxygenation	°C	245-265	250-270	335-365	275-285
Tungstated Zirconia	°C	250-375	370-370	395-375	395-375
Condensation	°C	375-375	385-385	375-375	375-375
Pressures					
First Reactor Outlet	psig	625	625	625	625
2nd Reactor Outlet	psig	625	350	250	350
Feed		Feed O	Feed P	Feed P	Feed Q
Hydrogen production	mol/mol feed	-2.85	0.73	0.57	0.50
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{cat}$ hr)	1.6	1.9	2.0	2.0
Reactor Outlet Yield Distribution					
C_{4-} Alkanes	wt% of feed carbon	21.2	26.9	8.1	13.0
C_{4-} Olefins	wt% of feed carbon	1.1	1.4	1.3	5.2
Total C_{4-} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	22.3	28.3	9.4	18.1
C_{5+} Paraffins	wt% of feed carbon	20.0	7.9	9.5	11.3
C_{5+} Olefins	wt% of feed carbon	0.8	1.9	1.2	7.8
Naphthenes	wt% of feed carbon	1.9	1.4	1.6	1.2

Table 13 (continued)

Experiment		NN	OO	PP	QQ
Reactor Outlet Yield Distribution					
Aromatics	wt% of feed carbon	25.0	17.8	48.4	22.3
Other C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	0.0	1.1	0.2	3.4
Total C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	47.7	30.1	61.0	46.1

Feed O - 38% Sucrose, 7% Xylose

Feed P - 50% Glycerol

Feed Q - 50% Sorbitol

Example 56

The process described in Example 55 and exemplified by Experiment QQ in Table 13 was operated for a period of more than 400 hours. After an initial period of time in operation, the conversion to aromatic components and the yield of hydrocarbons dropped, shown in Figures 18 and 19 as Cycle 1. In Figure 18, the heating value of C_{5+} hydrocarbons present at the outlet of the second reactor, as a percentage of the heating value of the feed, is shown. In Figure 19, the carbon present as aromatic hydrocarbons at the outlet of the second reactor is shown as a percentage of the carbon present in the feed. After approximately 120 hours on stream, the second reactor was bypassed while the first reactor continued operating. An oxidative regeneration of the catalyst in the second reactor was then performed. During the regeneration, a flow of nitrogen and air was initiated so that the target oxygen concentration at the second reactor inlet was 1 mol %. The second reactor block temperatures were then raised to 500°C and the flow of nitrogen and oxygen continued until carbon dioxide was no longer detected at the second reactor outlet. The oxygen concentration was then raised to a target level of 5 mol %. This flow was continued until carbon dioxide was no longer detected at the second reactor outlet. At this time the oxygen flow was discontinued while the nitrogen flow continued. The second reactor block temperatures were then reduced to 400°C while the composition of the gas flowing through the catalyst bed was changed to hydrogen. The second reactor block temperatures were then adjusted to those shown for Experiment QQ in Table 13. The second reactor was then placed back on line, targeting the conditions shown for Experiment QQ in Table 13. The second reactor

was then subjected to multiple cycles of operation and regeneration, with the results for the period of time in operation shown in Figures 18 and 19. As these results show, the regeneration of the condensation catalyst resulted in a restoration of activity, consistent with the theory that deposition of carbonaceous materials were the main cause of a drop in catalyst performance over time. Furthermore, the results show that the condensation catalyst may be regenerated multiple times without a significant loss of performance.

Preparation of Gasoline Compositions

Example 57

A gasoline composition (gasoline composition GC1) was prepared by admixing a base gasoline with 5 %vol., based on the volume of the final gasoline composition, of the product of the process described in Example 55 and exemplified by Experiment PP in Table 13.

The base gasoline used and the gasoline composition prepared are detailed in Table 14.

Example 58

A gasoline composition (gasoline composition GC2) was prepared by admixing a base gasoline with 10 %vol., based on the volume of the final gasoline composition, of the product of the process described in Example 55 and exemplified by Experiment OO in Table 13.

The base gasoline used and the gasoline composition prepared are detailed in Table 14.

Table 14

Property	Unit	Base Gasoline	GC1	GC2
RVP	kPa	92.9	88.7	85.8
Density	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
Residue	%v	1	1.2	1.1
Recovery	%v	95.9	95.8	958
Loss	%v	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	%v	35.1	34.1	32.9
E100	%v	57.9	55.3	54
E120	%v	74	70.7	69.8
E150	%v	90	88	87
E180	%v	97.5	96.6	96.7
RON		95.6	96.4	96.3
MON		85.4	85.5	85.1

It can be seen from the information presented in Table 14 above that the gasoline compositions comprising the products prepared by the process described in Example 55 have very similar distillation characteristics to the base gasoline, and advantageously have a higher Road Octane Number (RON) than the base gasoline. It can also be seen from the information presented in Table 14 above that the gasoline compositions comprising the products prepared by the process described in Example 55 have a lower Reid Vapour Pressure (RVP) compared to the base gasoline, which may advantageously be used to decrease the RVP of a gasoline in order to meet specific requirements of the gasoline composition, or

alternatively allow the addition of greater amounts of gasoline components whose addition to gasoline compositions may have been limited due to the volatility of such components.

Example 59

Two separate gasoline compositions were prepared using sorbitol and sucrose as a feedstock, and then analyzed for their carbon 14 (14C) concentration as compared to petroleum-based gasoline.

The first gasoline sample (V-18510) was produced from a 50% solution of sorbitol in water using a reactor system similar to that described in Example 55, except that the system included a second condensation reactor in a lead/lag configuration. The APR/deoxygenation catalyst was prepared as described in Example 50, while the condensation catalyst was prepared as described in Example 43. Multiple runs using the sorbitol feedstock where conducted over various temperatures and conditions. APR/deoxygenation reactions were conducted in a single reactor over a low to high temperature profile with temperatures varied from 110°C to 130°C at the inlet and from 235°C to 250°C at the outlet. Condensation reactions were conducted in a two reactor system with the temperature in the lead reactor varied from 345°C to 385°C and the lag reactor varied from 260°C to 385°C. Pressure conditions were also varied from 620psig to 630psig for the APR/deoxygenation reactions and 95 psig to 105 psig for the condensation reactions. WHSV was varied from 0.9 to 1.1 hr-1 for the APR/deoxygenation catalyst.

A second gasoline sample (V-18512) was prepared from a collective sample of gasoline produced from sucrose using a reactor system as illustrated in Figure 6.

Sucrose was fed at various temperatures, pressures and WHSV over a hydrogenation catalyst containing 2.5% ruthenium on UU carbon (Calgon, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 120 mesh screen after passing through a 60 mesh screen), and the APR/deoxygenation catalyst and condensation catalyst described above for the sorbitol feed. Conditions for the hydrogenation reaction varied with temperatures in the range of 115°C to 140°C, and pressures in the range of 620 psig to 680 psig. The WHSV, temperature and pressure conditions for the APR/deoxygenation were as described for sorbitol. The condensation reaction was conducted in a single condensation reactor with the WHSV, temperature and pressure conditions the same as that described above for the lead reactor.

The product streams from the various runs of sorbitol were combined into a single sample (V-18510) and then subjected to a distillation step as described in Example 29. The product streams from the various runs of sucrose were also combined into a single sample (V-18512) and then subjected to distillation as described in Example 29. Distillation fractions having a boiling point of less than 210°C were collected for further blending into final fuel compositions. A sample of each fraction was also collected for 14C testing.

Carbon 14 testing was performed by Beta Analytical Inc (Miami, Florida USA) using ASTM-D6866, Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis. In addition to 14C testing on samples V-18510 and V-18512, a biobased determination was also performed on two additional samples collected from separate retail gas stations in Madison, Wisconsin. The

first sample (V-RRGWE) was a regular unleaded gasoline identified as containing up to 10% ethanol, while the second sample (V-SVPNE) was premium gasoline. The results of the study are listed in Table 15 below.

Sample No.	ASTM-D6866 Method	Mean Percentage of Biobased Material
V-18510	Method - B	99%
V-18512	Method - B	99%
V-RRGWE	Method - B	7%
V-SVPNE	Method - B	2%

C L A I M S

1. A liquid fuel composition comprising a distillation fraction of a component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon prepared by a method comprising:

providing water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase;

providing H_2;

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream; and

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound,

wherein the C_{4+} compound comprises a member selected from the group consisting of C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, and a mixture thereof;

wherein the liquid fuel composition is selected from:

a gasoline composition having an initial boiling point in the range of from 15 °C to 70 °C (IP123), a final boiling point of at most 230 °C (IP123), a RON in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699) and a MON in the range of from 75 to 100 (ASTM D2700);

a diesel fuel composition having an initial boiling point in the range of from 130 °C to 230 °C (IP123), a final boiling point of at most 410 °C (IP123) and a cetane number in the range of from 35 to 120 (ASTM D613); and

a kerosene composition having an initial boiling point in the range of from 80 to 150 °C, a final boiling point in the range of from 200 to 320 °C and a viscosity at -20 °C in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s (ASTM D445).

2. A liquid fuel composition according to claim 1, wherein the component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon is less than 100 years old, as calculated from the carbon 14 concentration of the component.

3. A liquid fuel composition according to claim 1 or claim 2, wherein the liquid fuel composition additionally comprises one or more fuel additive.

4. A gasoline composition comprising a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having a final boiling point in the range of from 150 to 220 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, a sulphur content of at most 5 mg/kg, an oxygen content of at most 3.5 %wt., a RON in the range of from 80 to 110, and a MON in the range of from 70 to 100, wherein said gasoline composition has an initial boiling point in the range of from 15 °C to 70 °C (IP123), a final boiling point of at most 220 °C (IP123), a RON in the range of from 85 to 110 (ASTM D2699) and a MON in the range of from 75 to 100 (ASTM D2700).

5. A diesel fuel composition comprising a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-

soluble oxygenated hydrocarbon having t a T95 in the range of from 220 to 380 °C, a flash point in the range of from 30 to 70 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 900 kg/m^3, a sulphur content of at most 5 mg/kg, an oxygen content of at most 10 %wt., and a viscosity at 40 °C in the range of from 0.5 to 6 cSt, wherein said diesel fuel composition has an initial boiling point in the range of from 130 °C to 230 °C (IP123), a final boiling point of at most 410 °C (IP123) and a cetane number in the range of from 35 to 120 (ASTM D613).

6. A kerosene composition comprising a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having an initial boiling point in the range of from 120 to 215 °C, a final boiling point in the range of from 220 to 320 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, a sulphur content of at most 0.1 %wt., a total aromatics content of at most 30 %vol., a freeze point of -40 °C or lower, a smoke point of at least 18 mm, a viscosity at -20 °C in the range of from 1 to 10 cSt, and a specific energy content in the range of from 40 to 47 MJ/kg, wherein said kerosene composition has an initial boiling point in the range of from 80 to 150 °C, a final boiling point in the range of from 200 to 320 °C and a viscosity at -20 °C in the range of from 0.8 to 10 mm^2/s (ASTM D445).

7. A method for preparing a liquid fuel composition according to claim 1, comprising admixing:

(a) a distillation fraction of a component having at least one C_{4+} compound derived from a water-soluble oxygenated hydrocarbon prepared by a method comprising:

providing water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase;

providing H_2;

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream; and

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound,

wherein the C_{4+} compound comprises a member selected from the group consisting of C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, and a mixture thereof, with

(b) at least one fuel component.

8. A method for preparing a gasoline composition according to claim 4, comprising admixing:

(a) a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having a final boiling point in the range of from 150 to 250 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, a sulphur content of at most 5 mg/kg, an oxygen content of at most 3.5 %wt., a RON in the range of from 80 to 110, and a MON in the range of from 70 to 100, with

(b) at least one fuel component.

9. A method for preparing a diesel fuel composition according to claim 5, comprising admixing:

(a) a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having a T95 in the range of from 220 to 380 °C, a flash point in the range of from 30 to 70 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 900 kg/m^3, a sulphur content of at most 5 mg/kg, an oxygen content of at most 10 %wt., and a viscosity at 40 °C in the range of from 0.5 to 6 cSt, with

(b) at least one fuel component.

10. A method for preparing a kerosene composition according to claim 6, comprising admixing:

(a) a component having at least one C_{4+} compound derivable from a water-soluble oxygenated hydrocarbon having an initial boiling point in the range of from 120 to 215 °C, a final boiling point in the range of from 220 to 340 °C, a density at 15 °C in the range of from 700 to 890 kg/m^3, a sulphur content of at most 0.1 %wt., a total aromatics content of at most 30 %vol., a freeze point of -40 °C or lower, a smoke point of at least 18 mm, a viscosity at 20 °C in the range of from 1 to 10 cSt, and a specific energy content in the range of from 40 to 47 MJ/kg, with

(b) at least one fuel component.

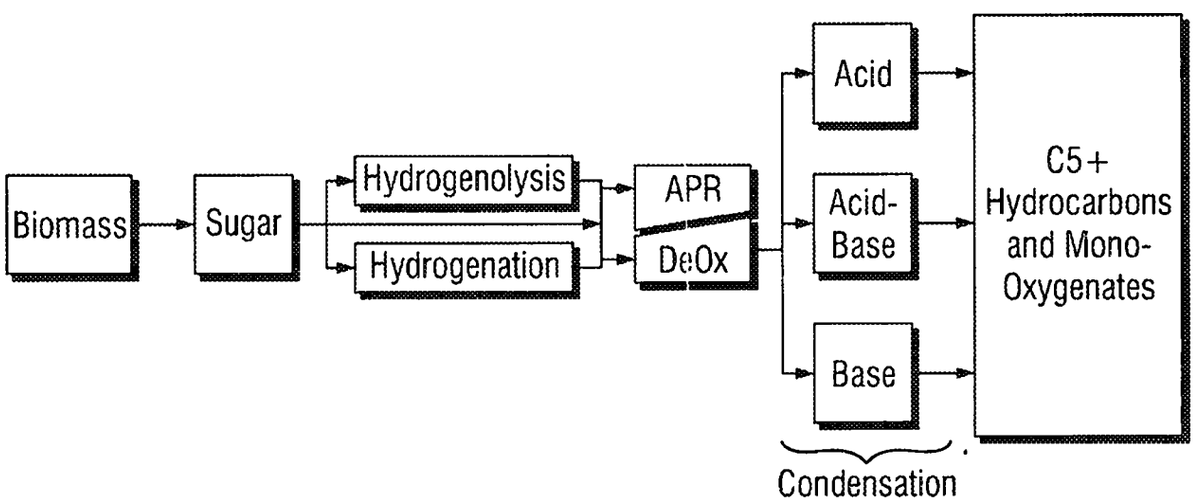

Biomass
Sugar
Hydrogenolysis
Hydrogenation
APR
DeOx
Acid
Acid-Base
Base
Condensation
C5+ Hydrocarbons and Mono-Oxygenates

FIG. 1

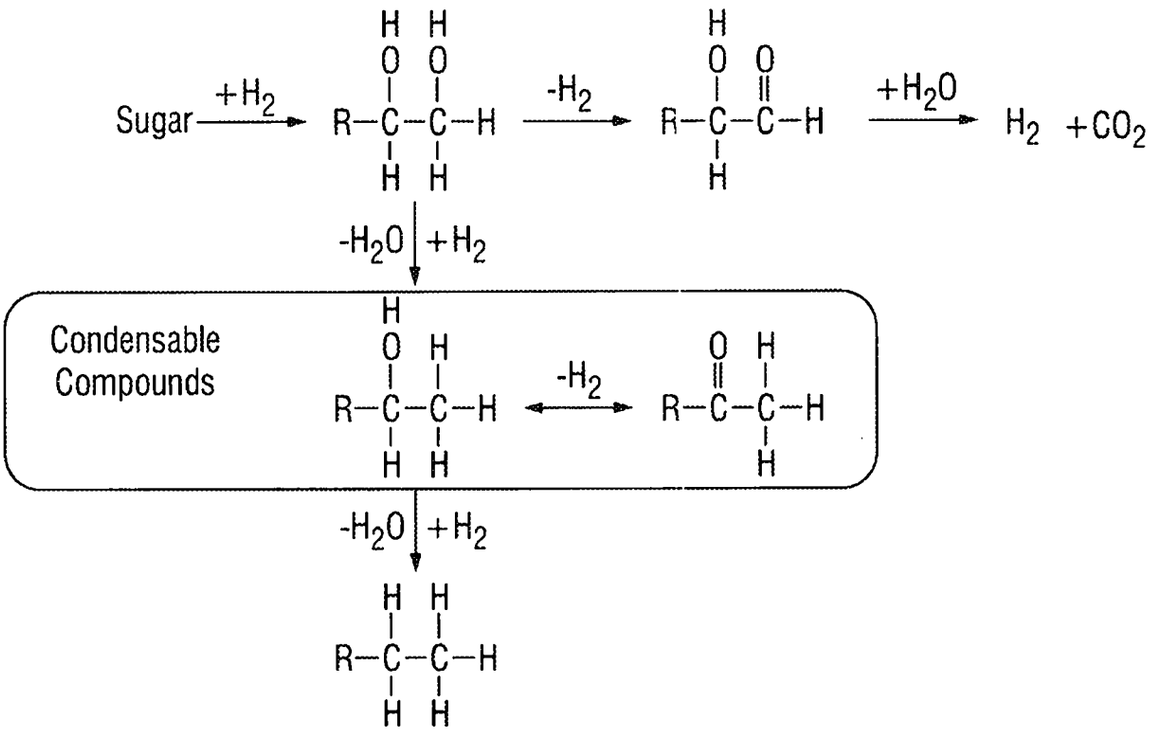


FIG. 2

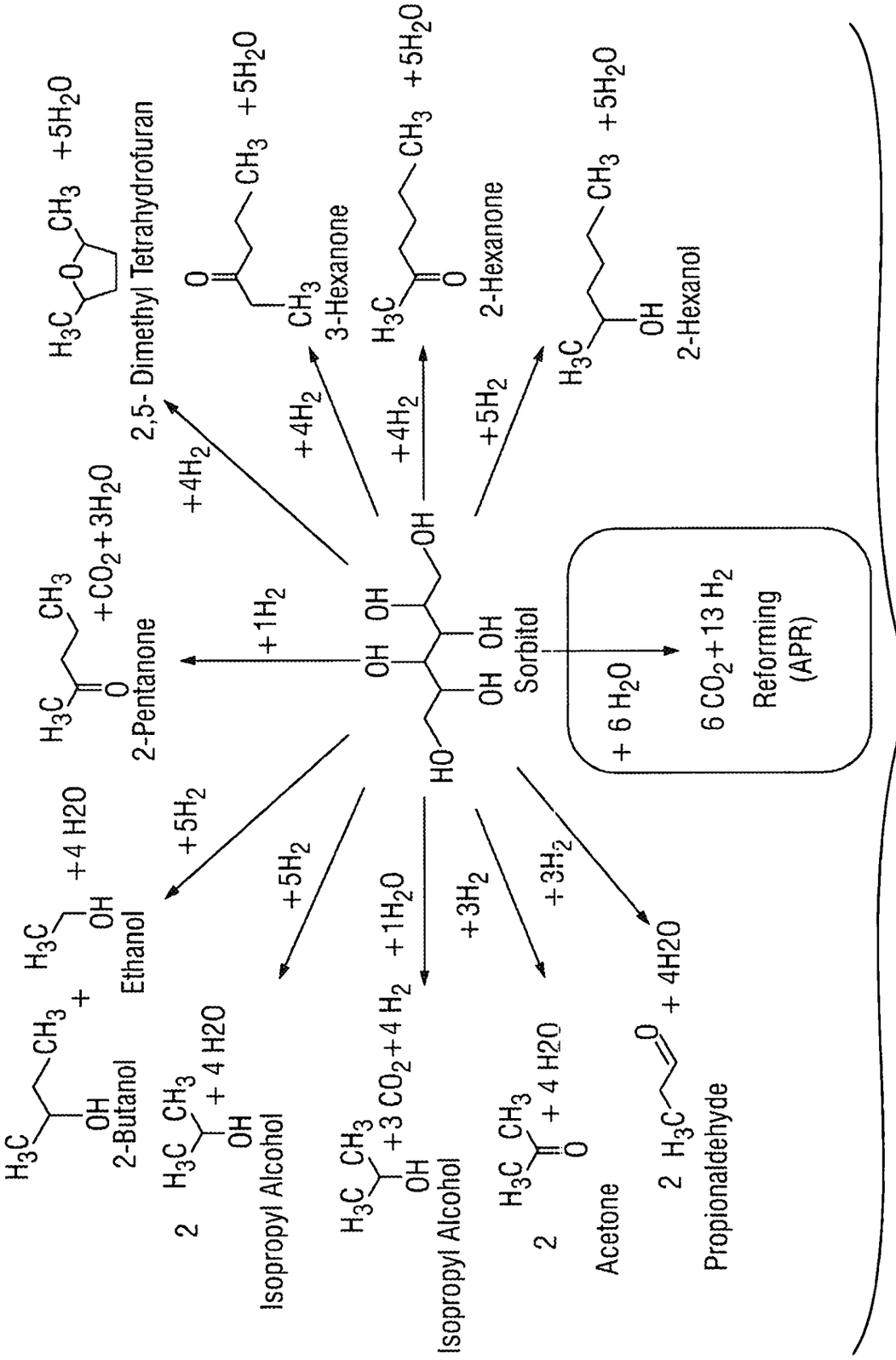

Sorbitol
+ 6 H2O
6 CO2+13 H2
Reforming (APR)
2,5- Dimethyl Tetrahydrofuran
+5H2O
+4H2
2-Pentanone
+CO2+3H2O
+1H2
3-Hexanone
+5H2O
+4H2
2-Hexanone
+5H2O
+5H2
2-Hexanol
+5H2O
Ethanol
+4 H2O
+5H2
2-Butanol
+5H2
Isopropyl Alcohol
+4 H2O
+1H2O
+3H2
Isopropyl Alcohol
+3 CO2+4 H2
+3H2
Acetone
+ 4 H2O
+ 4H2O
Propionaldehyde

FIG. 3

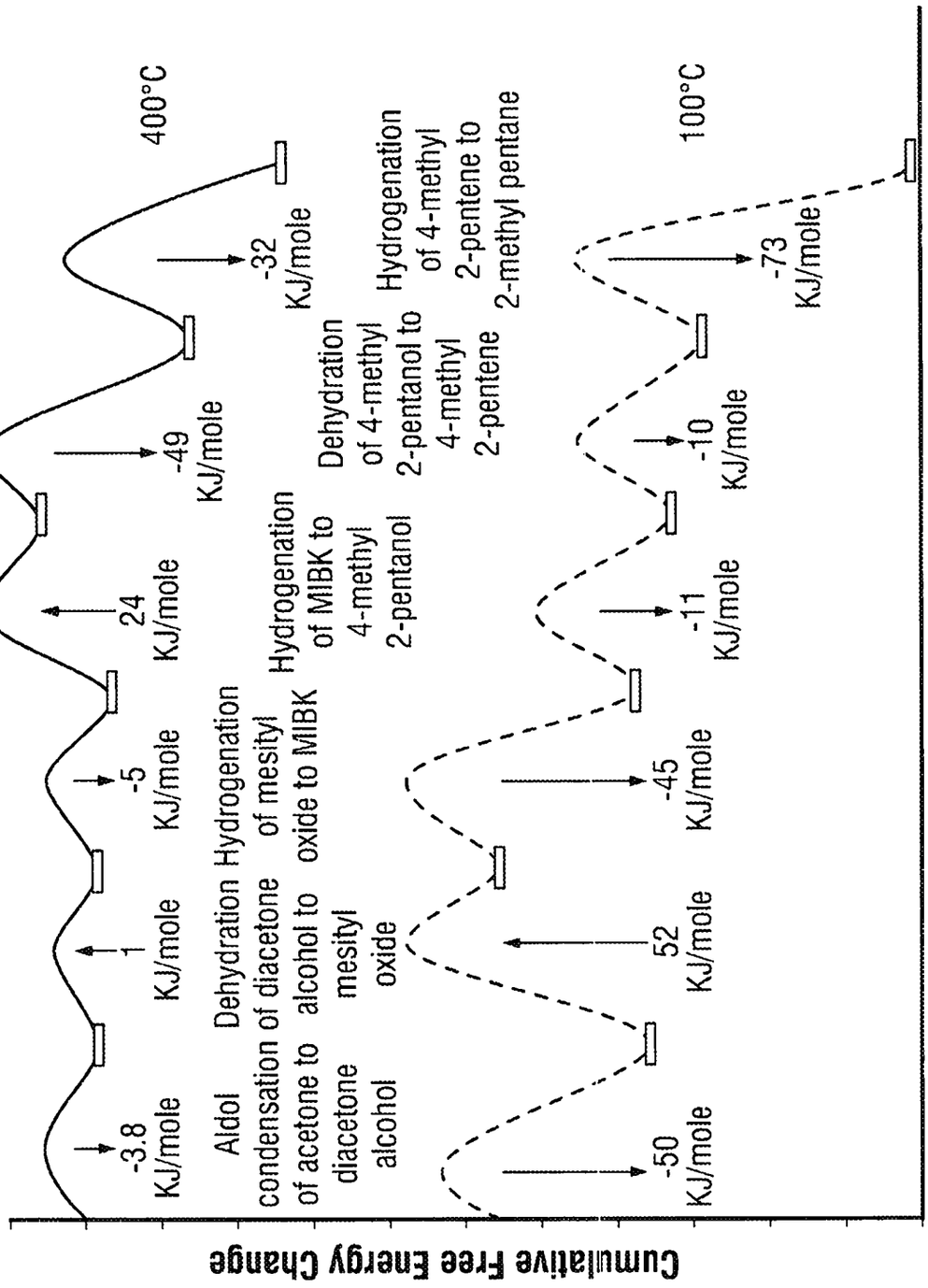

Cumulative Free Energy Change
Acetone
C6 Hydrocarbon
400°C
100°C
-3.8 KJ/mole
Aldol condensation of acetone to diacetone alcohol
1 KJ/mole
Dehydration of diacetone alcohol to mesityl oxide
-5 KJ/mole
Hydrogenation of mesityl oxide to MIBK
24 KJ/mole
-49 KJ/mole
Hydrogenation of MIBK to 4-methyl 2-pentanol
-32 KJ/mole
Dehydration of 4-methyl 2-pentanol to 4-methyl 2-pentene
Hydrogenation of 4-methyl 2-pentene to 2-methyl pentane
-50 KJ/mole
52 KJ/mole
-45 KJ/mole
-11 KJ/mole
-10 KJ/mole
-73 KJ/mole

FIG. 4

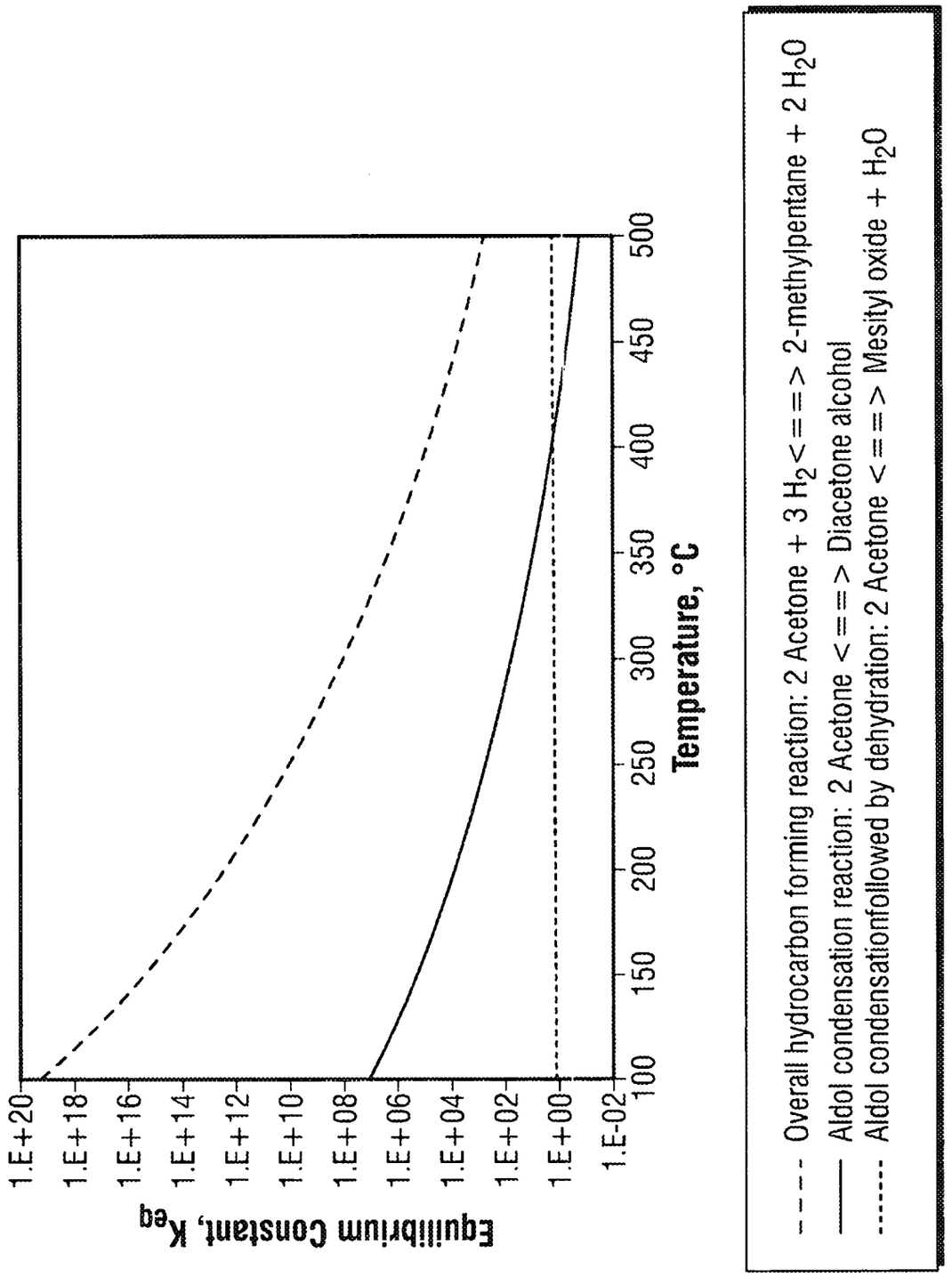

Equilibrium Constant, K_{eq}
1.E+20
1.E+18
1.E+16
1.E+14
1.E+12
1.E+10
1.E+08
1.E+06
1.E+04
1.E+02
1.E+00
1.E-02
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Temperature, °C
- - - - Overall hydrocarbon forming reaction: 2 Acetone + 3 H_2 <= = => 2-methylpentane + 2 H_2O
—— Aldol condensation reaction: 2 Acetone <= = => Diacetone alcohol
------ Aldol condensationfollowed by dehydration: 2 Acetone <= = => Mesityl oxide + H_2O

FIG. 5

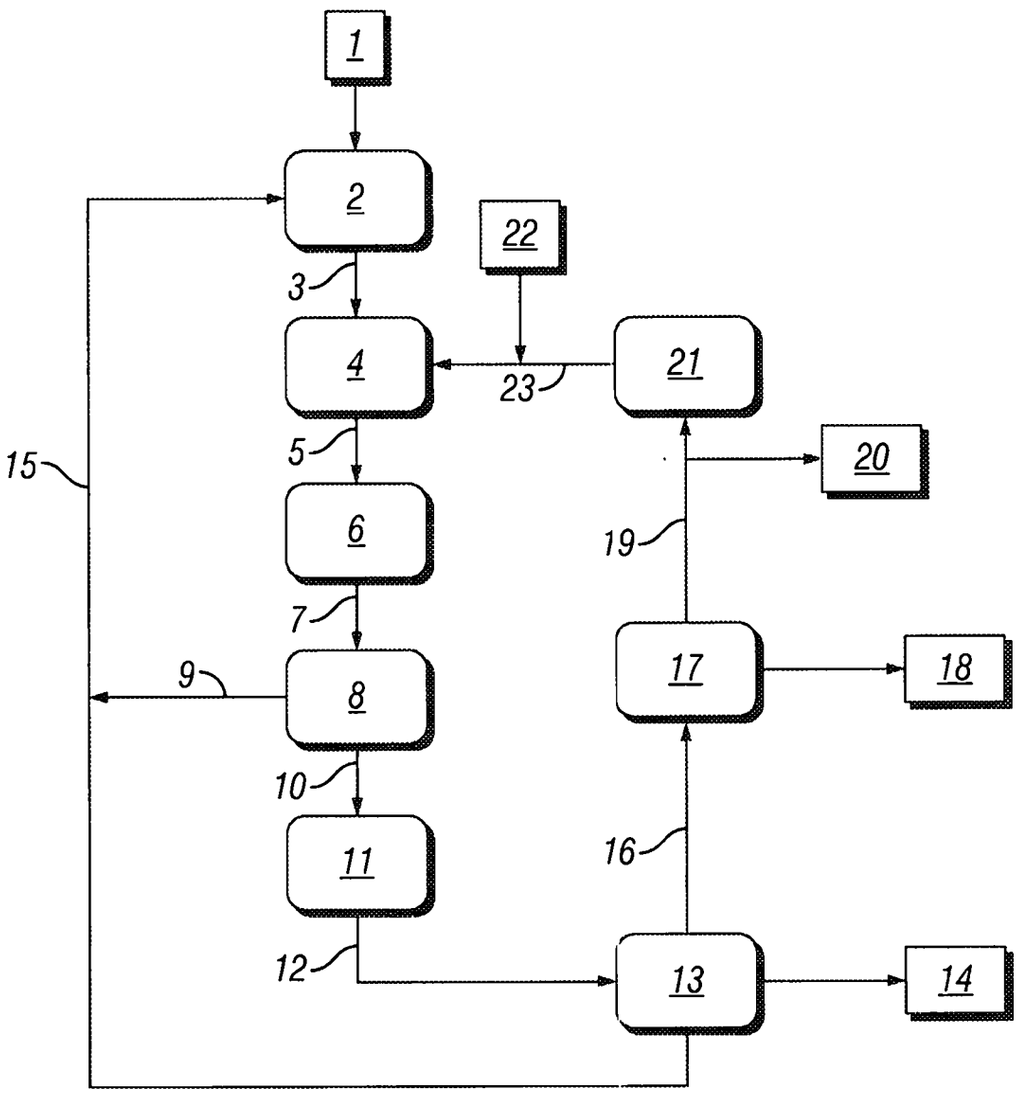


FIG. 6

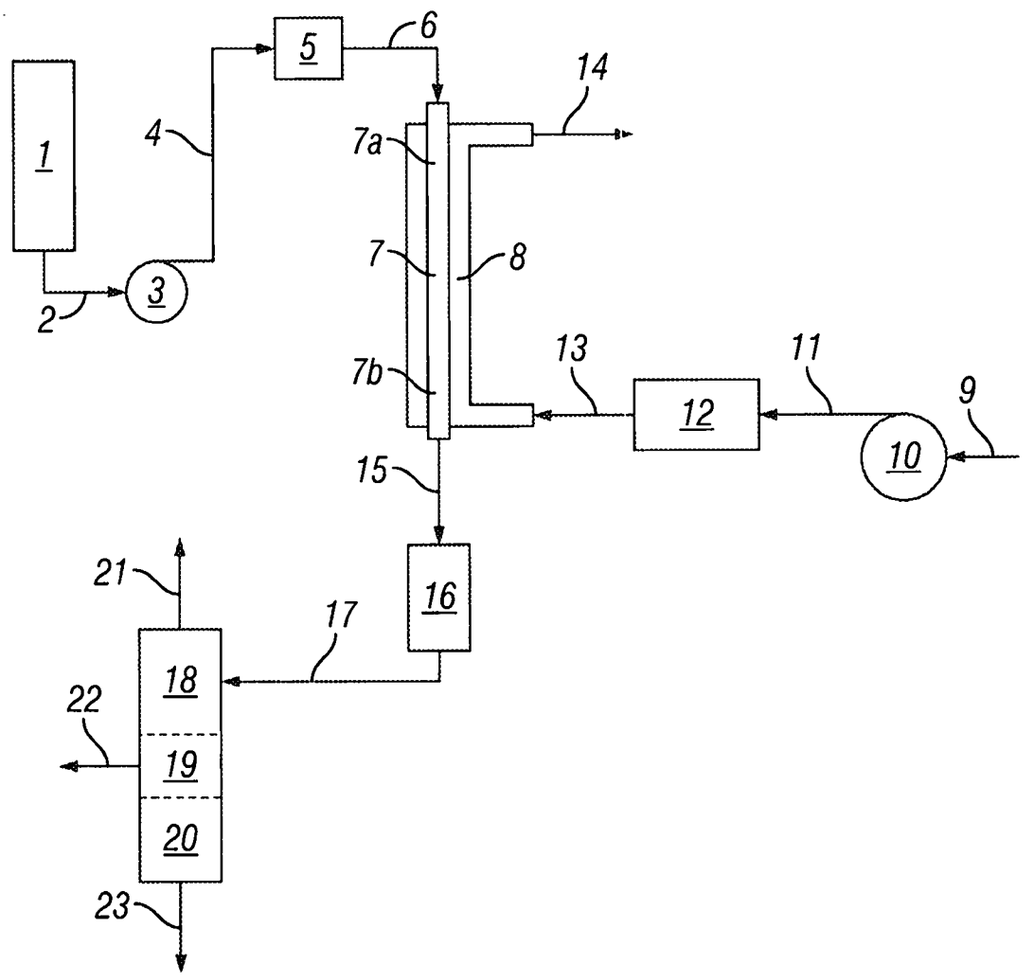


FIG. 7

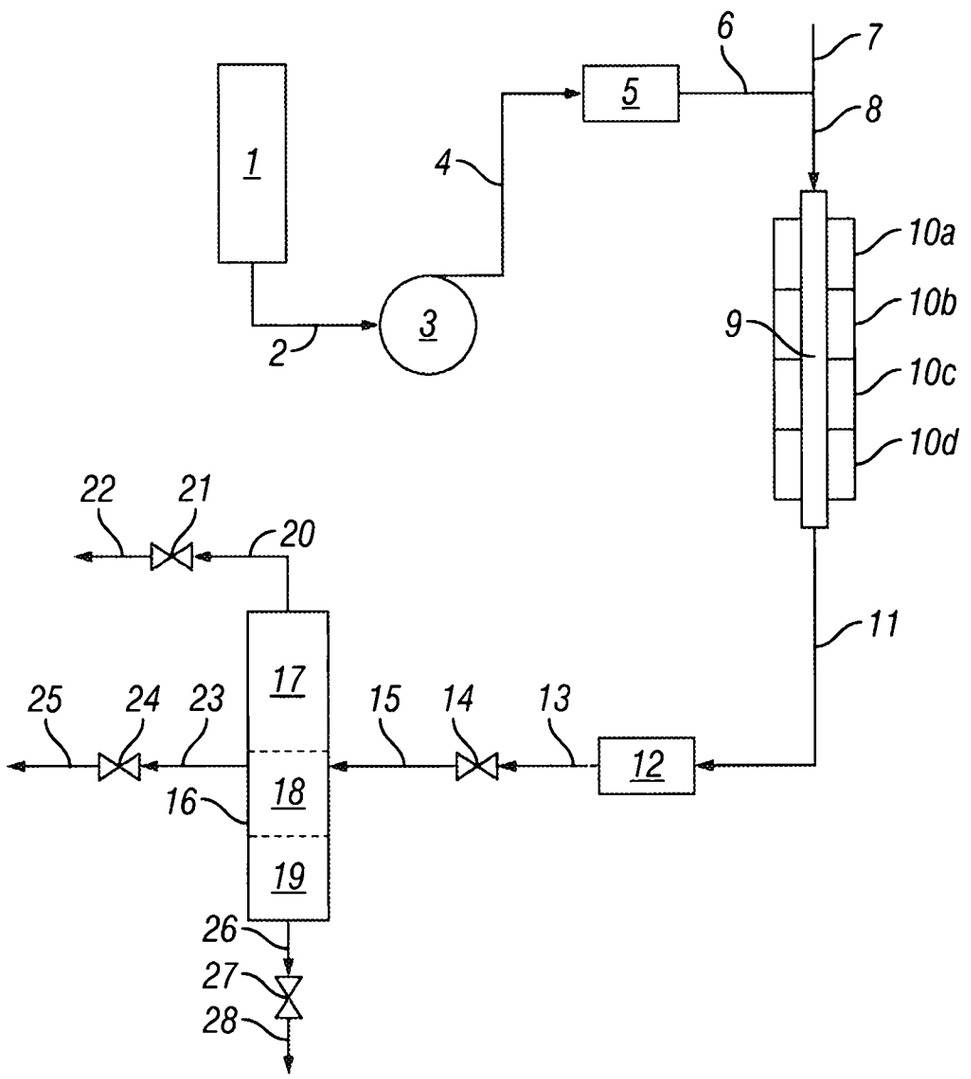

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

FIG. 8

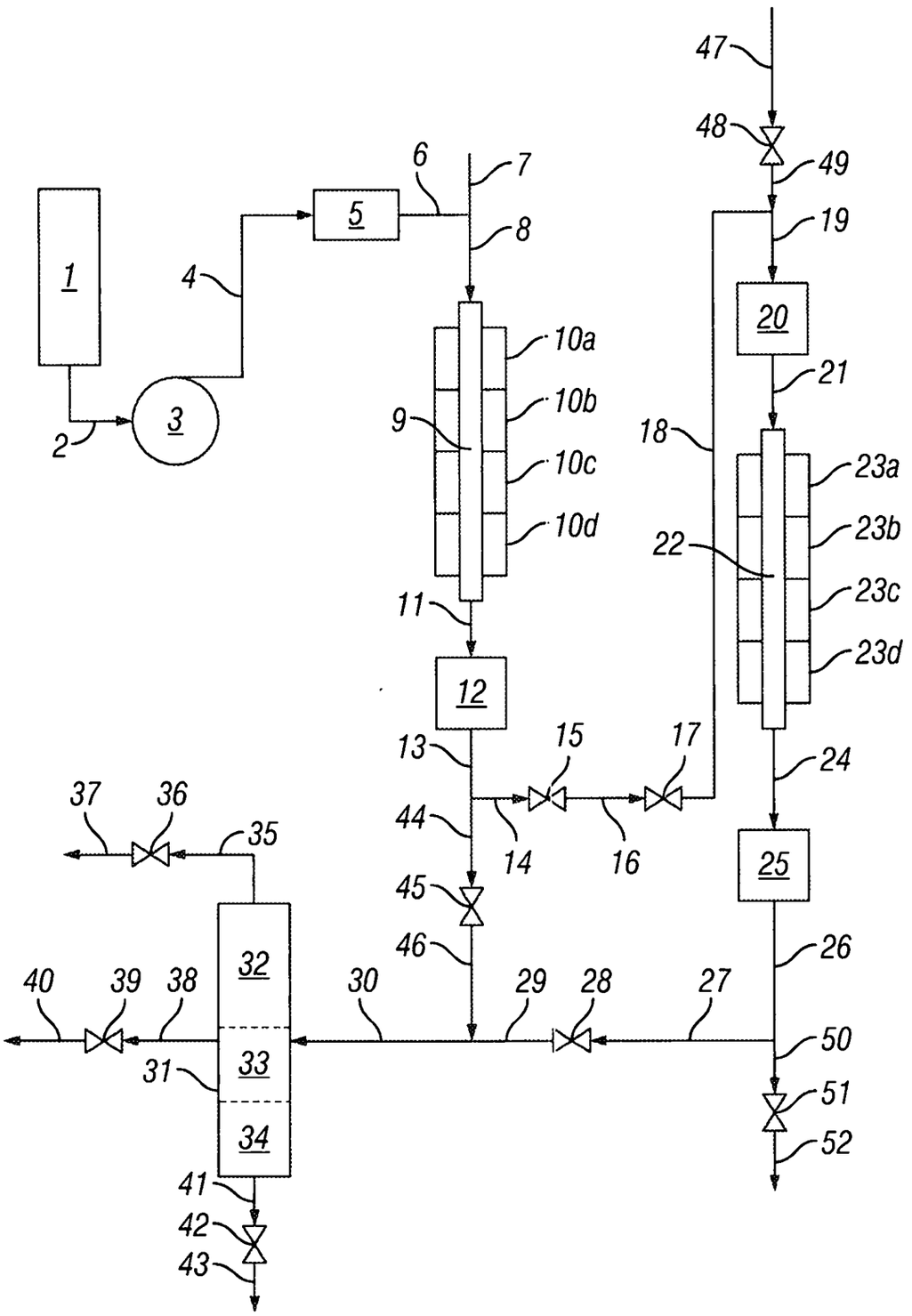

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23a
23b
23c
23d
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

FIG. 9

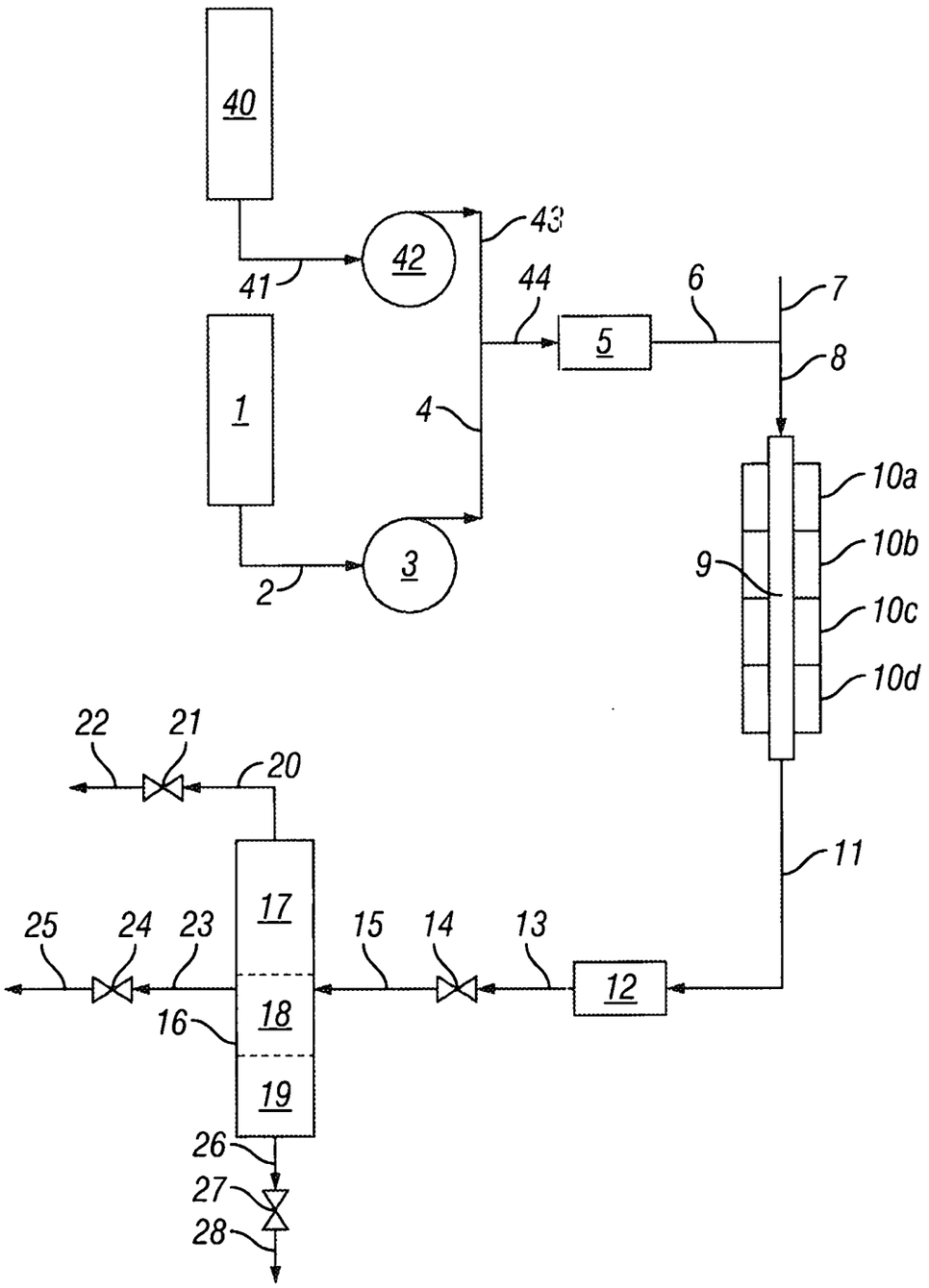

40
41
42
43
44
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

FIG. 10

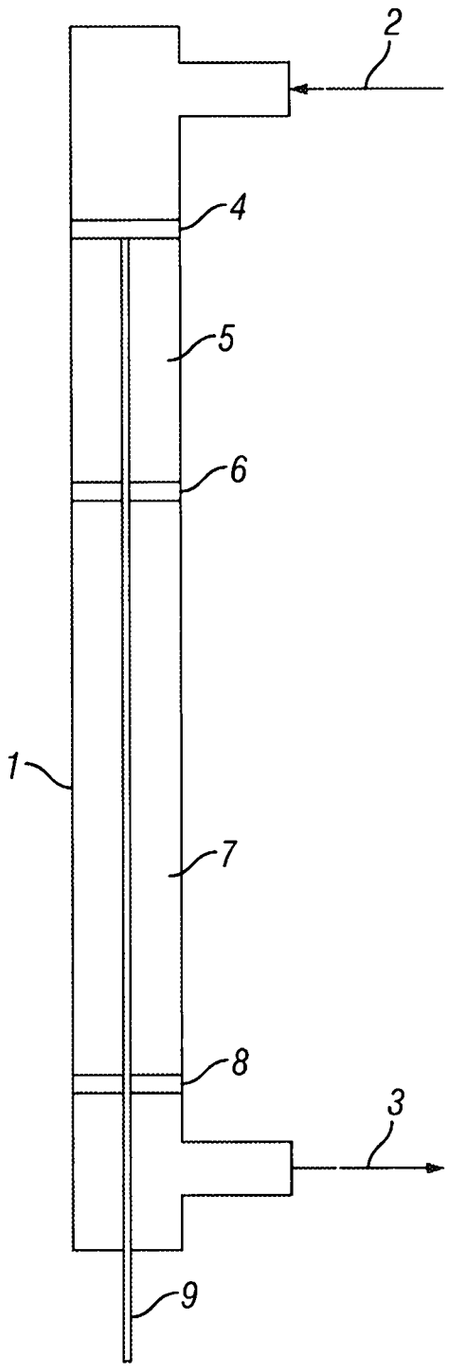


FIG. 11

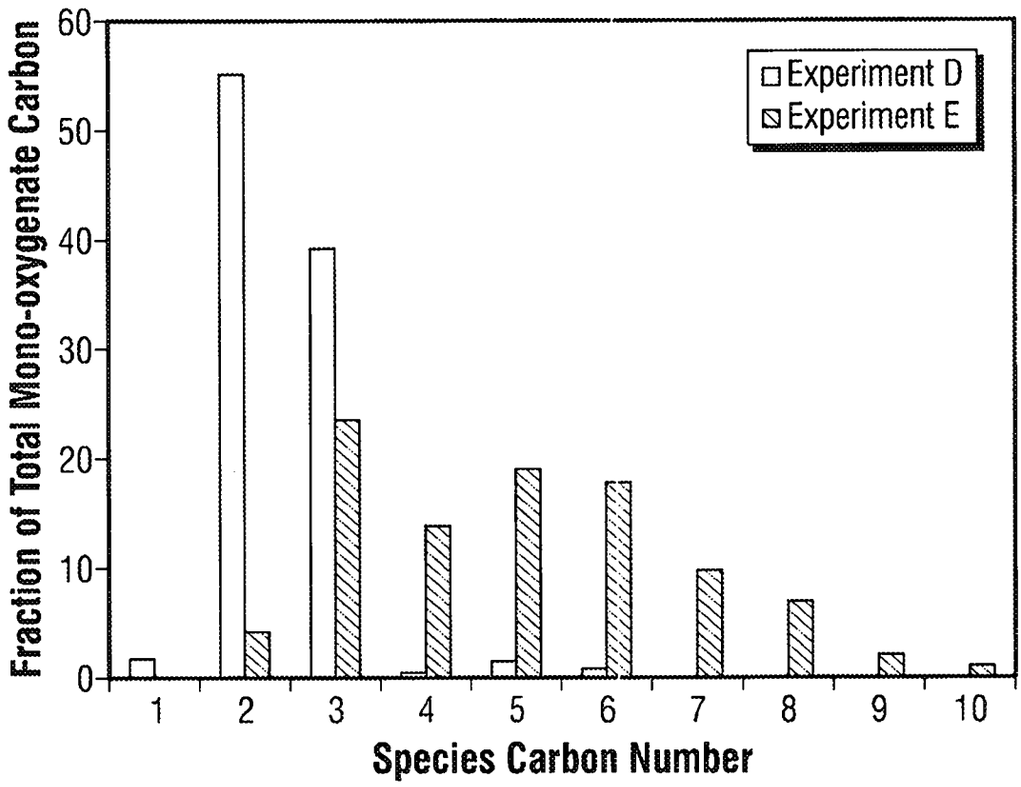

Fraction of Total Mono-oxygenate Carbon
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Species Carbon Number
Experiment D
Experiment E

FIG. 12

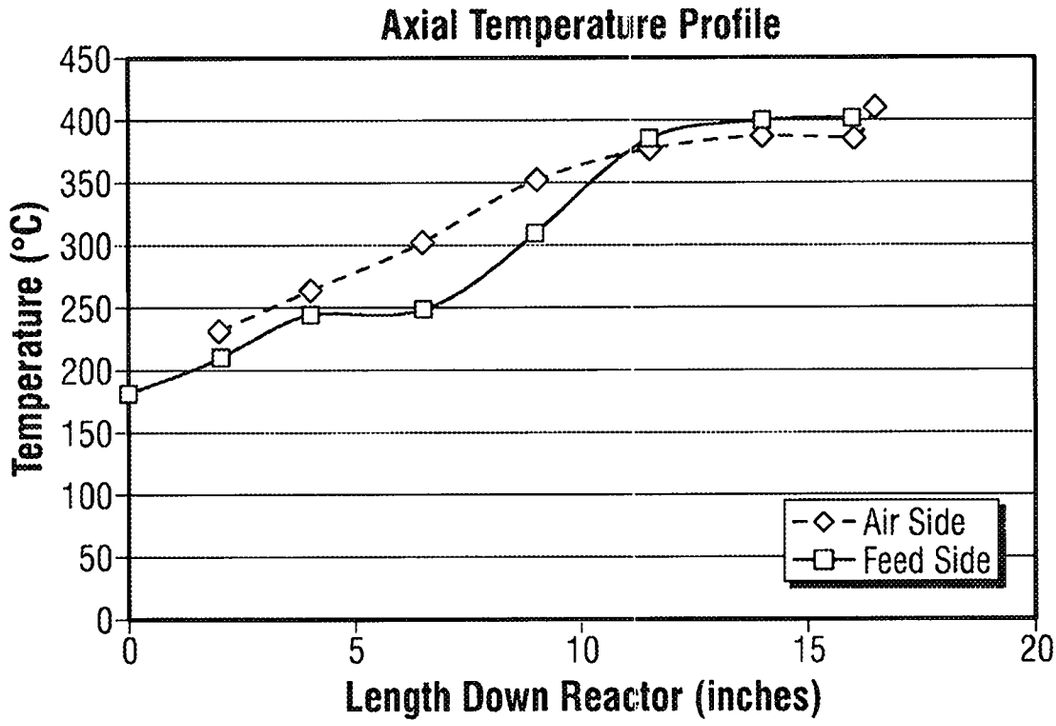

Axial Temperature Profile
Temperature (°C)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
Length Down Reactor (inches)
Air Side
Feed Side

FIG. 13

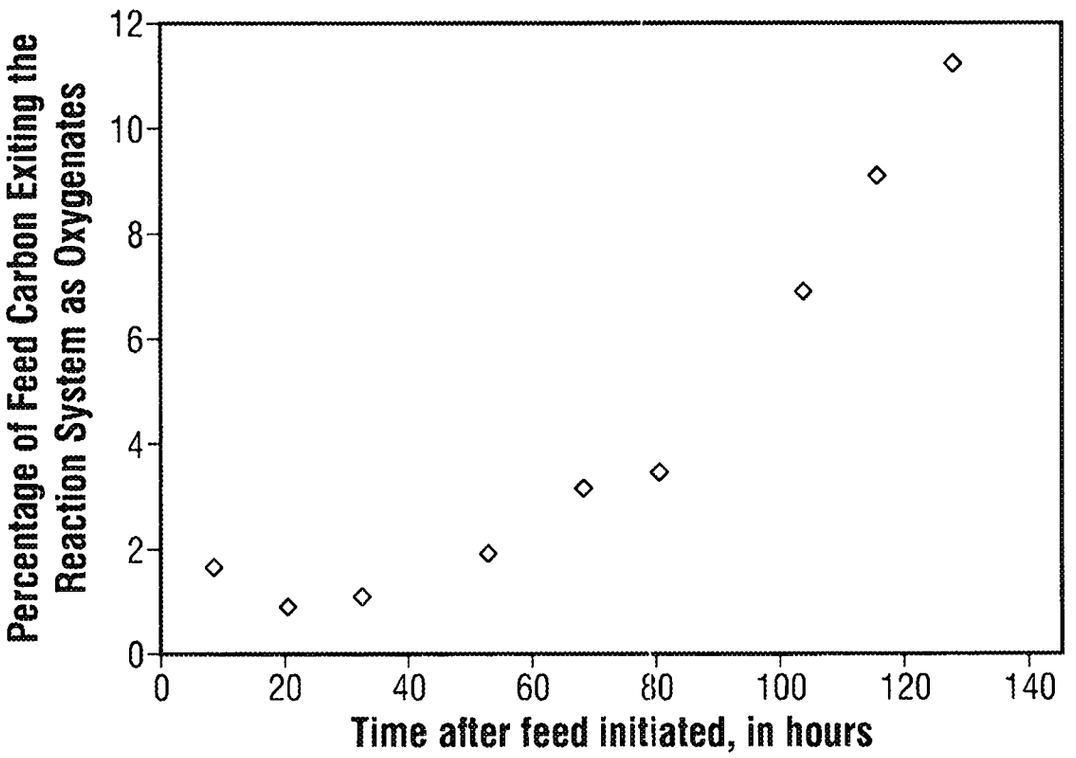

Percentage of Feed Carbon Exiting the Reaction System as Oxygenates
0
2
4
6
8
10
12
0
20
40
60
80
100
120
140
Time after feed initiated, in hours

FIG. 14

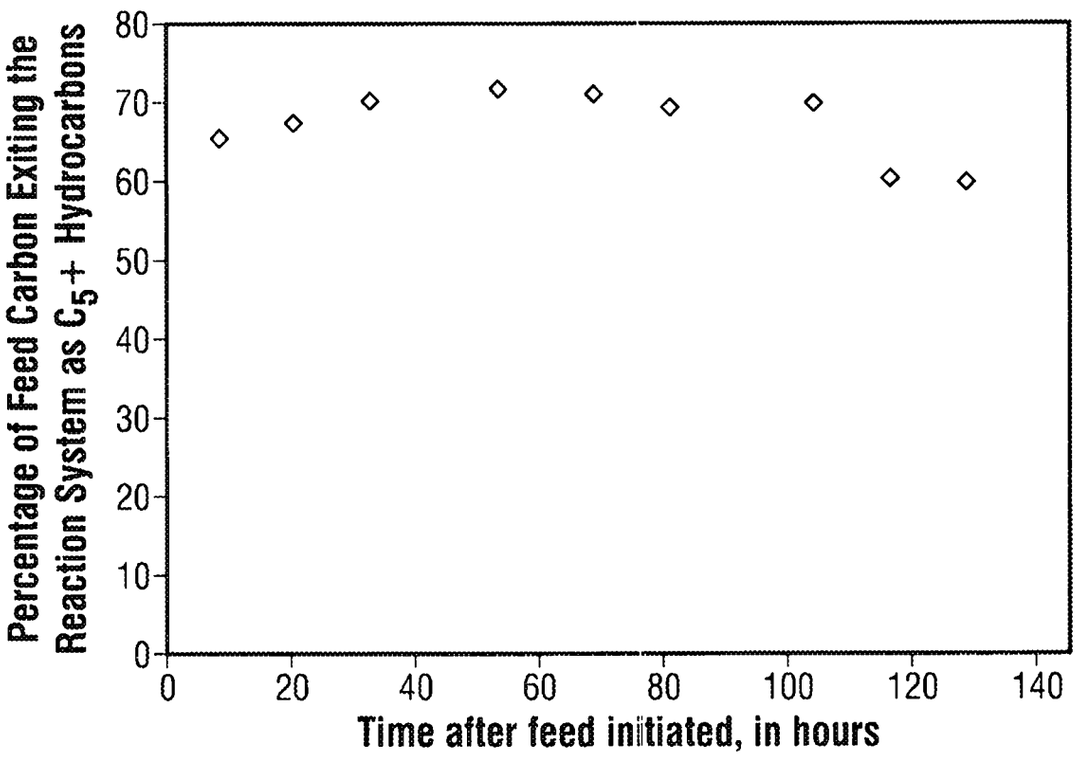

Percentage of Feed Carbon Exiting the Reaction System as C_5+ Hydrocarbons
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Time after feed initiated, in hours

FIG. 15

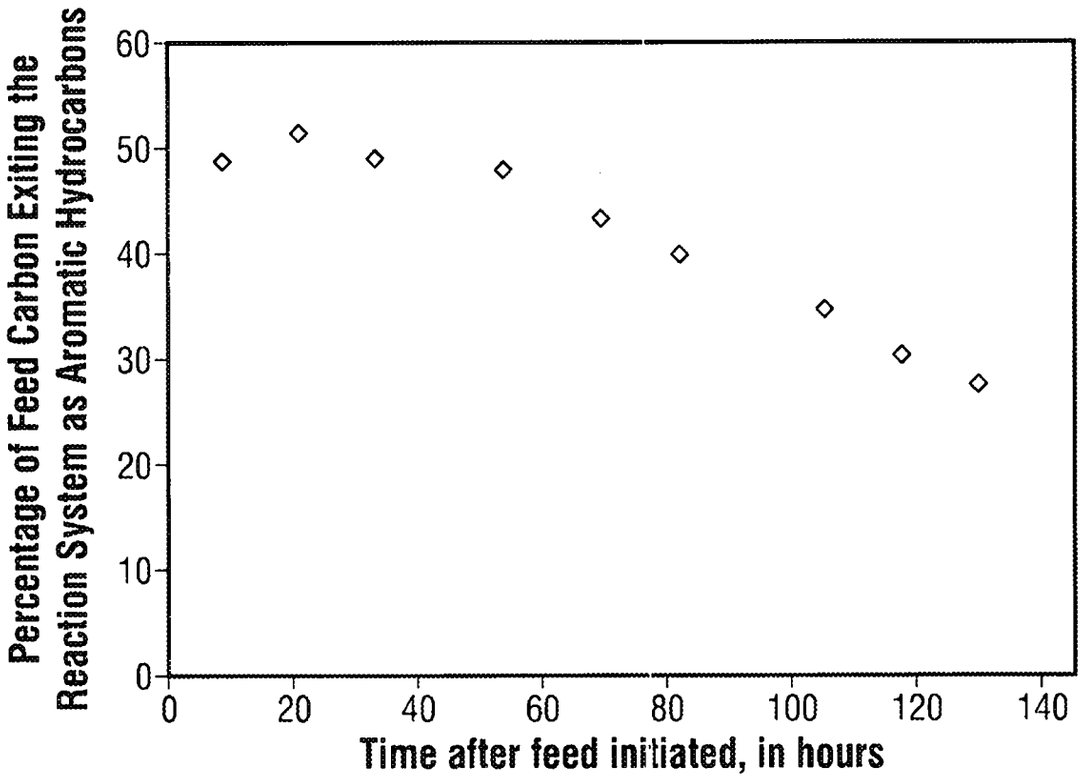

Percentage of Feed Carbon Exiting the Reaction System as Aromatic Hydrocarbons
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Time after feed initiated, in hours

FIG. 16

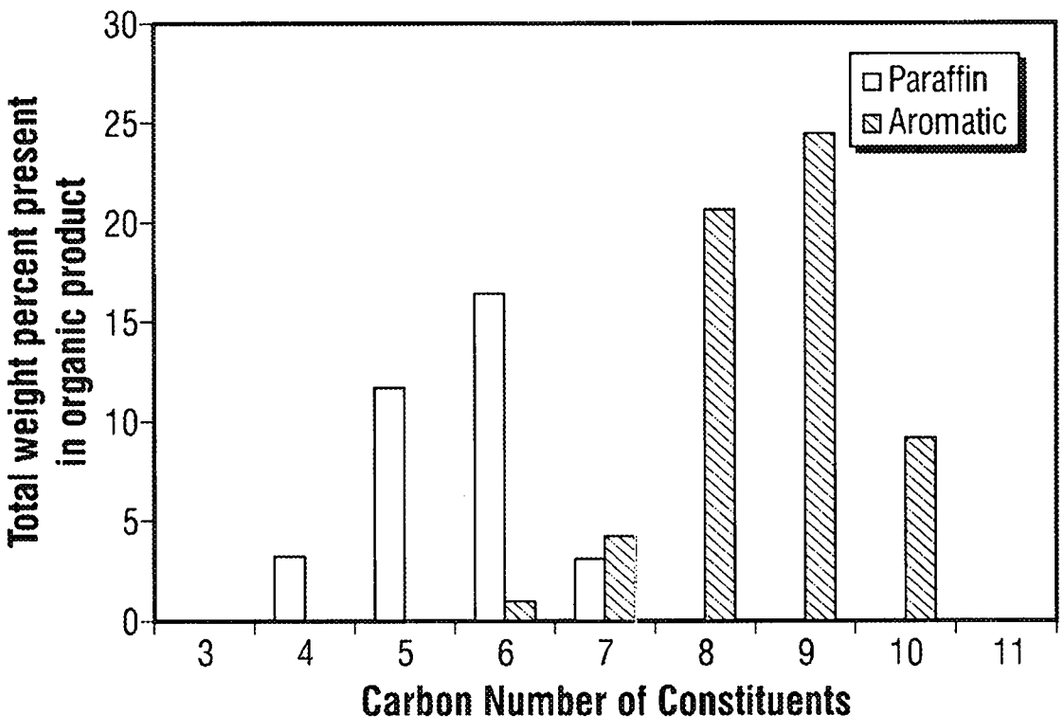

Total weight percent present in organic product
30
25
20
15
10
5
0
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Carbon Number of Constituents
Paraffin
Aromatic

FIG. 17

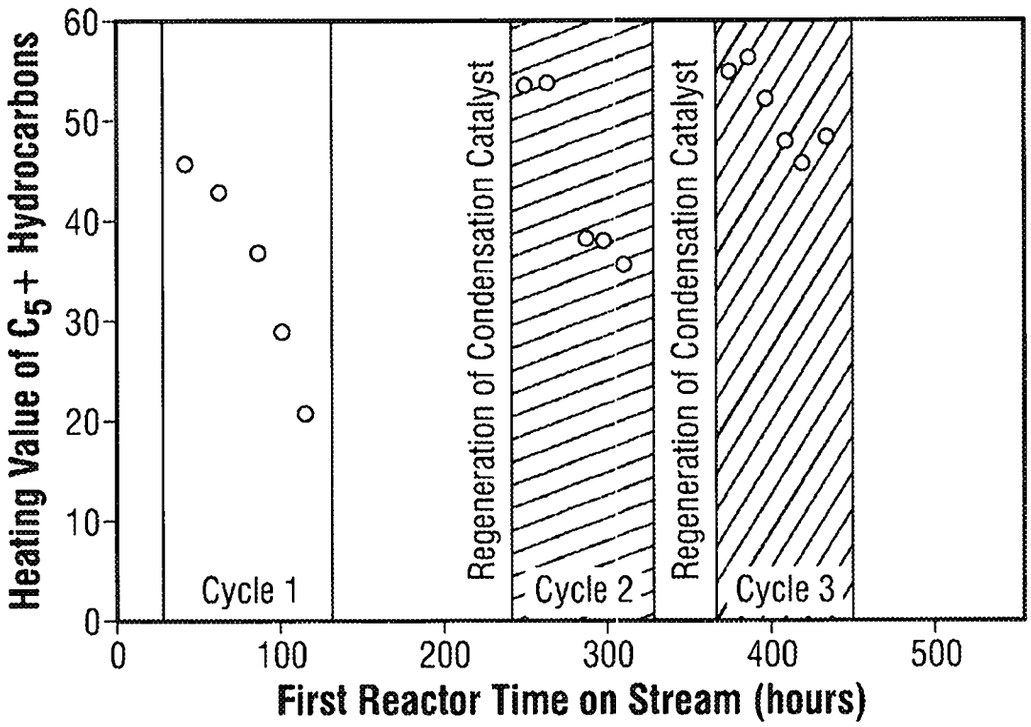

Heating Value of C_5+ Hydrocarbons
60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
First Reactor Time on Stream (hours)
Cycle 1
Regeneration of Condensation Catalyst
Cycle 2
Regeneration of Condensation Catalyst
Cycle 3

FIG. 18

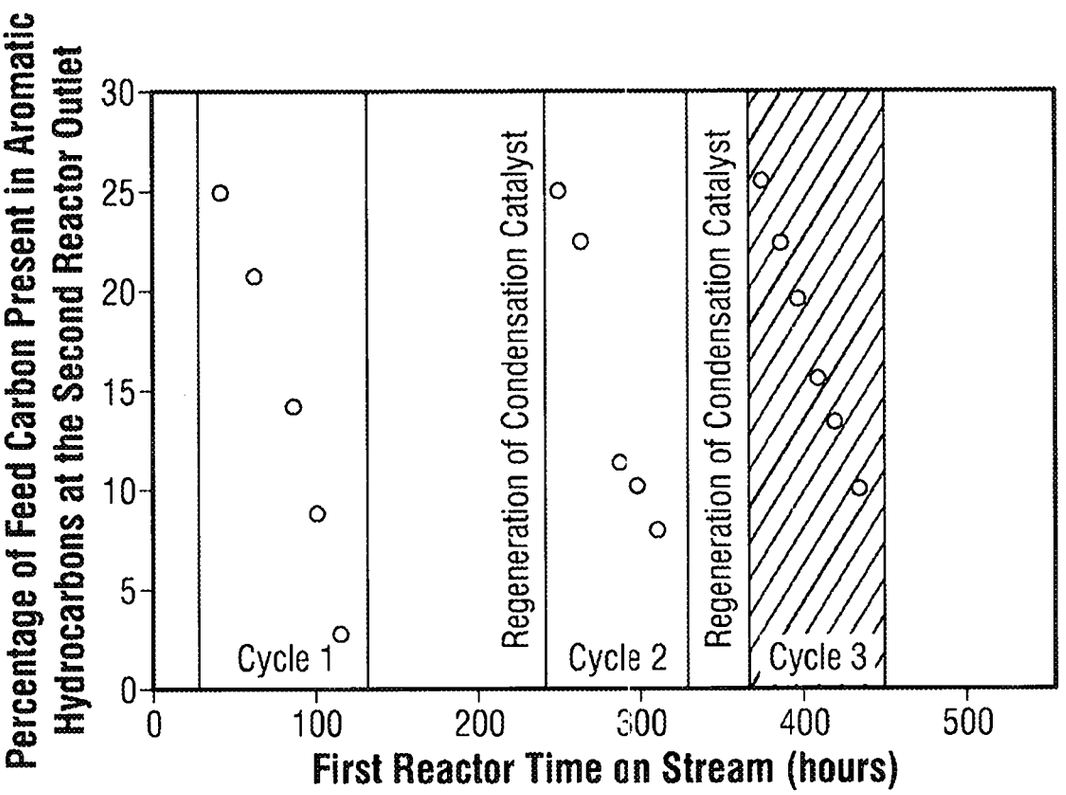

Percentage of Feed Carbon Present in Aromatic Hydrocarbons at the Second Reactor Outlet
30
25
20
15
10
5
0
0
100
200
300
400
500
First Reactor Time on Stream (hours)
Cycle 1
Regeneration of Condensation Catalyst
Cycle 2
Regeneration of Condensation Catalyst
Cycle 3

FIG. 19

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

196

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

231

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,

232

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,

233

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.

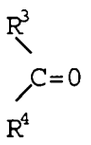
Generalmente, los arilos incluyen un hidrocarburo aromático ya sea en forma sin sustituir (fenilo), monosustituido o multisustituido. En el caso de los compuestos monosustituidos y multisustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo ramificado C_{3+}, un alquilo C_{1+} de cadena lineal, un 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,

247

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

255

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

257

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 8 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

262

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.

267

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

269

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

279

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 hidrcprocesado moderadamente que presenta niveles bajos de mercaptano, azufre, olefinas, ácidos y metales)
- El queroseno hidroprocesadc 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

289

- 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.

290

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

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

295

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.

297

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.

300

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.

301

Ejemplo 4

La figura 22 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.

303

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

304

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.

305

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

313

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.

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

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

326

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

328

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.

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 la fuente	71	71	65	56	74
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

332

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

333

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.

334

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

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.

337

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

338

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%

340

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.

341

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

342

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.

345

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	% de	56.2	46.9	43.1	56.6	52.0	18.4	21.7	0.1

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.

353

Tal como se demuestra en las figuras 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	°C	250-375	370-370	395-375	395-375

tungsteno					
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	20.0	7.9	9.5	11.3

	de la fuente				
Olefinas C5+	%p de carbono de la fuente	0.8	1.9	1.2	7.8
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

365

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

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.

R E I V I N D I C A C I O N E S

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 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 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).

2. Una composición de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua es de menos de 100 años, calculado como la concentración de carbono 14 del componente.

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

4. Una composición de gasolina que incluye un componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado scluble 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).

368

5. 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).

6. 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).

7. 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 C1+O1-3 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.

8. 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 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, con

(b) al menos un componente de combustible.

9. 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 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, con

b) al menos un componente de combustible.

10. 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 máxime 0.1%p, un contenido de compuestos aromáticos totales de máxime 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.

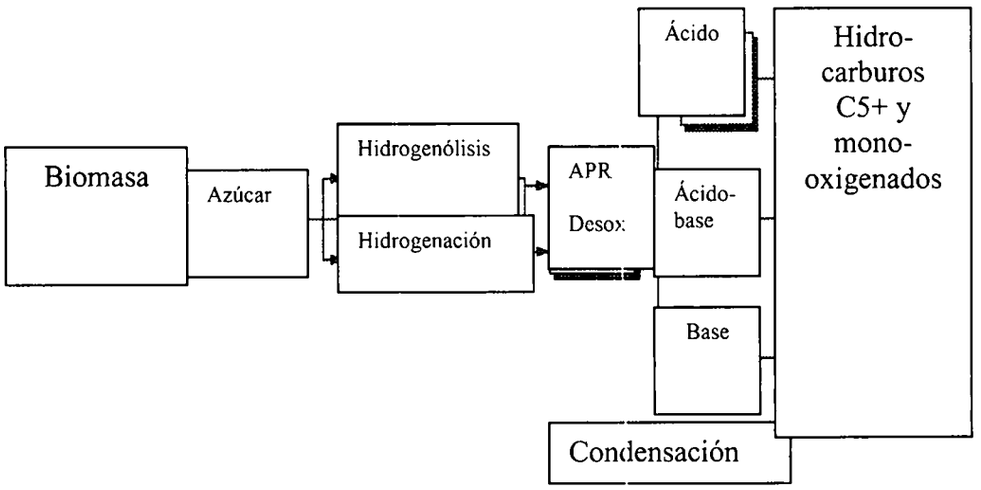

Biomasa
Azúcar
Hidrogenólisis
Hidrogenación
APR
Desox
Ácido
Ácido-base
Base
Condensación
Hidro-carburos C5+ y mono-oxigenados

FIG. 1

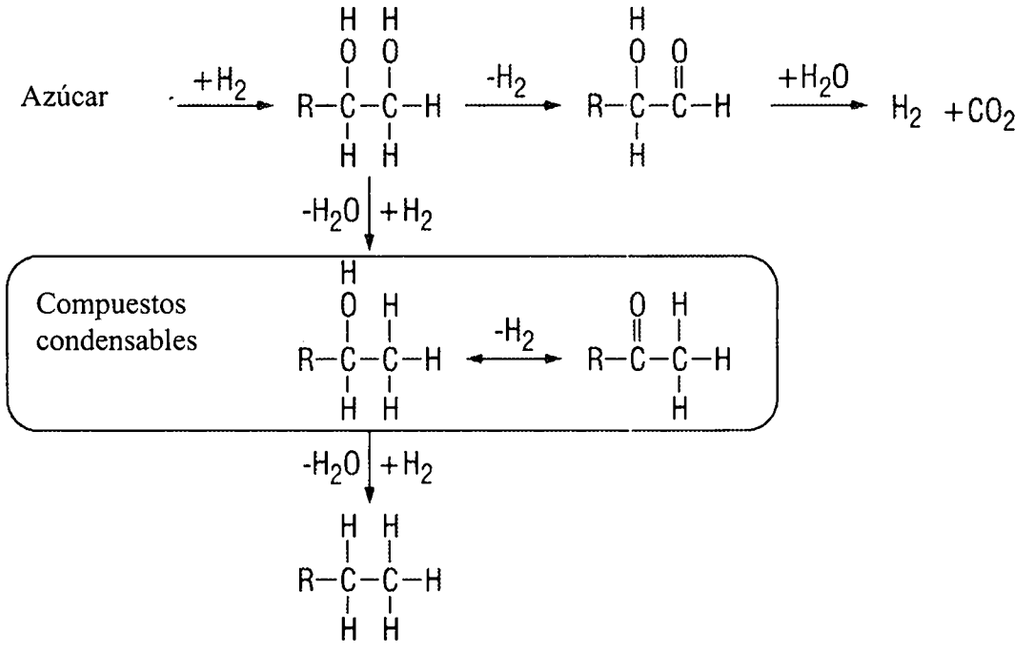

Azúcar
+H2
-H2
+H2O
H2 +CO2
-H2O
+H2
Compuestos condensables
-H2
-H2O
+H2

FIG. 2

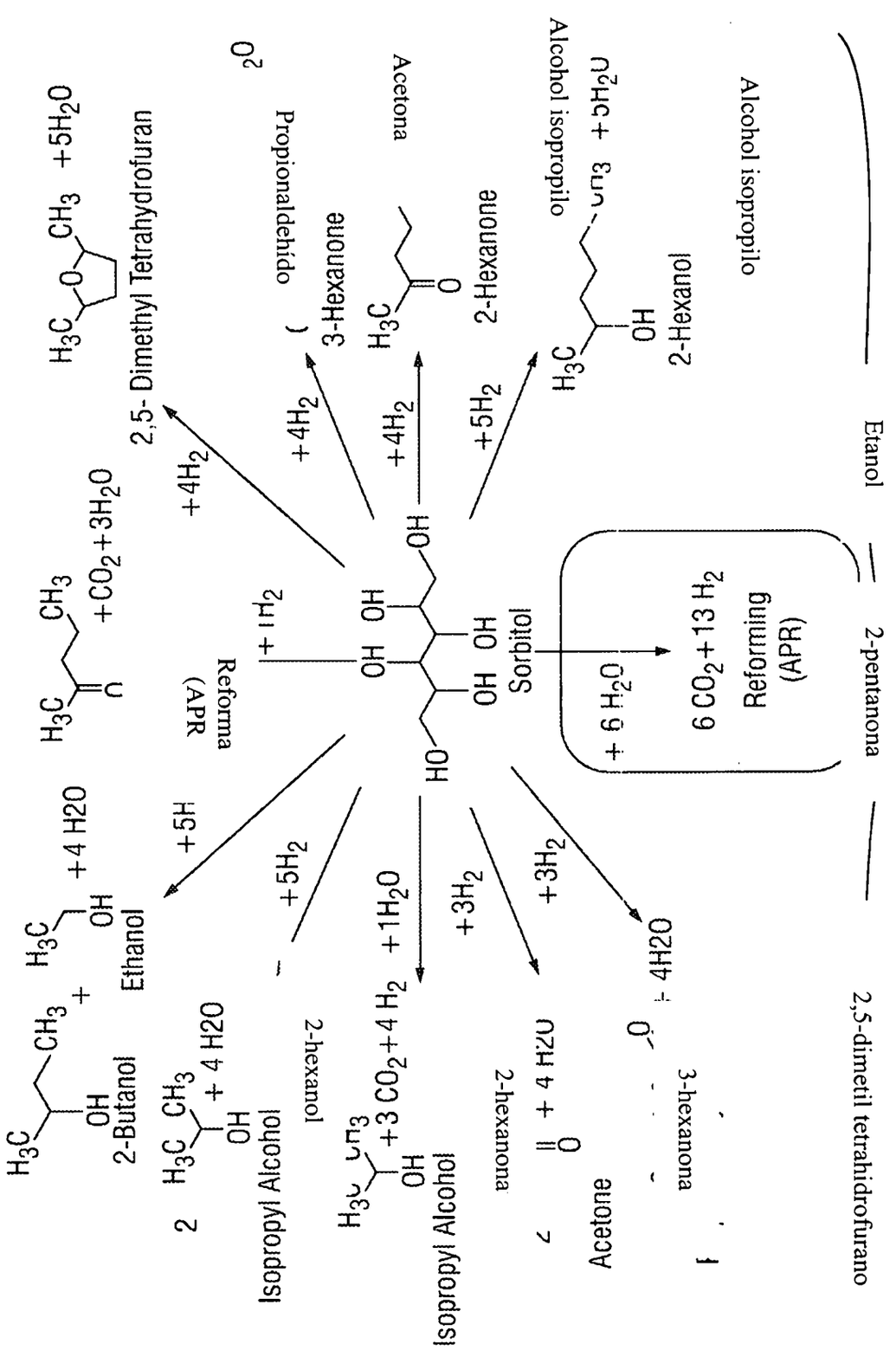

Sorbitol
Reforma (APR
2,5- Dimethyl Tetrahydrofuran
Propionaldehido
3-Hexanone
Acetona
2-Hexanone
Alcohol isopropilo
2-Hexanol
Etanol
2-pentanona
2,5-dimetil tetrahidrofurano
Ethanol
2-Butanol
Isopropyl Alcohol
2-hexanol
Isopropyl Alcohol
2-hexanona
Acetone
3-hexanona
Reforming (APR)

FIG. 3

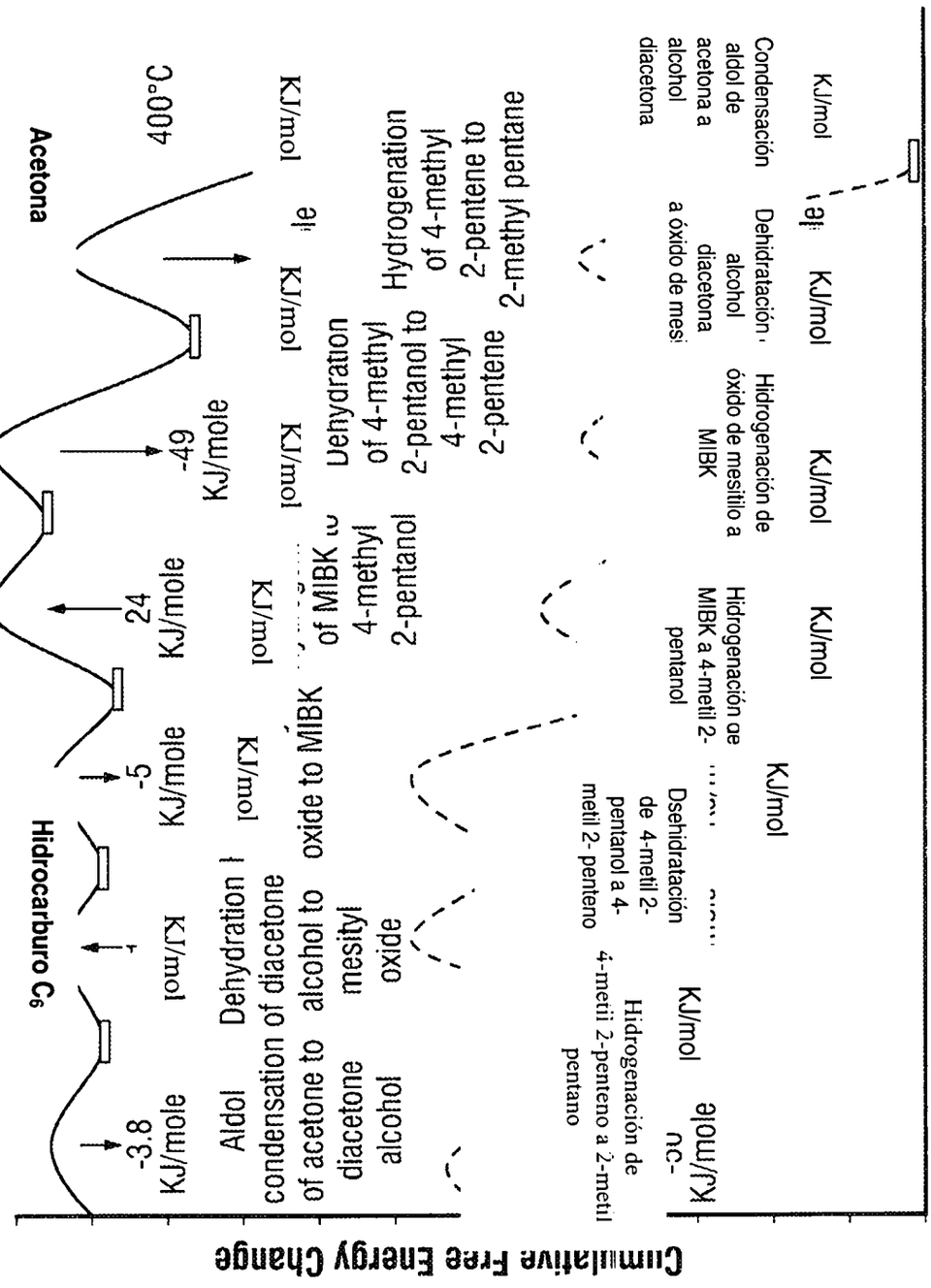

Cambio de energía libre acumulativo
Cumulative Free Energy Change
Acetona
Hidrocarburo C6
400°C
-3.8 KJ/mole
Aldol condensation of acetone to diacetone alcohol
Dehydration of diacetone alcohol to mesityl oxide
-5 KJ/mole
24 KJ/mole
Dehydration of MIBK to 4-methyl 2-pentanol
-49 KJ/mole
Hydrogenation of 4-methyl 2-pentene to 2-methyl pentane
KJ/mol
Condensación aldol de acetona a alcohol diacetona
Dehidratación alcohol diacetona a óxido de mesi
Hidrogenación de óxido de mesitilo a MIBK
Hidrogenación de MIBK a 4-metil 2-pentanol
Dsehidratación de 4-metil 2-pentanol a 4-metil 2- penteno
Hidrogenación de 4-metil 2-penteno a 2-metil pentano
KJ/mole
Acetone
C6 Hydrocarbon

FIG. 4

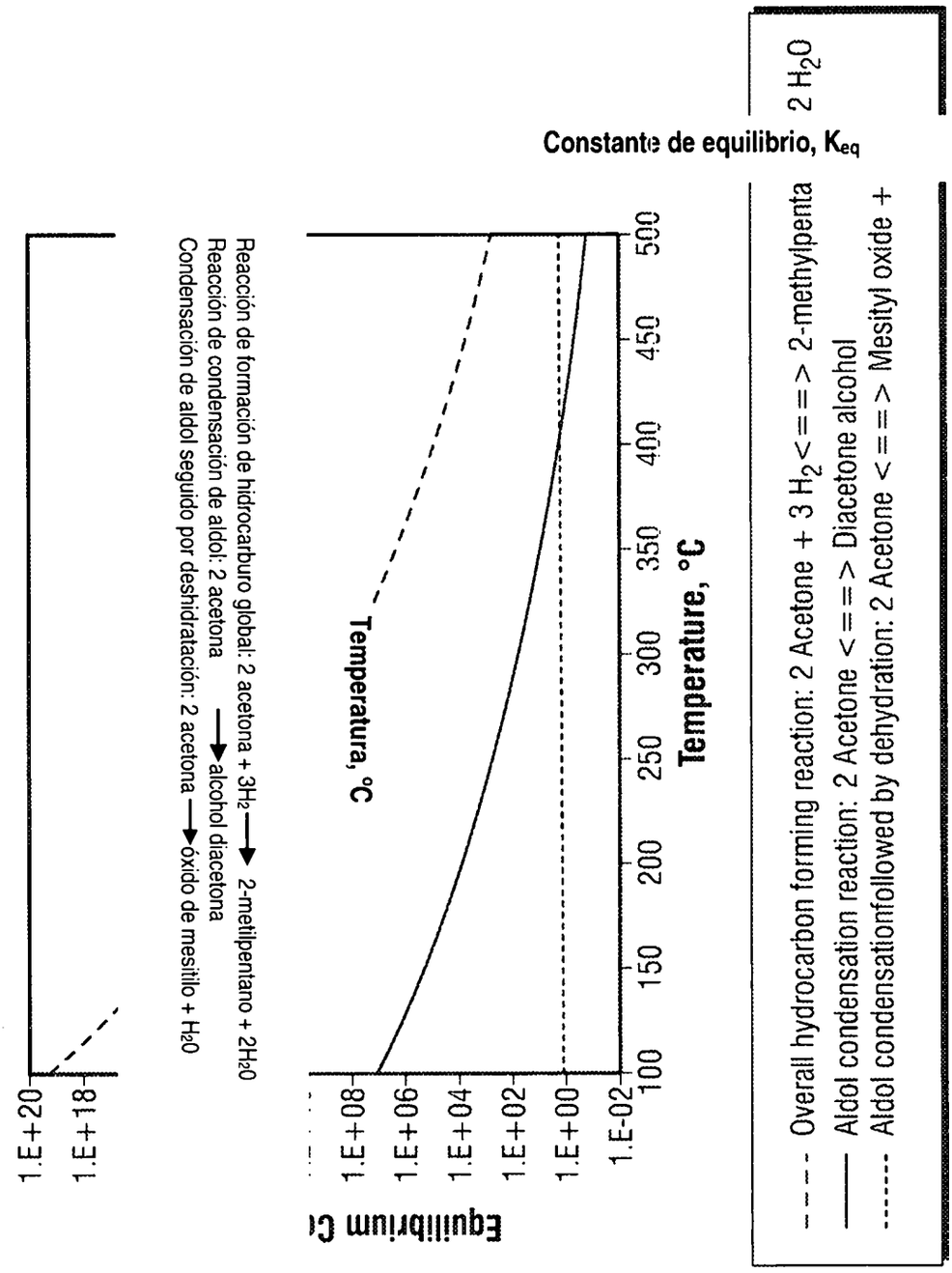

Constante de equilibrio, Keq
Temperatura, °C
Temperature, °C
1.E+20
1.E+18
1.E+08
1.E+06
1.E+04
1.E+02
1.E+00
1.E-02
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Reacción de formación de hidrocarburo global: 2 acetona + 3H2 → 2-metilpentano + 2H2O
Reacción de condensación de aldol: 2 acetona → alcohol diacetona
Condensación de aldol seguido por deshidratación: 2 acetona → óxido de mesitilo + H2O
---- Overall hydrocarbon forming reaction: 2 Acetone + 3 H2 <= = > 2-methylpenta
—— Aldol condensation reaction: 2 Acetone <= = > Diacetone alcohol
------ Aldol condensationfollowed by dehydration: 2 Acetone <= = > Mesityl oxide + 2 H2O

FIG. 5

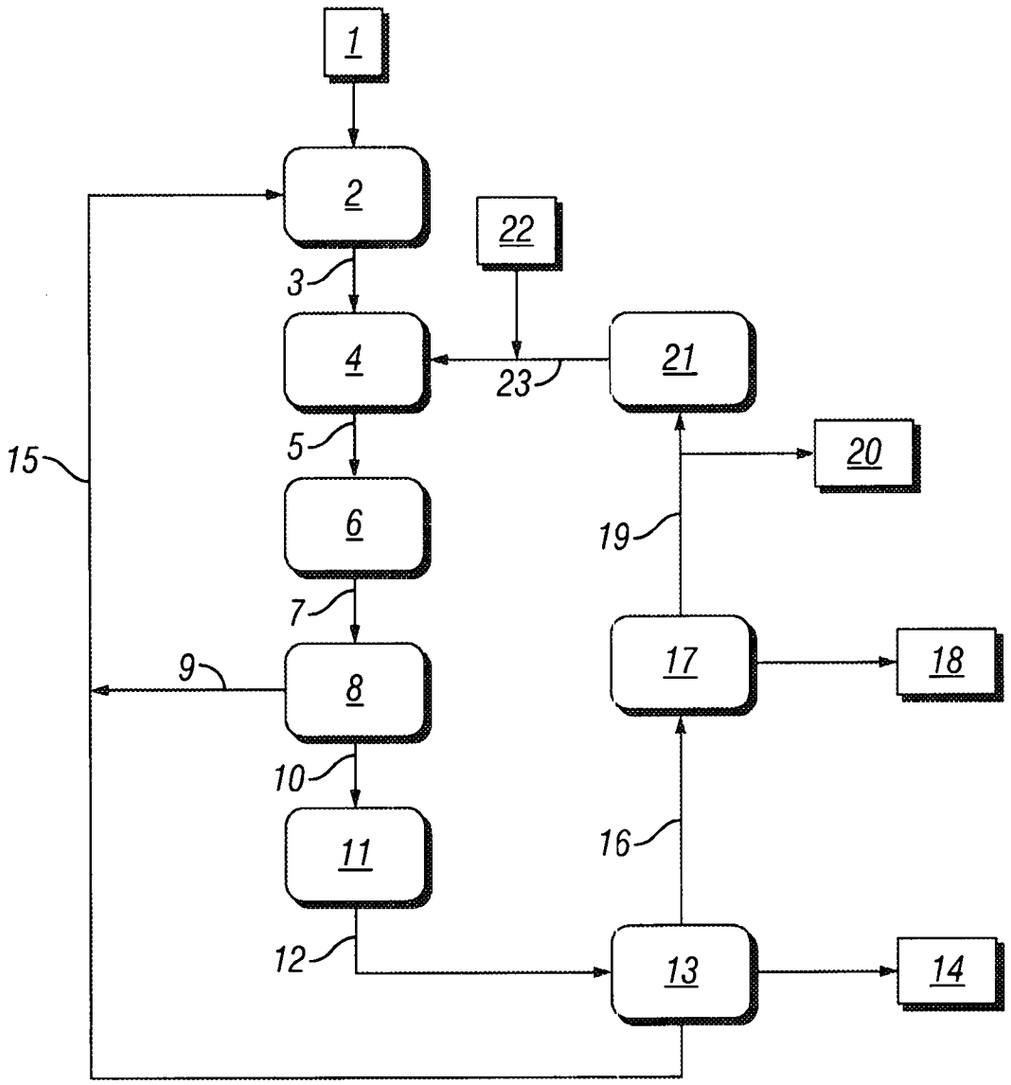


FIG. 6

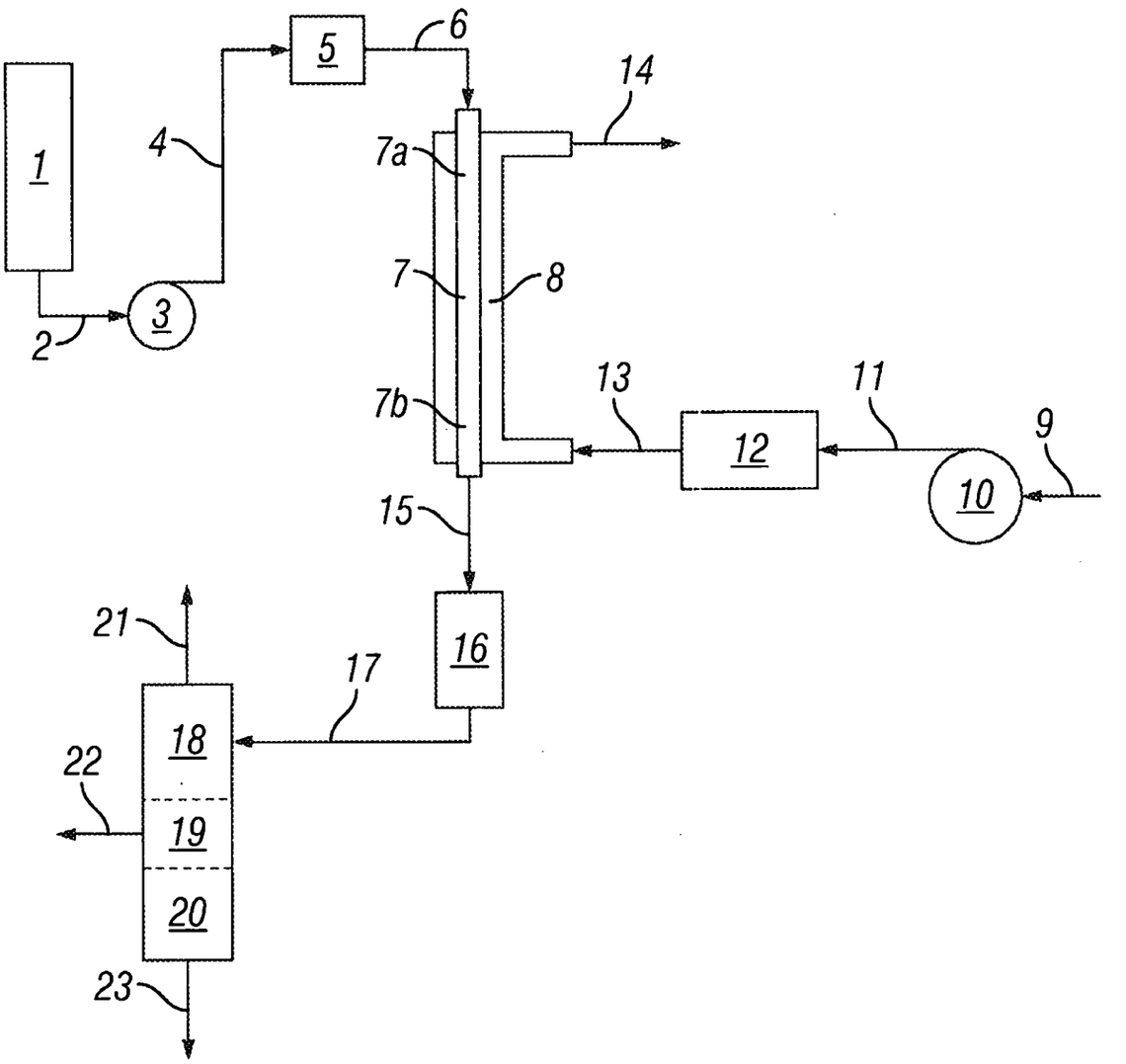


FIG. 7

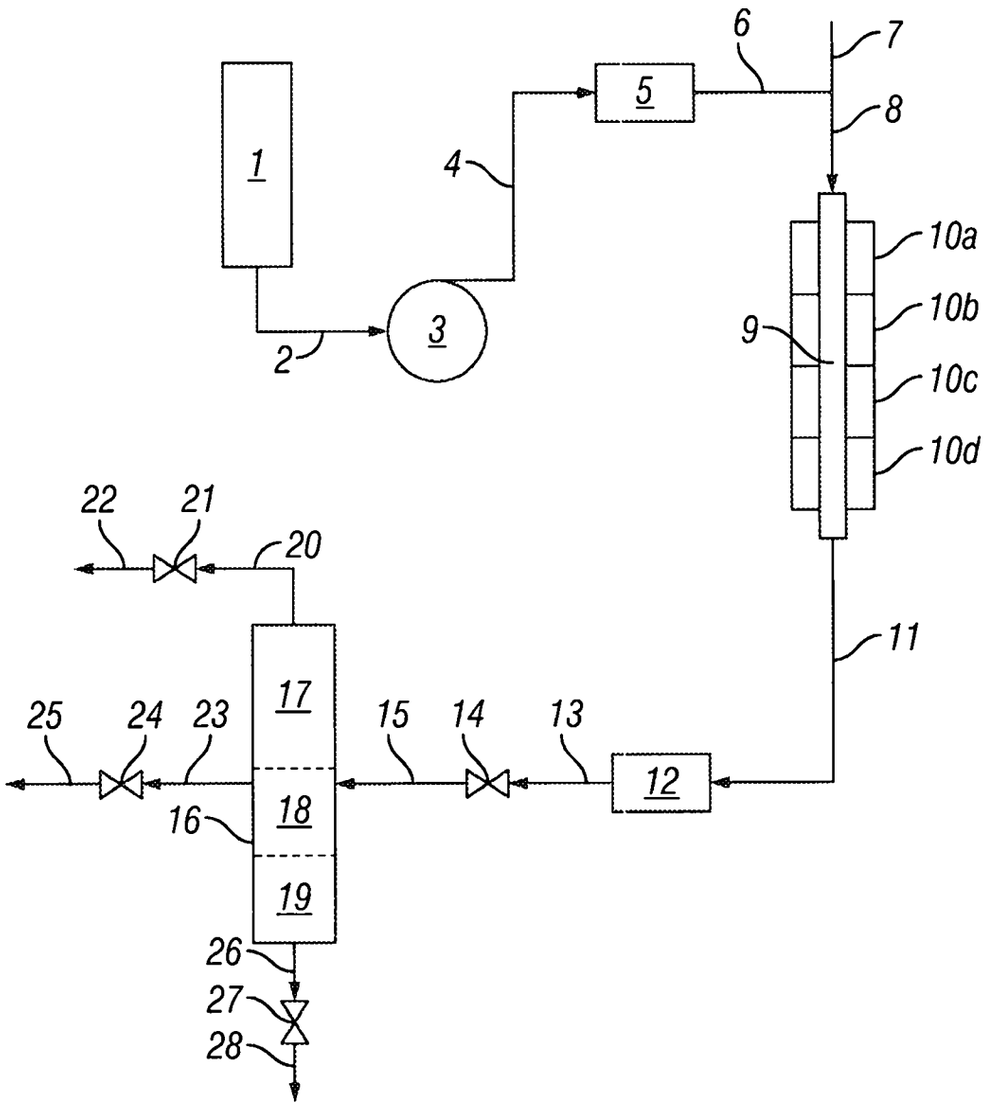

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

FIG. 8

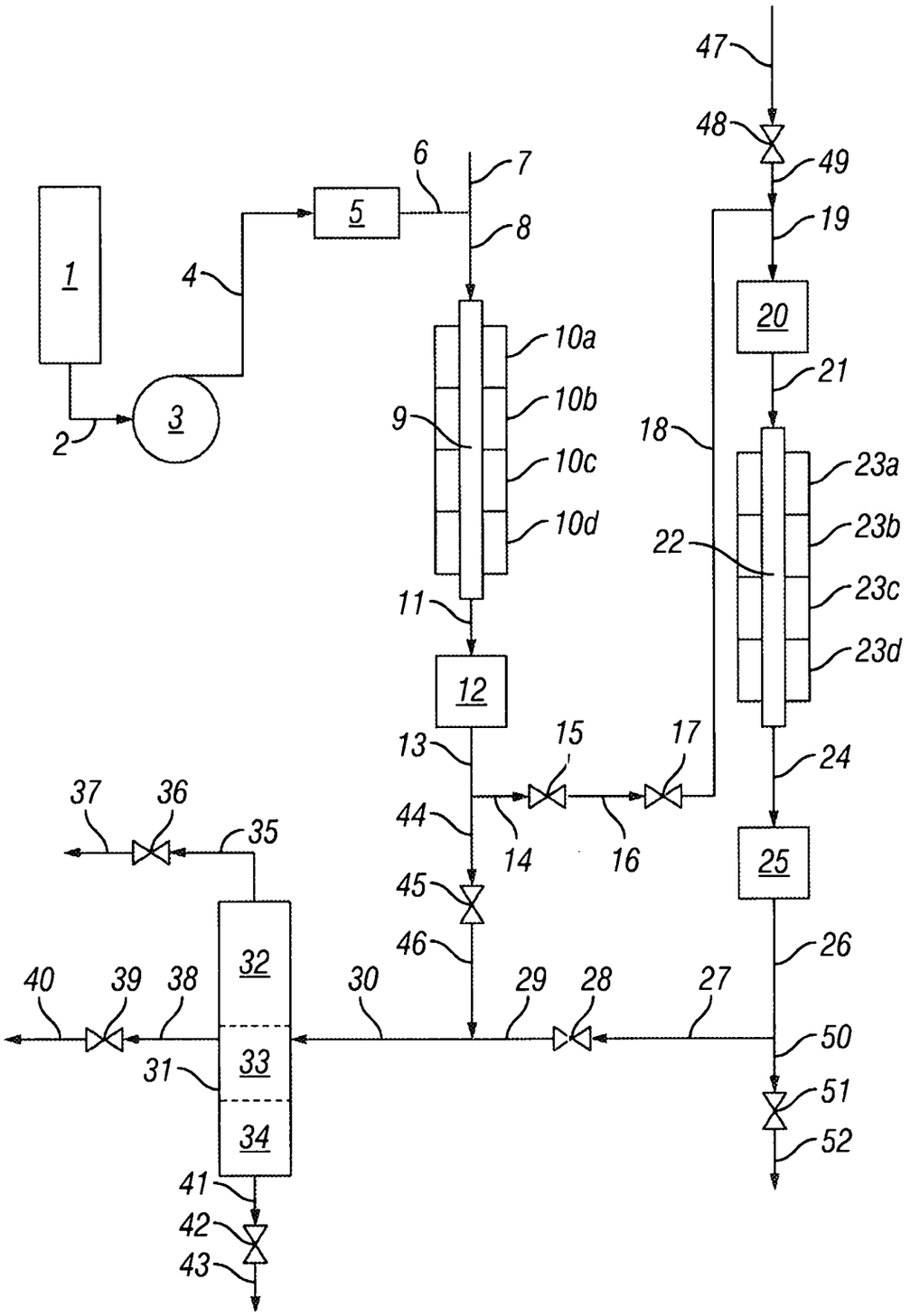

47
48
49
19
20
21
18
23a
23b
23c
23d
22
24
25
26
50
51
52
6
7
8
5
1
4
3
2
10a
10b
10c
10d
9
11
12
13
15
17
44
14
16
45
46
37
36
35
32
33
34
40
39
38
31
30
29
28
27
41
42
43

FIG. 9

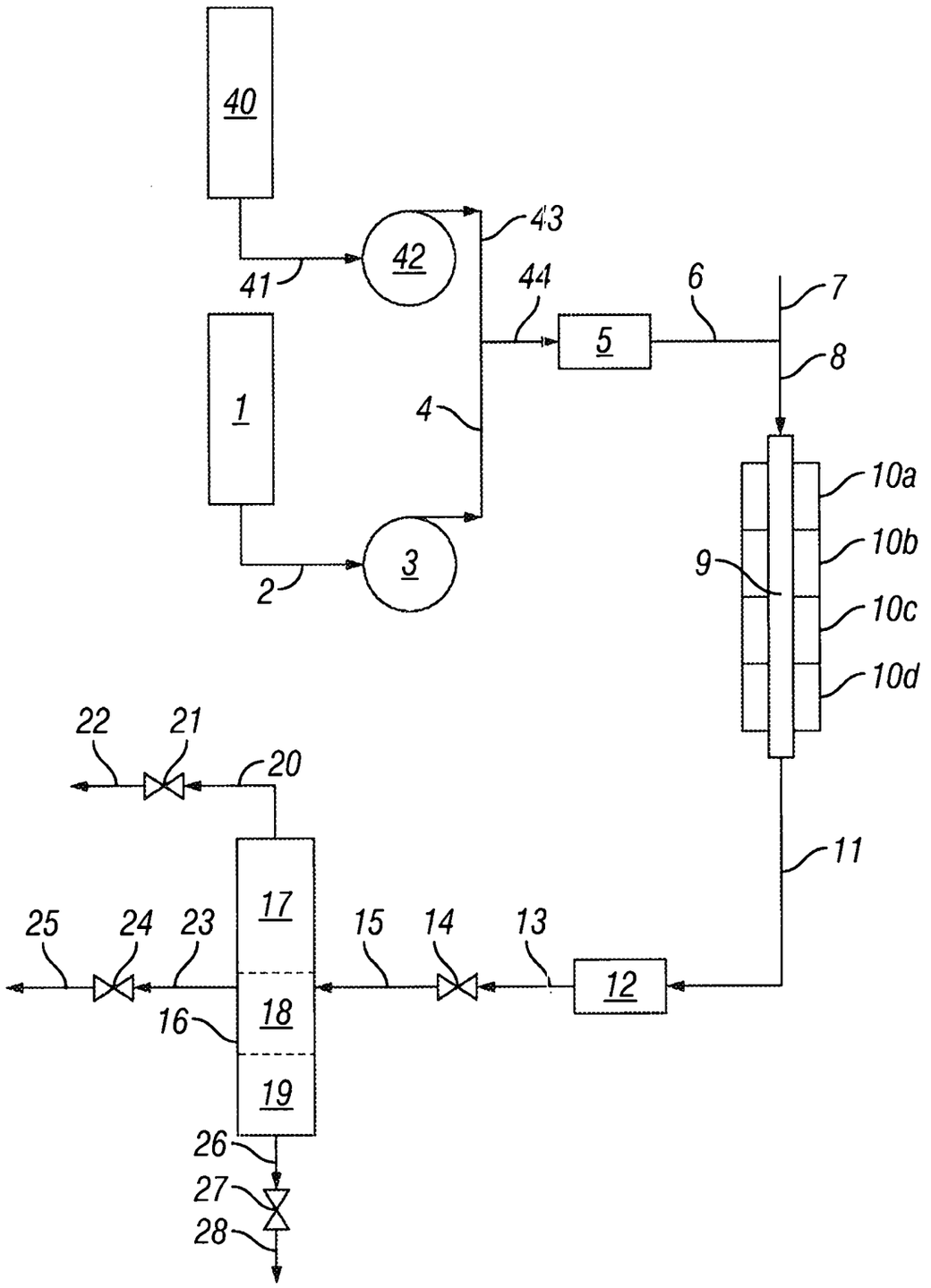

40
41
42
43
44
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

FIG. 10

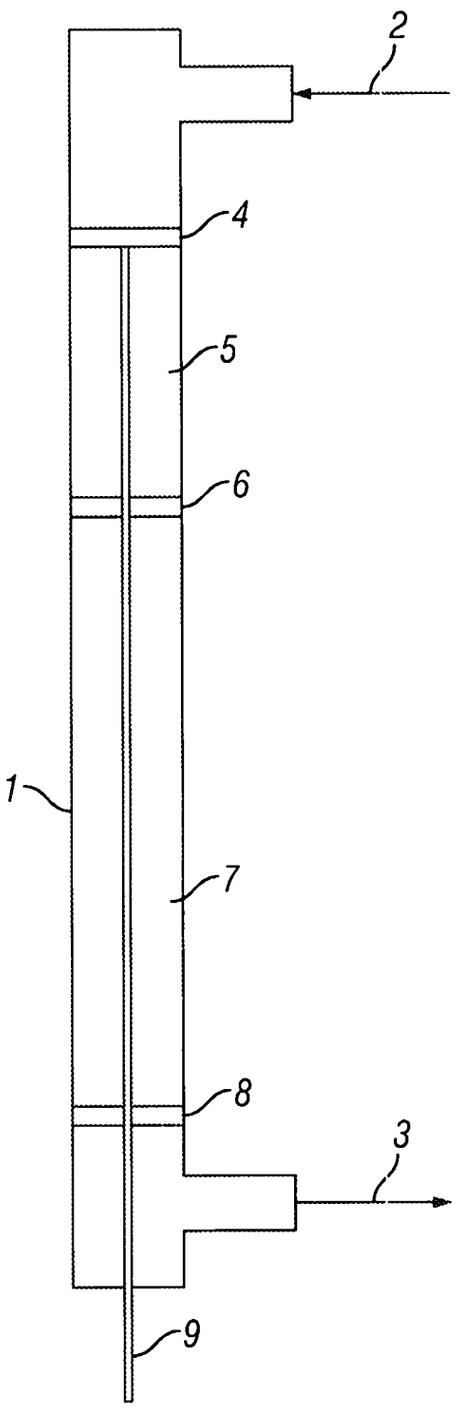


FIG. 11

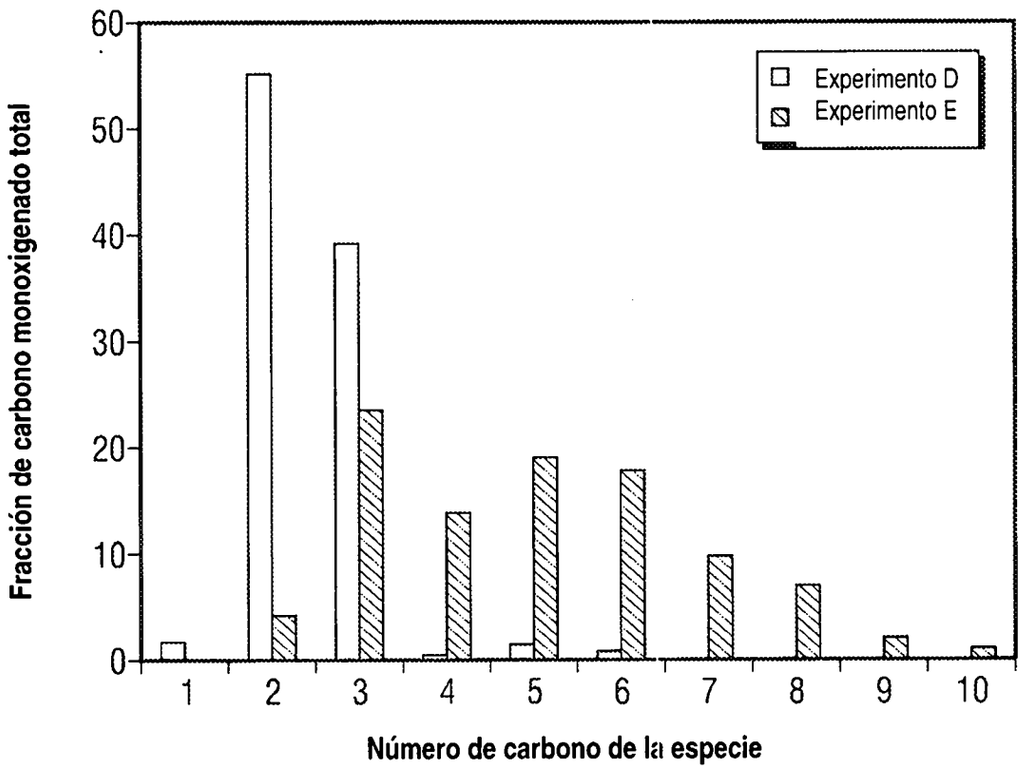

60
50
40
30
20
10
0
Fracción de carbono monoxigenado total
Experimento D
Experimento E
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Número de carbono de la especie

FIG. 12

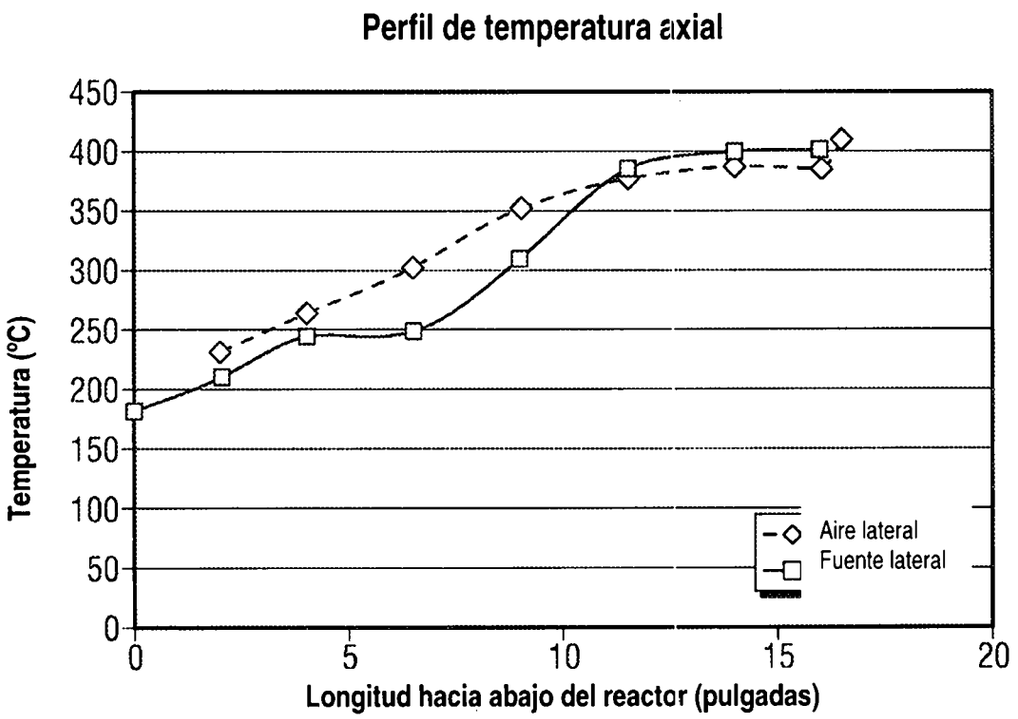

Perfil de temperatura axial
Temperatura (°C)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
Longitud hacia abajo del reactor (pulgadas)
Aire lateral
Fuente lateral

FIG. 13

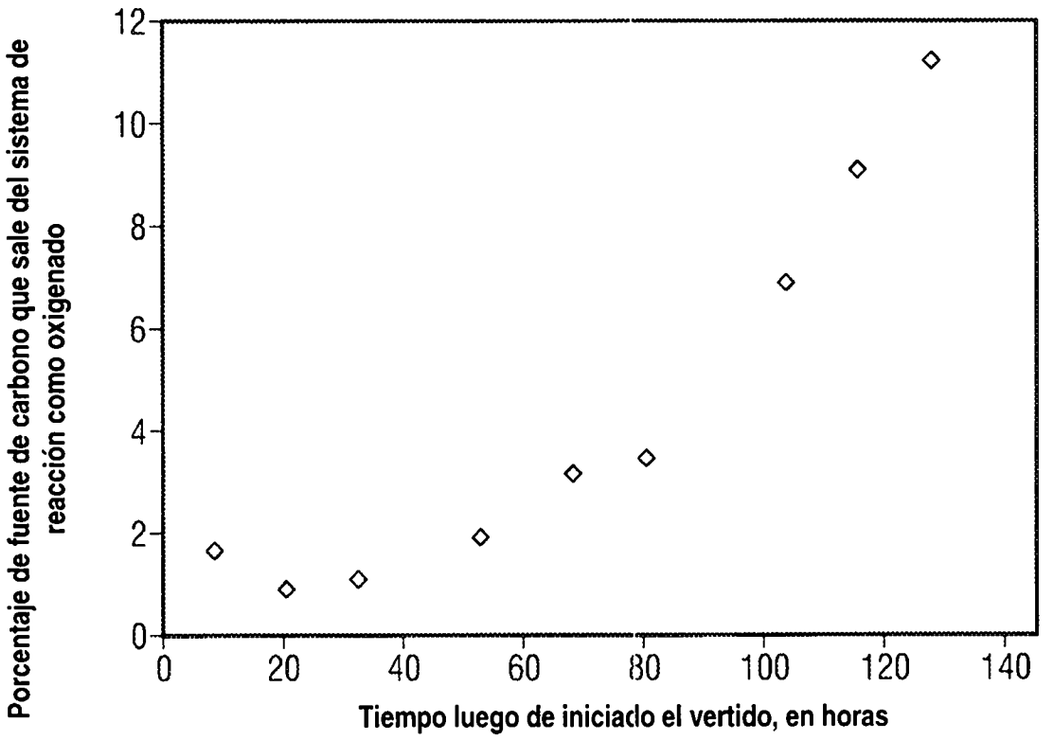

Porcentaje de fuente de carbono que sale del sistema de reacción como oxigenado
0
2
4
6
8
10
12
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo luego de iniciado el vertido, en horas

FIG. 14

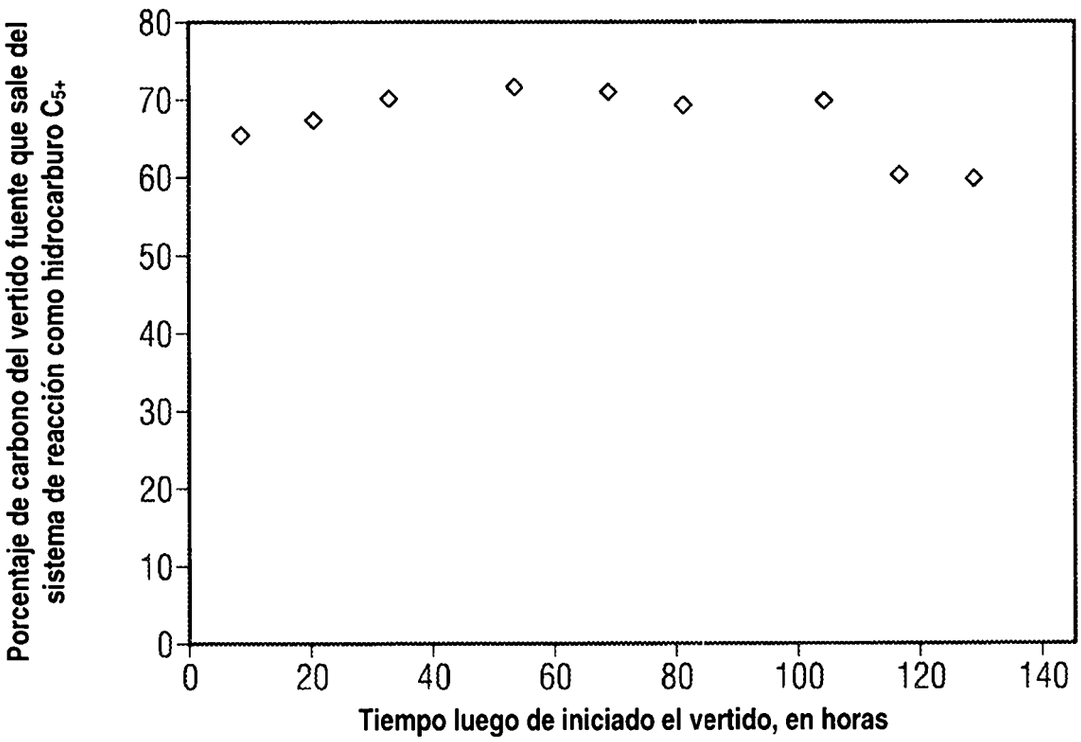

Porcentaje de carbono del vertido fuente que sale del sistema de reacción como hidrocarburo C_{5+}
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo luego de iniciado el vertido, en horas

FIG. 15

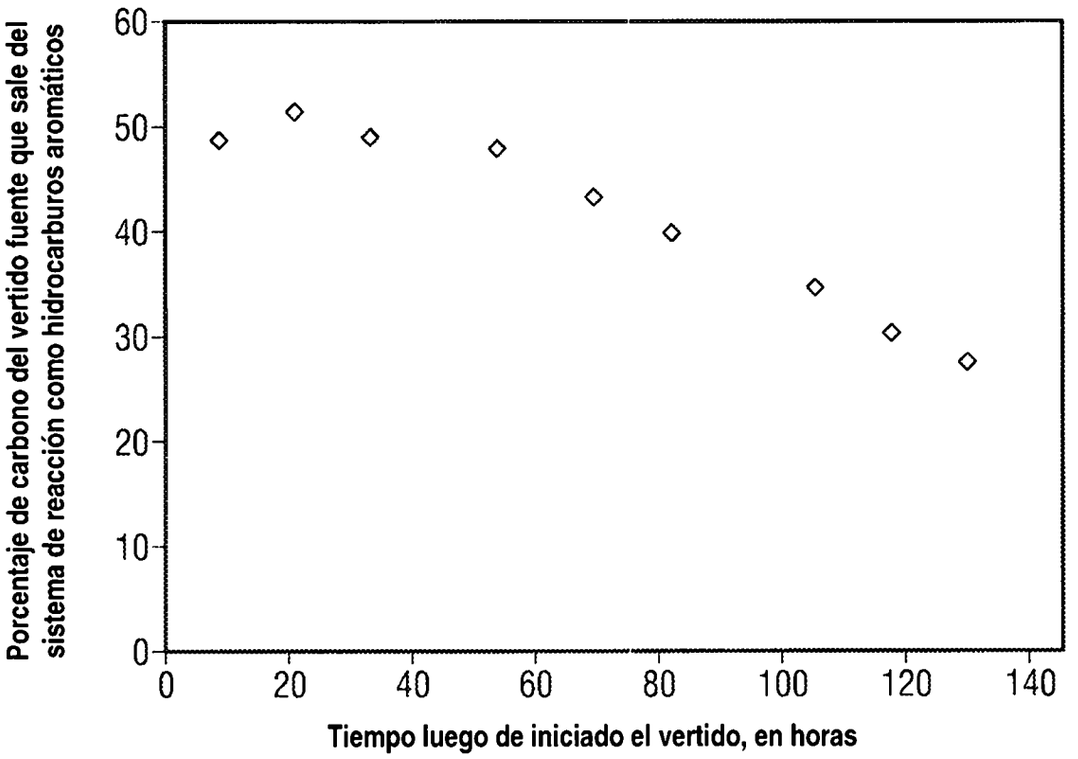

Porcentaje de carbono del vertido fuente que sale del sistema de reacción como hidrocarburos aromáticos
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo luego de iniciado el vertido, en horas

FIG. 16

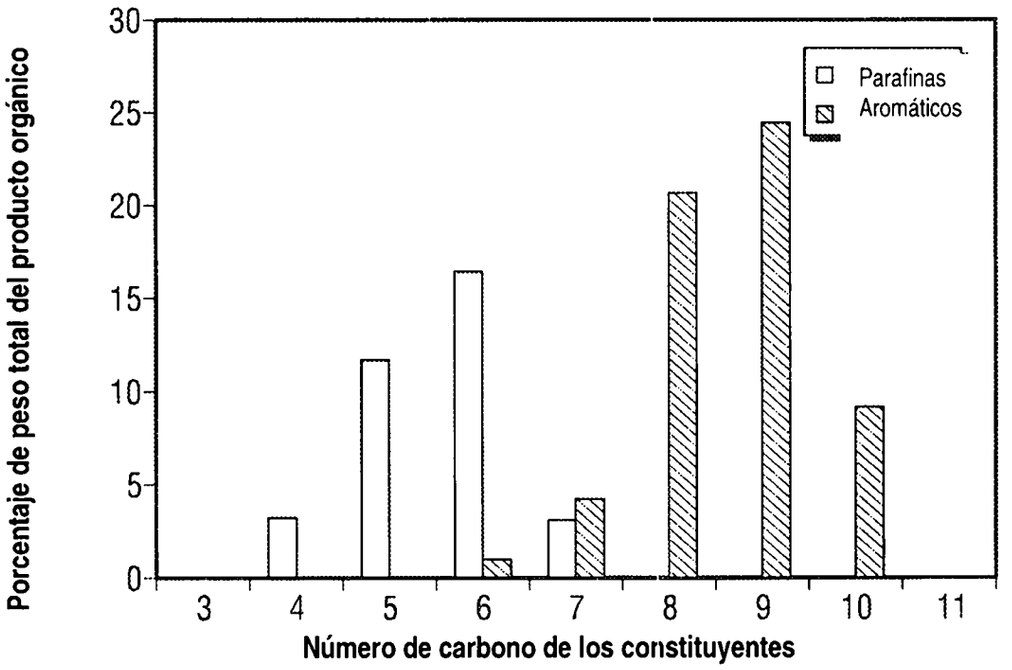

Porcentaje de peso total del producto orgánico
30
25
20
15
10
5
0
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Número de carbono de los constituyentes
Parafinas
Aromáticos

FIG. 17

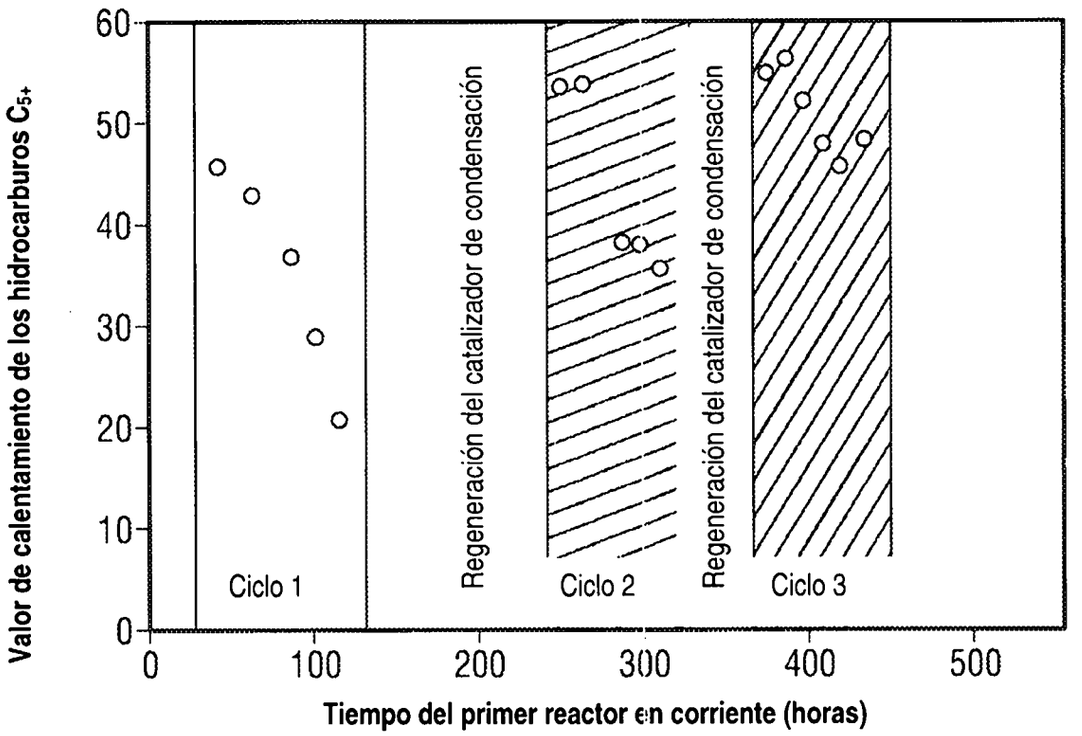

Valor de calentamiento de los hidrocarburos C_{5+}
60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
Tiempo del primer reactor en corriente (horas)
Ciclo 1
Regeneración del catalizador de condensación
Ciclo 2
Regeneración del catalizador de condensación
Ciclo 3

FIG. 18

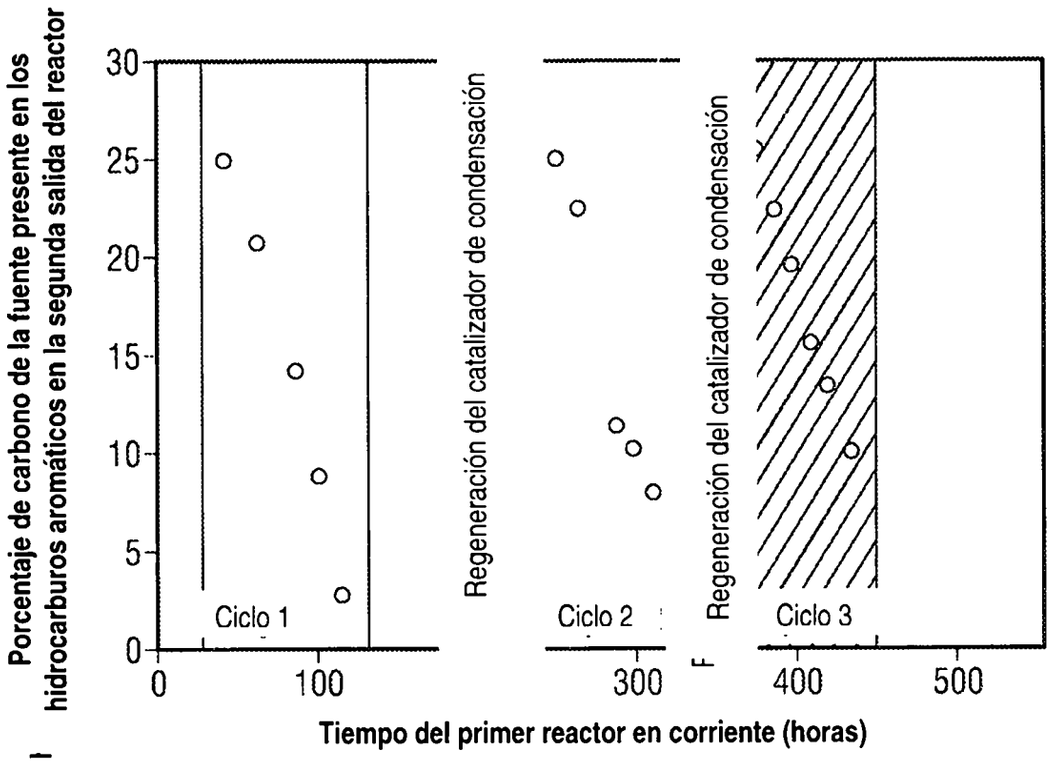

Porcentaje de carbono de la fuente presente en los hidrocarburos aromáticos en la segunda salida del reactor
30
25
20
15
10
5
0
0
100
Ciclo 1
Regeneración del catalizador de condensación
300
Ciclo 2
Regeneración del catalizador de condensación
400
500
Ciclo 3
Tiempo del primer reactor en corriente (horas)

FIG. 19

390

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/055976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G3/00 C10L1/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10L C10G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/075370 A (CONOCOPHILLIPS CO [US]; YAO JIANHUA [US]; SUGHRUE EDWARD L [US]; KIMBL) 5 July 2007 (2007-07-05)	1-10
Y	claim 17; examples II,III,IV,V,VI	1-10
Y	GEORGE W HUBER ET AL: "Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates" 3 June 2005 (2005-06-03), SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, US, WASHINGTON, DC, PAGE(S) 1446 - 1450 , XP009088669 ISSN: 0036-8075 page 1446, column 3 - page 1449, column 1; table 2	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 January 2010	12/01/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Pöllmann, Klaus

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/055976

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/075476 A (VIRENT ENERGY SYSTEMS INC [US]; CORTRIGHT RANDY D [US]; VOLLENDORF NIC) 5 July 2007 (2007-07-05) paragraphs [0004] - [0011]; claims 22,34; tables 7,8	1-10
P,X	WO 2008/109877 A (VIRENT ENERGY SYSTEMS INC [US]; CORTRIGHT RANDY D [US]; BLOMMEL PAUL G) 12 September 2008 (2008-09-12) paragraphs [0356] - [0361], [0392]; claims 1,4-7,14; examples 28,29; tables 6,7,12,13 abstract	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/055976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007075370 A	05-07-2007	CA 2633446 A1	05-07-2007
		EP 1968917 A2	17-09-2008
		US 2007142633 A1	21-06-2007
WO 2007075476 A	05-07-2007	AU 2006332008 A1	05-07-2007
		CA 2634712 A1	05-07-2007
		CN 101346302 A	14-01-2009
		EP 1968887 A2	17-09-2008
		JP 2009521387 T	04-06-2009
		KR 20080078911 A	28-08-2008
		US 2009211942 A1	27-08-2009
		ZA 200806015 A	29-07-2009
WO 2008109877 A	12-09-2008	NONE	

394
393

PATENT COOPERATION TREATY PCT/US2009/055976

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92*bis*.1 and Administrative Instructions, Section 422)

To:

IWATA, Yukiko
Shell Oil Company
One Shell Plaza
P.O. Box 2463
Houston, Texas 77252-2463
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing *(day/month/year)*
10 June 2010 (10.06.2010)

Applicant's or agent's file reference
TS7761-PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US2009/055976

International filing date *(day/month/year)*
04 September 2009 (04.09.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

State of Nationality | State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address
VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.
3571 Anderson Street
Madison, WI 53704
United States of America

State of Nationality: US | State of Residence: US

Telephone No.
608 237 8633

Facsimile No.
608 663 1630

E-mail address
☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:
The person identified in Box 2 should be added to the record as applicant for all designated States except the United States of America.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search
☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 70 80

Authorized officer
Ulhaq Faizan
e-mail pt11.pct@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 74 11

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad (31) ***Prioridad*** (32) ***Fecha*** (33) ***País***
61/094,482 **05/09/2008** **US**

(51) Int Cl: **C10G 003/000**

(71)Solicitante(s) **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ Y VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.**

(72) Inventor(es) **JOANNA MARGARET BAULDREAY Y OTROS**

(74) Apoderado: **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**

(85) Fecha limite inicio fase nacional: 05/04/2011
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 04/09/2009
No. de solicitud PCT/US2009/055976

(87) Publicación internacional
Fecha: 11/03/2010
N° publicación: ***WO 2010/028206 A1***

(54) Titulo: **COMPOSICIONES DE COMBUSTIBLE LÍQUIDAS EN BASE A CARBONHIDRATOS OXIGENADOS CONDENSADOS Y DESOXIGENADOS CATALÍTICAMENTE**

Reivindicación(es):

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 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 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).

2. Una composición de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente que contiene al menos un compuesto C_{4+} que deriva del hidrocarburo oxigenado soluble en agua es de menos de 100 años, calculado como la concentración de carbono 14 del componente.

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

4. 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).

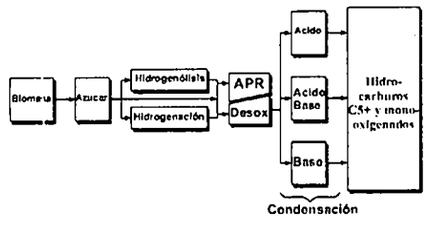


FIG. 1

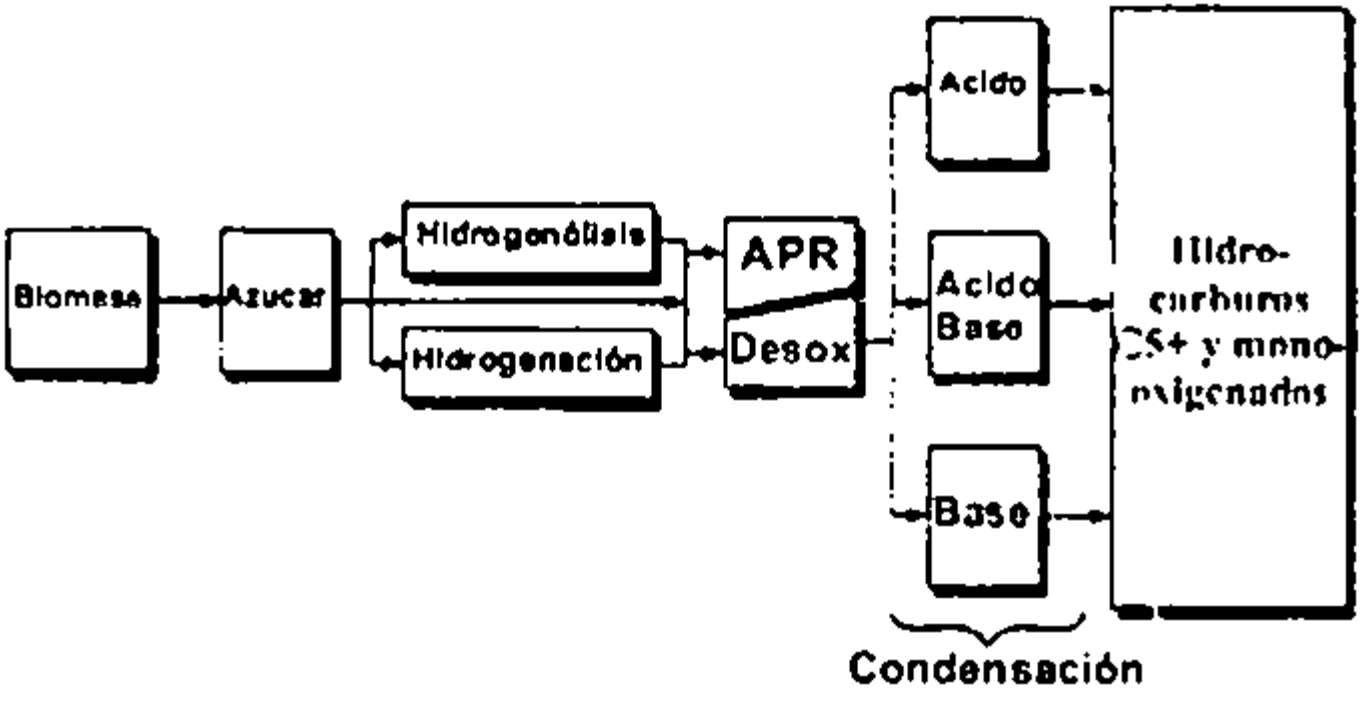

Biomasa
Azucar
Hidrogenólisis
Hidrogenación
APR
Desox
Acido
Acido
Base
Base
Hidro-
carburos
C5+ y mono-
oxigenados
Condensación

FIG. 1

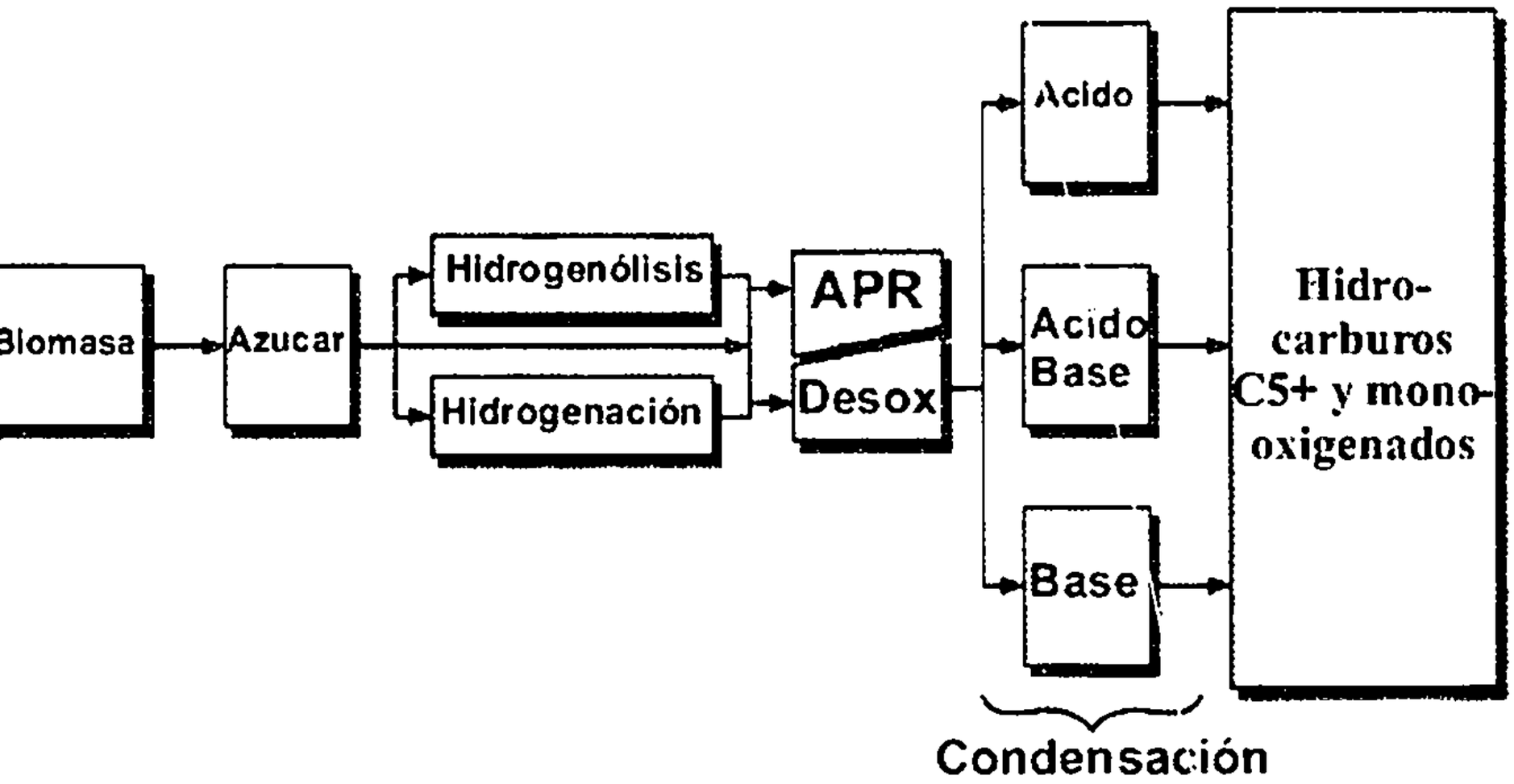

Biomasa
Azucar
Hidrogenólisis
Hidrogenación
APR
Desox
Acido
Acido Base
Base
Hidro-carburos C5+ y mono-oxigenados
Condensación

FIG. 1

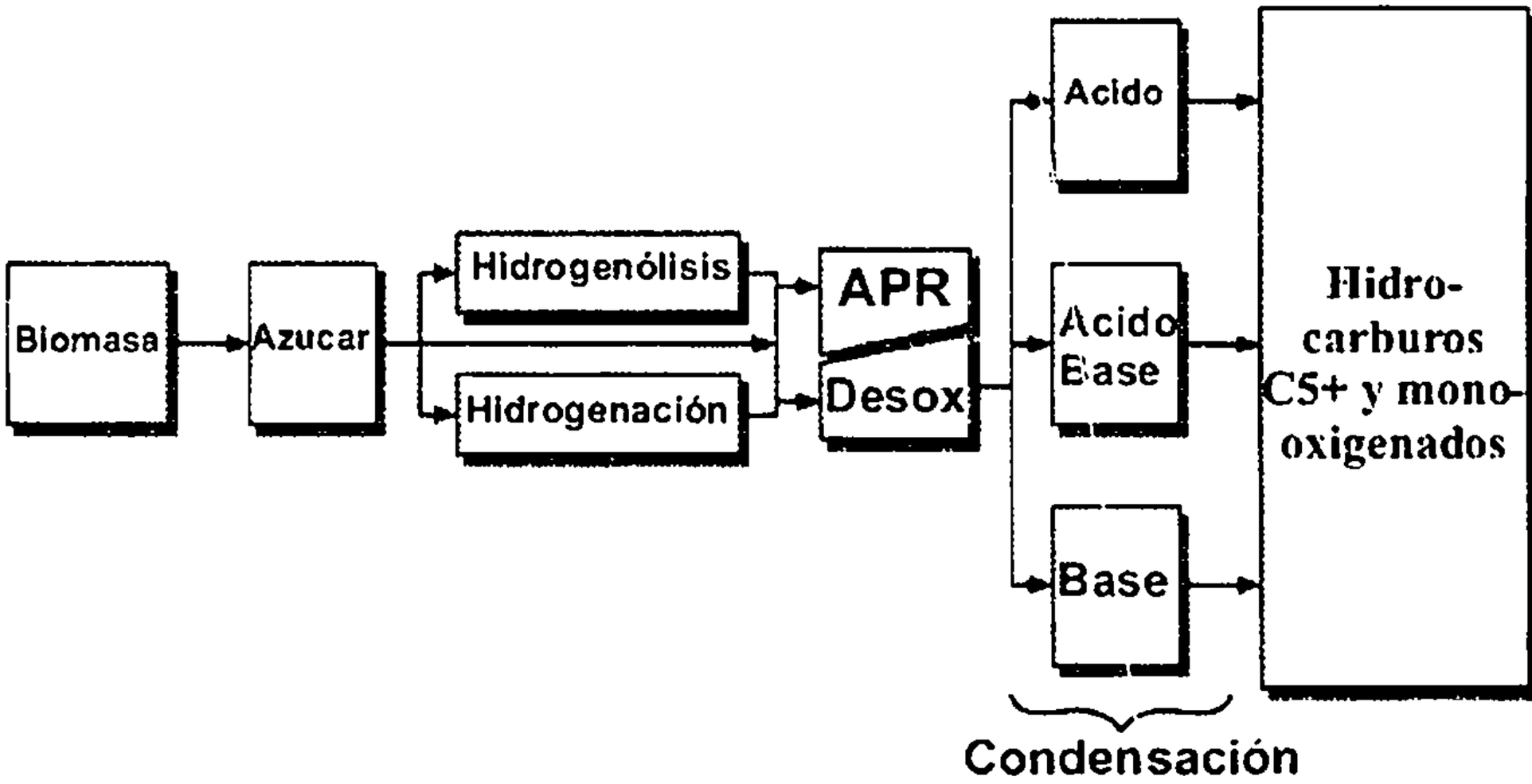

Biomasa
Azucar
Hidrogenólisis
Hidrogenación
APR
Desox
Acido
Acido
Base
Base
Hidro-
carburos
C5+ y mono-
oxigenados
Condensación

FIG. 1

ASG.

397
396

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0018702

Bogotá D.C., Marzo 01 de 2011 - 17:09:59

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411748374	01/03/2011	36.726.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCION	571.000.00	571.000.00
				$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
****

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-025912- -00000-0000

Fecha: 2011-03-03 11:28:32 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 397

CODIGO: 18216 - 841 - 001 - 3

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

ADM

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-025912- -00000-0000
Fecha: 2011-03-03 11:28:32 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 397

PATENTE DE INVENCIÓN ☐ **MODELO DE UTILIDA.**

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCIÓN PCT ☑ **MODELO DE UTILIDAD PCT** ☐ **Art.33 Decisión 486/00, Circular Única**

- ☑ Indicación que se solicita una PCT
- ☑ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☑ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☑ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☑ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ **(Art. 119 Decisión 486/00)**

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ **(Art. 92 Decisión 486/00)**

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐