

REPÚBLICA DE COLOMBIA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-036363-00000-0000

Fecha: 2011-03-25 08:47:44

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 119

OK
DGF

PCT
PATENTE DE INVENCION



EXPEDIENTE No.

11-36363

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:

Título: SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS
PROVENIENTES DE BIOMASA.

Solicitantes : VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

De WISCONSIN, USA.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO C.

Bogotá, D.C., Marzo de 2011

97-03-2011
24/03

PETIT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-036363- -00000-0000

Fecha: 2011-03-25 08:47:44 Dép. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

FORMULARIO UNICO DI

PC1

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE :

X

Patente de Invención.

Patente de Modelo de Utilidad

X

Capitulo I

Capitulo II

2

SOLICITANTE

(71)

Nombre:

Dirección:

Teléfono:

Fax:

E-Mail:

Domicilio:

IDENTIFICACION

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Número

3

REPRESENTANTE

O APODERADO

Nombre:

Dirección:

Teléfono:

Fax:

E-Mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

X

NIT

C.E.

Otro

Número

80.421.942

TP

74.555

4

INVENTOR (ES)

(72)

Nombre:

Dirección:

Domicilio:

C.C.

NIT.

5

PCT (86)

Solicitud internacional No.: PCT/US2009/055178 Fecha: 27/08/2009

Publicación Internacional No.: WO/2010/025241 Fecha: 04/03/2010

6

TITULO (54)

SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE BIOMASA

7

Clasificación Internacional (51)

C07C 1/207 (2006.01), B01J 23/24 (2006.01), B01J 23/70 (2006.01), B01J 29/84 (2006.01), B01J 29/85 (2006.01), C07C 1/22 (2006.01), C07C 1/24 (2006.01), C07C 29/60 (2006.01), C07C 6/04 (2006.01), C07C 9/16 (2006.01), C10G 29/20 (2006.01), C10G 45/02 (2006.01), C10G 45/06 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01), C10G 45/22 (2006.01)

8

Prioridad

SI

X

NO

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

27/08/2008

(31) Número de Solicitud

61/092,340

9

Comprobante de pago No.

Fecha:

1

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite 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 simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional 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 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional

11 FIGURA CARACTERÍSTICA

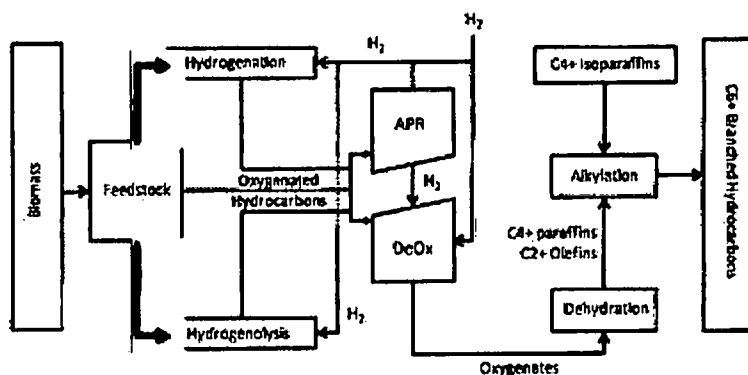


FIGURE 1

12 Solicito la concesión de la patente

Nombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO.
Firma:

C.C. 80.421.942 de Usaquén T.P. 74.555 C.S.Jra.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ☐ Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT
(21) No. de solicitud:	(51) int. Cl: C07C 1/207 (2006.01), B01J 23/24 (2006.01), B01J 23/70 (2006.01), B01J 29/84 (2006.01), B01J 29/85 (2006.01), C07C 1/22 (2006.01), C07C 1/24 (2006.01), C07C 29/60 (2006.01), C07C 6/04 (2006.01), C07C 9/16 (2006.01), C10G 29/20 (2006.01), C10G 45/02 (2006.01), C10G 45/06 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01), C10G 45/22 (2006.01)
(22) Fecha de solicitud: 24/03/2011	(71) Solicitante(s): VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.
(30) Prioridad: (31) No. Prioridad: 61/092,340 (32) Fecha: 27/08/2008 (33) Pais: Estados Unidos de América	(72) Inventor(es): Randy D. CORTRIGHT Paul G. BLOMMEL Michael J. WERNER Matthew R. VANSTRATEN (74) Apoderado(s): MAURICIO JARAMILLO C.
(54) Título: SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE BIOMASA	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional: 27/03/2011 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha: 27/08/2009 No. de solicitud PCT: PCT/US2009/055178	(87) Publicación internacional Fecha: 04/03/2010 No. Publicación: WO/2010/025241
Resumen reivindicación (es): Se proporcionan procesos y sistemas de reactor para la conversión de hidrocarburos oxigenados a parafinas útiles como combustibles líquidos. El proceso incluye la conversión de hidrocarburos oxigenados solubles en agua a oxigenados, tales como alcoholes, furanos, cetonas, aldehidos, ácidos carboxílicos, dioles, trioles y/u otros polioles, seguida por la conversión subsecuente de los oxigenados a parafinas mediante deshidratación y alquilación. Los hidrocarburos oxigenados pueden originarse de cualquier fuente, pero se prefiere los derivados de biomasa. <pre>graph LR Biomass --> Feedstock Feedstock --> Hydrogenation Feedstock --> OxygenatedHydrocarbons Feedstock --> Hydrogenolysis Hydrogenation -- H2 --> APR OxygenatedHydrocarbons -- APR --> APR Hydrogenolysis -- H2 --> APR APR -- H2 --> DeOx DeOx --> Oxygenates Oxygenates --> C4plusIsoparaffins C4plusIsoparaffins --> Alkylation Alkylation --> C5plusBranchedHydrocarbons Alkylation --> C4plusParaffins C4plusParaffins --> Dehydration Dehydration --> C2plusOlefins C2plusOlefins --> Alkylation</pre>	
FIGURE 1	



(51) International Patent Classification:
C07C 2/54 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2009/055178

(22) International Filing Date:

27 August 2009 (27.08.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/092,340 27 August 2008 (27.08.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.; 3571 Anderson
Street, Madison, WI 53704 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CORTRIGHT,
Randy, D. [US/US]; 2117 Chadbourne Avenue, Madison,
WI 53726 (US). BLOMMEL, Paul, G. [US/US];
1684 Hawkinson Road, Oregon, WI 53575 (US). WERNER,
Michael, J. [US/US]; 206 W. Carroll Street, Portage,

WI 53901 (US). VANSTRATEN, Matthew, R.
[US/US]; 3156 Ridgeway Avenue #101, Madison, WI
53704 (US).

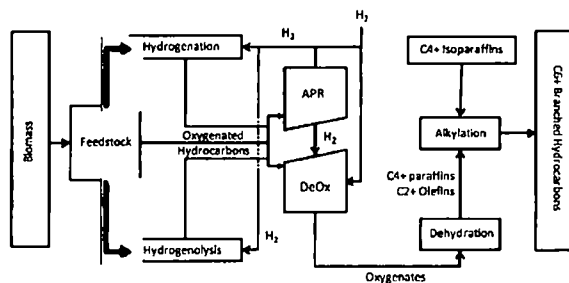
(74) Agent: BERSON, Bennett, J.; Quarles & Brady LLP, 33
East Main Street, Suite 900, Madison, WI 53703-3095
(US).

(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: SYNTHESIS OF LIQUID FUELS FROM BIOMASS



(57) Abstract: Processes and reactor systems are provided
for the conversion of oxygenated hydrocarbons to paraf-
fins useful as liquid fuels. The process involves the conv-
ersion of water soluble oxygenated hydrocarbons to oxy-
genates, such as alcohols, furans, ketones, aldehydes, car-
boxylic acids, diols, triols, and/or other polyols, followed
by the subsequent conversion of the oxygenates to paraf-
fins by dehydration and alkylation. The oxygenated hy-
drocarbons may originate from any source, but are prefer-
ably derived from biomass.

FIGURE 1



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:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))*

SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE BIOMASA

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica el beneficio de la
5 Solicitud Provisional de E.U. No. 61/092,340 presentada el 27
de agosto de 2008.

ANTECEDENTES

Se ha puesto significativa atención en el
desarrollo de nuevas tecnologías para proporcionar energía
10 proveniente de recursos diferentes a los combustibles
fósiles. La biomasa es un recurso promisorio como una
alternativa a los combustibles fósiles. Opuesta a los
combustibles fósiles, la biomasa es además renovable.

Un tipo de biomasa es la biomasa vegetal. La
15 biomasa vegetal es la fuente de carbohidratos más abundante
en el mundo debido a los materiales lignocelulósicos que
componen las paredes celulares en plantas mayores. Las
paredes celulares vegetales se dividen en dos secciones,
paredes celulares primarias y paredes celulares secundarias.
20 La pared celular primaria proporciona la estructura para las
células en expansión y se compone de tres principales
polisacáridos (celulosa, pectina y hemicelulosa) y un grupo
de glicoproteínas. La pared celular secundaria, que se
produce después de que la célula ha dejado de crecer, también
25 contiene polisacáridos y se refuerza mediante lignina
polimérica covalentemente reticulada a hemicelulosa.
Típicamente la hemicelulosa y la pectina se encuentran en
abundancia, pero la celulosa es el polisacárido predominante
y la fuente más abundante de carbohidratos.

30 La mayoría de los vehículos de transporte, ya sea
botes, trenes, aviones y automóviles, requieren densidad de

potencia elevada proporcionada por motores de combustión interna y/o de propulsión. Estos motores requieren combustibles de combustión limpia que generalmente se encuentran en forma líquida o, en un grado menor, son gases comprimidos. Los combustibles líquidos son más portátiles debido a su densidad de potencia elevada y a su capacidad para bombearse, lo cual facilita su manejo. Esta es la razón por la cual la mayoría de los combustibles son líquidos.

Actualmente, la biomasa proporciona la única alternativa renovable para combustibles líquidos de transporte. A diferencia de las aplicaciones nucleares y eólicas, y principalmente de los recursos solares, la biomasa es capaz de convertirse en una forma líquida. Desafortunadamente, el progreso en el desarrollo de nuevas tecnologías para producir biocombustibles líquidos se ha desarrollado lentamente, especialmente para productos de combustibles líquidos que se ajusten a la infraestructura actual. Aunque puede producirse una variedad de combustibles a partir de recursos de biomasa, tales como etanol, metanol, biodiesel, diesel Fischer-Tropsch y combustibles gaseosos, tales como hidrógeno y metano, estos combustibles requieren ya sea nuevas tecnologías de distribución y/o tecnologías de combustión apropiadas para sus características. La producción de estos combustibles también tiende a ser costosa y plantea dudas con respecto a sus ahorros netos en carbono.

El etanol, por ejemplo, se produce convirtiendo el carbohidrato proveniente de biomasa en azúcar, que después se convierte en etanol en un proceso de fermentación similar a la fermentación de cerveza. El etanol es el biocombustible más ampliamente utilizado hoy en día con una capacidad actual de 4.3 miles de millones de galones por año en base a las

cosechas de almidones tales como el maíz. Sin embargo, el etanol tiene desventajas sustanciales con respecto a su valor energético como combustible en relación a la cantidad de energía necesaria para su producción. El etanol producido mediante fermentación se proporciona inicialmente en una solución acuosa a un volumen de aproximadamente 5% de etanol. El retiro de esta agua es difícil y de alto consumo de energía, requiriendo frecuentemente el uso de gas natural o carbón como fuente térmica. El etanol también tiene un contenido de energía menor que el de la gasolina, requiriendo, por tanto, más combustible y menor kilometraje por gas. El etanol es también corrosivo a los sistemas de combustible y no es transportable en oleoductos, dando como resultado su distribución terrestre en camiones tanque, lo cual incrementa su costo total y el consumo de energía. Cuando se considera la energía total consumida por equipos de granja, cultivo, plantación, fertilizantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas a base de petróleo, sistemas de irrigación, cosecha, transporte a las plantas de procesamiento, fermentación, destilación, secado, transporte a las terminales de combustible y bombas de distribución, y el bajo contenido de energía del combustible de etanol, el valor agregado neto del contenido de energía y suministrado a los consumidores es muy bajo.

El biodiesel es otra fuente de energía potencial. El biodiesel puede producirse a partir de aceite vegetal, grasas animales, aceites vegetales residuales, aceites de microalgas o grasas de restaurante recicladas, y se produce mediante un proceso en el cual los aceites orgánicamente derivados se combinan con alcohol (etanol o metanol) en presencia de un catalizador para formar etil o metil éster.

Los etil o metil ésteres derivados de biomasa pueden mezclarse después con combustible diesel convencional o utilizarse como un combustible puro (100% biodiesel). El biodiesel también es de fabricación costosa y plantea varios
5 problemas en su uso y combustión. Por ejemplo, el biodiesel no es adecuado para su uso a bajas temperaturas y requiere un manejo especial para evitar su gelificación a temperaturas frías. El biodiesel también tiende a proporcionar mayores emisiones de óxido de nitrógeno y no puede transportarse en
10 oleoductos.

La biomasa también puede gasificarse para producir un gas de síntesis compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono, también llamado singas o biosingas. El singas producido hoy en día se utiliza directamente para
15 generar calor y energía, pero varios tipos de biocombustibles pueden derivarse del singas. Puede recuperarse el hidrógeno del singas o el singas puede convertirse catalíticamente a metanol. El gas también puede introducirse a través de un reactor biológico para producir etanol o convertirse
20 utilizando un catalizador Fischer-Tropsch en una corriente líquida con propiedades similares al combustible diesel, llamada diesel Fischer-Tropsch. Estos procesos son costosos y generan combustibles que no se asimilan fácilmente en la tecnología de transporte actual. Los procesos capaces de
25 convertir la biomasa utilizando técnicas catalíticas serían especialmente ventajosos debido a su familiaridad dentro de la industria actual de combustibles.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona métodos y sistemas de
30 reactor para producir parafinas C_{6+} a partir de hidrocarburos oxigenados derivados de biomasa. El método implica en

general: (1) hacer reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua que comprenden hidrocarburos C_2+O_{1+} en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende hidrocarburos C_2+O_{1-3} ; (2) hacer reaccionar catalíticamente los hidrocarburos C_2+O_{1-3} en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir una corriente de reacción que comprende olefinas C_2+ ; y (3) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_2+ con una corriente de isoparafinas C_4+ en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_6+ .

En una modalidad, el hidrógeno comprende hidrógeno APR generado in situ, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o combinaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una versión, al menos una porción del hidrogeno es un hidrógeno APR producido por un método que comprende hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa (catalizador APR) a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir el hidrógeno APR. En otra versión, la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con hidrógeno en presencia de un catalizador de desoxigenación, se conduce en presencia de una cantidad insignificamente efectiva de hidrógeno externo. Aún en otra versión, la proporción molar de los átomos de oxígeno totales en los hidrocarburos oxigenados a los átomos de

hidrógeno totales en el hidrógeno suplementario es menor que 1:1.

Un aspecto de la invención es que pueden producirse combustibles líquidos y químicos convencionales a partir de

5 hidrocarburos oxigenados derivados de biomasa. Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno (hidrocarburos $C_{2+O_{1+}}$). En una versión, los hidrocarburos $C_{2+O_{1+}}$ comprenden un miembro

10 seleccionado del grupo que consiste de un alcohol de azúcar, azúcar, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, derivados de celulosa, derivados de lignina, derivados de hemicelulosas o una mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, los hidrocarburos oxigenados comprenden un

15 hidrocarburo $C_{2-12}O_{1-11}$ o un hidrocarburo $C_{2-6}O_{1-6}$. Aún en otra versión, el hidrocarburo $C_{2+O_{1+}}$ comprende un azúcar, alcohol de azúcar, monosacáridos, disacáridos, alditol, derivado de celulosa, derivado lignocelulósico, glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa, xilosa, arabitól,

20 eritritol, glicerol, isomalta, lactitol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol, o una mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra modalidad, el hidrocarburo oxigenado comprende además hidrocarburos $C_{2+O_{1+}}$ oxigenados.

Los oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo

25 que tiene 2 o más átomos de carbono y de 1 a 3 átomos de oxígeno (referidos en la presente como hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$). En una modalidad, el oxigenado comprende un alcohol, cetona, aldehído, furano, diol, triol, ácido hidroxí carboxílico, ácido carboxílico, o una mezcla de cualquiera de dos o más de

30 los anteriores. En otra modalidad, el oxigenado comprende etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol

butílico, pentanol, hexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, 2-metilciclopentanol, hidroxicetonas, cetonas cíclicas, acetona, propanona, butanona, pentanona, hexanona, 2-metilciclopentanona, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 5 propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, metilglioxal, butanodiona, pentanodiona, dicetohexano, hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, 10 ácido hexanoico, ácido láctico, glicerol, furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furan metanol, 2-metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-etil-tetrahidrofurano, 2-metil furano, 2-etil furano, 2,5-dimetil furano, 3-hidroxitetrahidrofurano, tetrahidro-3-furanol, 15 hidroximetilfurfural, ácido tetrahidro-2-furoico, 5-hidroximetil-2(5H)-furanona, dihidro-5-(hidroximetil)-2-(3H)-furanona, 1-(2-furil)etanol, dihidro-5-(hidroximetil)-2-(3H)-furanona, hidroximetiltetrahidrofurfural, y alcohol tetrahidrofurfurílico, isómeros de los mismos o combinaciones 20 de cualquiera de dos o más de los anteriores. Aún en otra modalidad, el oxigenado comprende además hidrocarburos C_2+O_{1-3} oxigenados.

Los hidrocarburos C_2+O_{1-3} se producen haciendo reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua y los 25 hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación. La reacción puede llevarse a cabo ya sea en una fase líquida, en fase de vapor o una combinación de las anteriores. El 30 catalizador de desoxigenación es un catalizador heterólogo que tiene uno o más materiales capaces de catalizar una

reacción entre el hidrógeno y el hidrocarburo oxigenado para retirar uno o más de los átomos de hidrógeno del hidrocarburo oxigenado para producir alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxí carboxílicos, dioles y trioles. En una versión, el catalizador de desoxigenación comprende un soporte y Re, Cu, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de desoxigenación comprende además Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una modalidad, el soporte comprende un nitruro, carbono, sílice, alúmina, circonia, titania, vanadia, ceria, nitruro de boro, heteropoliácido, tierra de diatomeas, hidroxilapatita, óxido de zinc, cromo, o una mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra modalidad, el soporte es un carbono tratado con peróxido de hidrógeno. En otra modalidad, el soporte se modifica tratando el soporte con un modificador que es silanos, compuestos álcali, compuestos alcalino térreo, o lantánidos. Aún en otra modalidad, el soporte comprende nanotubos de carbono, fullerenos de carbono y zeolitas.

La reacción de desoxigenación se conduce a una temperatura en donde la termodinámica es favorable. En una modalidad, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 100°C a 600°C, y la presión de desoxigenación es de al menos 0.1 atmósferas. En otra modalidad, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 80°C a aproximadamente 300°C y la presión de desoxigenación es una presión en donde el agua y el

hidrocarburo oxigenado son líquidos. Aún en otra modalidad, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 200°C a aproximadamente 280°C y la presión de desoxigenación es una presión en donde el agua y el
5 hidrocarburo oxigenado son líquidos.

En otra modalidad, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 100°C a 600°C, y la presión de desoxigenación es una presión en donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos. En una versión, la
10 temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 200°C a 280°C, y la presión de desoxigenación es una presión en donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos. En otra versión, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 100°C a
15 450°C, y la presión de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 72 psig a 1300 psig. Aún en otra versión, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 120°C a 300°C, y la presión de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 72 psig a 1200 psig. Aún
20 en otra versión, la temperatura de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 200°C a 280°C, y la presión de desoxigenación está en el rango de aproximadamente 200 psig a 725 psig.

Otro aspecto de la presente invención es que el
25 hidrógeno utilizado en el sistema puede generarse in situ haciendo reaccionar catalíticamente una porción del agua y el hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa (catalizador APR) a una temperatura de reformación y a una presión de reformación
30 para producir el hidrógeno APR generado in situ. La reacción puede llevarse a cabo en la fase de vapor, en la fase líquida

o una combinación de ambas. El catalizador APR es preferentemente un catalizador heterogéneo capaz de catalizar la reacción del agua y los hidrocarburos oxigenados para formar una corriente de hidrógeno APR que comprende hidrógeno APR, CO, CO₂ y agua. En una modalidad, el catalizador de reformación en fase acuosa comprende un soporte y Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Ni, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores, o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra modalidad, el catalizador de reformación en fase acuosa comprende 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, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. El soporte comprende generalmente cualquiera de los soportes anteriores descritos para el catalizador de desoxigenación. En ciertas modalidades, uno o más de los catalizadores APR, el catalizador de desoxigenación, y el catalizador de alquilación, son atómicamente idénticos.

En otra modalidad, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación comprenden Pt aliado o mezclado con Ni, Ru, Cu, Re, Rh, Re, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una versión, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación comprenden Ru aliado o mezclado con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador APR comprende Ni aliado o mezclado con Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de

cualquiera de dos o más de los anteriores.

La reacción APR se conduce a una temperatura en donde la termodinámica es favorable. En una modalidad, la temperatura de reformación está en el rango de
5 aproximadamente 100°C a 450°C, y la presión de reformación es una presión en donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos. En otra modalidad, la temperatura de reformación está en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C y la presión de reformación es una presión en donde el
10 agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos. Aún en otra modalidad, la temperatura de reformación está en el rango de aproximadamente 80°C a aproximadamente 400°C y la presión de reformación es una presión en donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

15 En otra modalidad, la reacción APR y la reacción de desoxigenación se llevan a cabo en el mismo reactor. En una versión, la temperatura de reformación y la temperatura de desoxigenación están en el rango de aproximadamente 100°C a 450°C, y la presión de reformación y la presión de
20 desoxigenación están en el rango de aproximadamente 72 psig a 1300 psig. Aún en otra versión, la temperatura de reformación y la temperatura de desoxigenación están en el rango de aproximadamente 120°C a 300°C, y la presión de reformación y la presión de desoxigenación están en el rango
25 de aproximadamente 72 psig a 1200 psig. Aún en otra versión, la temperatura de reformación y la temperatura de desoxigenación están en el rango de aproximadamente 200°C a 280°C y la presión de reformación y la presión de desoxigenación están en el rango de aproximadamente 200 psig
30 a 725 psig.

Las olefinas C_{2+} se producen haciendo reaccionar

catalíticamente los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir una corriente de reacción que comprende las olefinas C_{2+} . Las olefinas C_{2+} comprenden hidrocarburos rectos o ramificados que contienen uno o más enlaces dobles de carbono-carbono. En general, las olefinas C_{2+} contienen de 2 a 8 átomos de carbono y, más preferentemente, de 3 a 5 átomos de carbono. En una modalidad, las olefinas C_{2+} comprenden propileno, butileno, pentileno, isómeros de los anteriores y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra modalidad, las olefinas C_{2+} incluyen olefinas C_{4+} producidas haciendo reaccionar catalíticamente una porción de las olefinas C_{2+} sobre un catalizador de isomerización de olefina.

El catalizador de deshidratación comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de una alúmina ácida, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina, sílice-alúmina amorfo, aluminosilicato, circonita, circonita tungstenada, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, titanita, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada, resina ácida, heteropoliácido, ácido inorgánico, y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una modalidad, el catalizador de deshidratación comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ce, Y, Sc, La, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra modalidad, el catalizador de deshidratación comprende además un óxido de un elemento, seleccionado el elemento del grupo que consiste 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 una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. Aún en otra modalidad, el catalizador de deshidratación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

En otra modalidad, el catalizador de deshidratación comprende una zeolita de aluminosilicato. En una versión, el catalizador de deshidratación comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de deshidratación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

En otra modalidad, el catalizador de deshidratación comprende una zeolita de aluminosilicato que contiene un anillo de pentasil bifuncional. En una versión, el catalizador de deshidratación, comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de deshidratación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o

más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

La reacción de deshidratación se conduce a una temperatura y a una presión en las que la termodinámica es favorable. En general, la reacción puede llevarse a cabo en la fase de vapor, en la fase líquida o una combinación de ambas. En una modalidad, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 100°C a 500°C, y la presión de deshidratación está en el rango de aproximadamente 0 psig a 900 psig. En otra modalidad, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 125°C a 450°C y la presión de deshidratación es de al menos 2 psig. En otra versión, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 150°C a 350°C y la presión de deshidratación está en el rango de aproximadamente 100 psig a 800 psig. Aún en otra versión, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 175°C a 325°C.

Las parafinas C_{6+} se producen haciendo reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} . Las isoparafinas C_{4+} incluyen alcanos y cicloalcanos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono, tales como isobutano, isopentano, naftenos y homólogos mayores que tienen un átomo de carbono terciario (e.g., 2-metilbutano y 2,4-dimetilpentano), isómeros de los anteriores y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una modalidad, la corriente de isoparafinas C_{4+} comprende parafinas C_{4+} internamente generadas, isoparafinas C_{4+}

externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o combinaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores.

Las parafinas C_{6+} serán generalmente parafinas ramificadas, pero también pueden incluir parafinas normales.

5 En una versión, las parafinas C_{6+} comprenden un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alcano C_{6-10} ramificado, un alcano C_6 ramificado, un alcano C_7 ramificado, un alcano C_8 ramificado, un alcano C_9 ramificado, un alcano C_{10} ramificado o una mezcla de cualquiera de dos o más de los
10 anteriores. En una versión, las parafinas C_{6+} comprenden dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, metilpentano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, metilhexano, 2,3-dimetilhexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano,
15 2,2,3-trimetilpentano, 2,3,3-trimetilpentano, dimetilhexano o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores.

El catalizador de alquilación comprende un miembro seleccionado del grupo de ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido
20 fosfórico sólido, alúmina clorada, alúmina acídica, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina, sílice-alúmina amorfo, aluminosilicato, zeolita de aluminosilicato, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, titania, carbono
25 sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada, resina acídica, heteropoliácido, ácido inorgánico y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. El catalizador de alquilación también puede incluir una mezcla de ácido mineral con un haluro de metal
30 Friedel-Crafts, tal como bromuro de aluminio y otros donantes de protón.

En una modalidad, el catalizador de alquilación comprende una zeolita de aluminosilicato. En una versión, el catalizador de alquilación comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de alquilación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

En otra modalidad, el catalizador de alquilación comprende una zeolita de aluminosilicato que contiene un anillo de pentasil bifuncional. En una versión, el catalizador de alquilación, comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de alquilación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una versión, el catalizador de deshidratación y el catalizador de alquilación son atómicamente idénticos.

La reacción de alquilación se conduce a una temperatura en donde la termodinámica es favorable. En general, la temperatura de reacción está en el rango de aproximadamente -20°C a 300°C, y la presión de alquilación

está en el rango de aproximadamente 0 psig a 1200 psig. En una versión, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 100°C a 300°C. En otra versión, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 0°C a 100°C y la presión de alquilación es de al menos 100 psig. Aún en otra versión, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 0°C a 50°C y la presión de alquilación es menor que 300 psig. Aún en otra versión, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 70°C a 250°C y la presión de alquilación está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. En una modalidad, el catalizador de alquilación comprende un ácido mineral o un ácido fuerte y la temperatura de alquilación es menor que 80°C. En otra modalidad, el catalizador de alquilación comprende una zeolita y la temperatura de alquilación es mayor que 100°C.

Otro aspecto de la presente invención es que las isoparafinas C₄₊ pueden generarse internamente haciendo reaccionar catalíticamente una corriente de alimentación de isoparafina que comprende parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos en presencia de un catalizador de isomerización a una temperatura de isomerización y a una presión de isomerización para producir isoparafinas C₄₊ internamente generadas. Las parafinas C₄₊ normales incluirán generalmente alcanos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono, tales como n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una disposición, la corriente de alimentación de isoparafina se recolecta corriente arriba del catalizador de alquilación proveniente de la corriente de reacción que tiene los hidrocarburos C₂+O₁₋₃ (oxigenados) o de la corriente de

reacción que tiene las olefinas C_{2+} y se procesa para la producción de isoparafinas C_{4+} internamente generadas. En otra disposición, las parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos se recolectan corriente abajo del catalizador de alquilación proveniente de la corriente de producto que tiene las parafinas C_{6+} y después se reciclan para su uso en la producción de las isoparafinas C_{4+} internamente generadas. Las isoparafinas C_{4+} también pueden proporcionarse únicamente de una fuente externa o utilizarse para suplementar las isoparafinas C_{4+} internamente generadas. En otra versión, las isoparafinas C_{4+} son parafinas C_{4+} recicladas recolectadas de la corriente de producto que tiene las parafinas C_{6+} .

El catalizador de isomerización es un catalizador capaz de reaccionar con una parafina C_{4+} normal, aromático o nafteno para producir una isoparafina C_{4+} . En una versión, el catalizador de isomerización incluye una zeolita, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, alúmina, sílice-alúmina, aluminato de zinc, alúmina clorada, ácido fosfórico, o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de isomerización es una zeolita beta acídica, de mordenita o ZSM-5. Aún en otra versión, el catalizador de isomerización comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Y, Pt, Ru, Pd, Ni, Rh, Ir, Fe, Co, Os, Zn, un lantánido, o una aleación o combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. Aún en otra versión, el catalizador de isomerización comprende un soporte, comprendiendo el soporte alúmina, óxido sulfatado, arcilla, gel de sílice, fosfato de aluminio, bentonita, caolín, silicato de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, alúmina activada, bauxita, sílice, sílice-alúmina, carbono activado,

piedra pómez, circonia, titania, circonio, titanio, tierra de diatomeas o zeolitas.

En una modalidad, el catalizador de isomerización comprende un soporte de un óxido o hidróxido sulfatado de un metal del Grupo IVB, al menos un compuesto del Grupo IIIA y un metal del Grupo VIII. En una versión, el metal del Grupo IVB comprende circonio, titanio, o mezclas de los anteriores y el compuesto del Grupo IIIA comprende galio, indio o mezclas de los anteriores. En otra versión, el metal del Grupo VIII comprende Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores, o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. Aún en otra versión, el catalizador de isomerización de parafina incluye Fe, Co, Ni, Re, Y, Eu, Tm, Ho, Er, Yb, Tb o aleaciones o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. En general, las parafinas C_{4+} normales comprenden alcanos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono, tales como n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. Los aromáticos comprenden benceno, tolueno, xileno, isómeros de los anteriores y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores.

La reacción de isomerización se conduce a una temperatura en donde la termodinámica es favorable. En una versión, la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 100°C a 250°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 800 psig. En otra versión, la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 125°C a 225°C, y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. Aún en otra versión, la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 200°C a

350°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig.

La reacción de isomerización también debe conducirse a una temperatura y presión de acuerdo con el catalizador de isomerización empleado. En una modalidad, el catalizador de isomerización comprende alúmina clorada y la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 100°C a 250°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 800 psig. En otra modalidad, el catalizador de isomerización comprende una circonita sulfatada o una circonita tungstenada y la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 125°C a 225°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. En otra modalidad, el catalizador de isomerización comprende una zeolita y la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 200°C a 350°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig.

En otra modalidad de la presente invención, el método comprende además la etapa o acto de hacer reaccionar catalíticamente un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenólisis a una temperatura de hidrogenólisis y a una presión de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua. En una versión, la temperatura de hidrogenólisis es de al menos 110°C y la presión de hidrogenólisis está en el rango de aproximadamente 10 psig a 2400 psig. En otra versión, la temperatura de hidrogenólisis está en el rango de aproximadamente 110°C a 300°C. El

catalizador de hidrogenólisis comprende generalmente fosfato, Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

5 En una versión, el catalizador de hidrogenólisis comprende además Au, Ag, Zn, Sn, Bi, B, Cr, Mn, O, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el catalizador de hidrogenólisis comprende además un
10 óxido de metal alcalino térreo. Aún en otra versión, el catalizador de hidrogenólisis comprende además cualquiera de los soportes anteriores. En una modalidad, el hidrógeno comprende hidrógeno APR generado in situ, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de cualquiera de dos o
15 más de los anteriores.

En otra modalidad de la presente invención, el método comprende además la etapa o acto de hacer reaccionar catalíticamente un hidrocarburo oxigenado que comprende un polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural,
20 ácido carboxílico, cetona o furano, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua. En una versión, la temperatura de hidrogenación está en el rango
25 de aproximadamente 80°C a 250°C y la presión de hidrogenación está en el rango de aproximadamente 100 psig a 2000 psig. El catalizador de hidrogenación comprende generalmente un soporte y Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una
30 combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una versión, el catalizador de hidrogenación comprende además

Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra versión, el soporte comprende cualquiera de los soportes
5 anteriores. En una modalidad, el hidrógeno comprende hidrógeno APR generado in situ, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

En otra modalidad, el método comprende además la
10 etapa o acto de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo C_2+O_{1-3} en presencia de un catalizador de hidrogenación previo a la etapa de hacer reaccionar los hidrocarburos C_2+O_{1-3} en presencia del catalizador de deshidratación. En tal caso, los hidrocarburos C_2+O_{1-3} se
15 hacen reaccionar en presencia del catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir hidrocarburos oxigenados que comprenden un compuesto hidroxilo C_2+O_{1-3} . En una versión, la temperatura de hidrogenación está en el rango
20 de aproximadamente 80°C a 250°C y la presión de hidrogenación está en el rango de aproximadamente 100 psig a 2000 psig. El catalizador de hidrogenación comprende generalmente un soporte y Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una
25 combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En una versión, el catalizador de hidrogenación comprende además Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En otra
30 versión, el soporte comprende cualquiera de los soportes anteriores. En una modalidad, el hidrógeno comprende

hidrógeno APR generado in situ, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

Otro aspecto de la invención es un método para
5 producir un hidrocarburo C_{6+} ramificado que implica las etapas o actos de: (1) proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$ y hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua en la fase líquida y/o
10 en la fase de vapor en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir una corriente APR que comprende hidrógeno APR, CO, CO_2 y agua; (2) hacer reaccionar catalíticamente una segunda porción del hidrocarburo oxigenado soluble en agua con el hidrógeno APR generado in situ en presencia de un
15 catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$; (3) hacer reaccionar catalíticamente una porción de los
20 hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} , y (4) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador
25 de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} . En una modalidad, el método comprende además las etapas o actos de proporcionar hidrógeno suplementario y de hacer reaccionar una porción del
30 hidrocarburo oxigenado soluble en agua con hidrógeno suplementario en presencia del catalizador de desoxigenación

para producir el oxigenado. En una versión, las isoparafinas C_{4+} comprenden isoparafinas C_{4+} internamente generadas, isoparafinas C_{4+} externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores. En
5 otra versión, uno o más del catalizador de desoxigenación, el catalizador APR, el catalizador de deshidratación y el catalizador de alquilación son atómicamente idénticos.

Otro aspecto de la invención es un método para producir una parafina C_{6-} que comprende las etapas o actos de:
10 (1) proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un miembro seleccionado del grupo que consiste de un polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar
15 catalíticamente el polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de
20 hidrogenación para producir un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$; (2) hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación
25 para producir una corriente APR que comprende hidrógeno APR, CO, CO_2 y agua; (3) hacer reaccionar catalíticamente una segunda porción del hidrocarburo oxigenado con el hidrógeno APR en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de
30 desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$; (4) hacer reaccionar catalíticamente una

porción del oxigenado en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} , y (5) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} . En una versión, el método comprende además las etapas o actos de proporcionar hidrógeno APR o hidrógeno suplementario que comprende hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y de hacer reaccionar el hidrógeno suplementario con el polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y/o con el hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$ oxigenado. En otra versión, las isoparafinas C_{4+} comprenden isoparafinas C_{4+} internamente generadas, isoparafinas C_{4+} externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

Otro aspecto de la invención es un método para producir una parafina C_{6+} que comprende las etapas o actos de: (1) proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenólisis a una temperatura de hidrogenólisis y a una presión de hidrogenólisis para producir un hidrocarburo

oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1-4}O_{1-4}$; (2) hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua y el hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir una corriente APR que comprende hidrógeno APR, CO, CO₂ y agua; (3) hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con el hidrógeno APR en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$; (4) hacer reaccionar catalíticamente una porción del oxigenado en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} , (5) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} . En una versión, el método comprende además las etapas o actos de proporcionar hidrógeno APR o hidrógeno suplementario que comprende hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de los anteriores y de hacer reaccionar el hidrógeno APR o hidrógeno suplementario con el polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y/o con el hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ oxigenado. En otra versión, las isoparafinas C_{4+} comprenden isoparafinas C_{4+} internamente generadas, isoparafinas C_{4+} externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

Otro aspecto de la invención es un método para producir una parafina C_{6+} que comprende las etapas o actos de:

(1) proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua seleccionado del grupo que consiste de un polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores con hidrógeno en presencia de un primer catalizador de hidrogenación a una primera temperatura de hidrogenación y a una primera presión de hidrogenación para producir un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$; (2) hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir una corriente APR que comprende hidrógeno, CO, CO₂ y agua; (3) hacer reaccionar catalíticamente una segunda porción del agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua con el hidrógeno APR en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$; (4) hacer reaccionar catalíticamente una porción de los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir un compuesto hidroxilo C_{2+} ; (5) hacer reaccionar catalíticamente una porción del compuesto de hidroxilo C_{2+} en

presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} ; y (6) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con una corriente
5 de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente que comprende parafinas C_{6+} . En una versión, el método comprende además las etapas o actos de proporcionar hidrógeno APR o hidrógeno
10 suplementario que comprende hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de los anteriores y de hacer reaccionar el hidrógeno APR o hidrógeno suplementario con el azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y/o
15 con el hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$ oxigenado. En otra versión, las isoparafinas C_{4+} comprenden isoparafinas C_{4+} generadas in situ, isoparafinas C_{4+} externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

Otro aspecto de la invención es un método para
20 producir una parafina C_{6+} que comprende las etapas o actos de:
(1) hacer reaccionar catalíticamente un hidrógeno, agua y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para
25 producir una corriente de reacción de oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$ y una o más parafinas C_{4+} normales, aromáticos o naftenos; (2) recolectar una porción de las parafinas C_{4+} normales, aromáticos o naftenos y hacer reaccionar catalíticamente una porción de las parafinas C_{4+}
30 normales, aromáticos o naftenos en presencia de un catalizador de isomerización para producir una corriente de

isoparafinas C_{4+} ; (3) hacer reaccionar catalíticamente una porción de los hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$ con hidrógeno en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} ; y (4) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{4+} con las isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} . En una versión, al menos una porción del hidrógeno es un hidrógeno APR producido mediante un método que comprende hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir una corriente APR que comprende hidrógeno APR, CO, CO_2 y agua. En otra versión, el método comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de los mismos, y hacer reaccionar catalíticamente el polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación, con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua. Aún en otra versión, el método comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de los mismos y hacer

reaccionar catalíticamente el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenólisis a una temperatura de hidrogenólisis y a una presión de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua. En otra versión, el método comprende además las etapas o actos de proporcionar isoparafinas C_{4+} suplementarias que comprenden isoparafinas C_{4+} externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar las isoparafinas C_{4+} suplementarias con las olefinas C_{2+} .

Otro aspecto de la invención es un método para producir una parafina C_{6+} que comprende las etapas o actos de:

- (1) hacer reaccionar catalíticamente un hidrógeno, agua y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir una corriente de reacción de oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{2+}O_{1-3}$;
- (2) hacer reaccionar catalíticamente una porción de los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ con hidrógeno en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} y una o más parafinas C_{4+} normales, aromáticos o naftenos;
- (3) recolectar una porción de las parafinas C_{4+} normales, aromáticos o naftenos y hacer reaccionar catalíticamente una porción de las parafinas C_{4+} normales, aromáticos o naftenos en presencia de un catalizador de isomerización para producir una corriente de isoparafinas C_{4+} ; y
- (4) hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con las isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura

de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C₆₊. En una versión, al menos una porción del hidrógeno es un hidrógeno APR producido mediante un método que comprende hacer
5 reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir una corriente APR que comprende hidrógeno APR, CO, CO₂ y agua. En otra versión, el método comprende además
10 la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de los mismos, y hacer reaccionar catalíticamente el polisacárido,
15 disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación, con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir
20 el hidrocarburo oxigenado soluble en agua. Aún en otra versión, el método comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de los mismos y hacer
25 reaccionar catalíticamente el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenólisis a una temperatura de hidrogenólisis y a una presión de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo
30 oxigenado soluble en agua. En otra versión, el método comprende además las etapas o actos de proporcionar

isoparafinas C_{4+} suplementarias que comprenden isoparafinas C_{4+} externas, isoparafinas C_{4+} recicladas o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar las isoparafinas C_{4+} suplementarias con las olefinas C_{2+} .

5 En otro aspecto de la presente invención, el método se lleva a cabo en un sistema de reactor que comprende uno o más recipientes de reactor, en donde el sistema de reactor está adaptado para configurarse como un flujo continuo, por lotes, semi-lotes o una combinación de los mismos. En una
10 modalidad, el sistema de reactor comprende además uno o más de un lecho catalítico fluidizado, un lecho oscilante, un lecho fijo, un lecho móvil, un reactor de contacto de líquido-líquido, o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores, en donde cada lecho está adaptado para
15 alojarse dentro de un recipiente de reactor. En otra modalidad, el método se lleva a cabo en el sistema de reactor de flujo continuo en un equilibrio permanente.

 En otra modalidad, el sistema de reactor comprende además un lecho de reformación adaptado para contener el
20 catalizador APR, un lecho de desoxigenación adaptado para contener el catalizador de desoxigenación, un lecho de deshidratación adaptado para contener el catalizador de deshidratación y un lecho de alquilación adaptado para contener el catalizador de alquilación. En una versión, el
25 lecho de reformación y el lecho de desoxigenación están orientados en una configuración apilada, lado a lado o paralela y los lechos de reformación y desoxigenación están alojados dentro de un único recipiente de reactor. En otra
30 versión, el lecho de reformación está alojado dentro de un recipiente de reactor de reformación y el lecho de desoxigenación está alojado dentro de un recipiente de

reactor de desoxigenación. Aún en otra versión, el lecho de deshidratación está alojado dentro de un recipiente de reactor de deshidratación y/o el lecho de alquilación está alojado dentro de un recipiente de reactor de alquilación.

5 Aún en otra versión, el recipiente único de reactor está adaptado además para alojar el lecho de deshidratación y/o el lecho de alquilación.

En otra modalidad, el lecho de reformación, el lecho de desoxigenación, el lecho de deshidratación y el
10 lecho de alquilación están orientados en una configuración apilada, lado a lado o paralela dentro del recipiente único de reactor. En otra modalidad, el sistema de reactor de flujo continuo está orientado para proporcionar un flujo horizontal, vertical o diagonal. Aún en otra modalidad, el
15 lecho de desoxigenación está alojado dentro de un recipiente de reactor de desoxigenación proporcionando un flujo ascendente y en donde el lecho de deshidratación y el lecho de alquilación están alojados dentro de un recipiente de reactor proporcionando un flujo descendente. Aún en otra
20 modalidad, cada reacción catalítica ocurre en un equilibrio permanente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra las trayectorias de producción asociadas con la presente
25 invención.

La Figura 2 es una ilustración de las vías químicas potenciales que permiten que los carbohidratos, tales como los azúcares, se conviertan a hidrocarburos no oxigenados.

La Figura 3 es una ilustración de varias
30 trayectorias de reacción implicadas en la desoxigenación de sorbitol a oxigenados e hidrógeno APR.

La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad de un sistema de reactor.

La Figura 5 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad de un sistema de reactor.

5 La Figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad de un sistema de reactor.

La Figura 7 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad de un sistema de reactor.

10 La Figura 8 es un diagrama que ilustra la distribución de carbono de olefinas derivadas a través de la práctica de una modalidad de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención se refiere a métodos y sistemas de reactor para producir parafinas provenientes de
15 hidrocarburos oxigenados derivados de biomasa, tales como azúcares, alcoholes de azúcar, derivados de celulosa, derivados de lignocelulosa, derivados de hemicelulosa, sacáridos y lo similar. Las parafinas producidas son útiles en productos de combustible, tales como gasolina sintética,
20 combustible diesel y/o combustibles de reactor.

El proceso general se ilustra en la Figura 1. Una solución de alimentación que contiene un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono se hace reaccionar con hidrógeno sobre un catalizador
25 de desoxigenación para producir oxigenados y, en algunos ejemplos, otros hidrocarburos tales como parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos. Los oxigenados se hacen reaccionar después sobre un catalizador de deshidratación para producir una corriente de reacción que contiene olefinas
30 que tienen 2 o más átomos de carbono (olefinas C_{2+}). Las olefinas C_{2+} de la corriente de reacción se hacen reaccionar

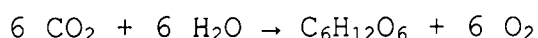
entonces con una corriente de isoparafinas (isoparafinas C_{4+}) en presencia de un catalizador de alquilación para producir parafinas que tienen 6 o más átomos de carbono (parafinas C_{6+}). El hidrógeno puede originarse de cualquier fuente, pero
5 preferentemente se deriva in situ (hidrógeno APR) o en paralelo a partir de biomasa utilizando reformación en fase acuosa. El hidrógeno y los hidrocarburos oxigenados también pueden suplementarse con hidrógeno reciclado e hidrocarburos oxigenados derivados del proceso. Las isoparafinas C_{4+}
10 también pueden originarse de cualquier fuente, pero preferentemente se generan internamente a partir de parafinas C_{4+} normales, aromáticos, o naftenos en la corriente de reacción utilizando un catalizador de isomerización. Las isoparafinas C_{4+} también pueden proporcionarse únicamente de
15 una fuente externa o suplementarse con isoparafinas C_{4+} recicladas y/o isoparafinas C_{4+} externas. El hidrocarburo oxigenado soluble en agua puede ser un monosacárido, disacárido, polisacárido, derivado de celulosa, derivado de hemicelulosa, derivado de lignina, azúcar, alcohol de azúcar
20 u otros alcoholes polihídricos o puede derivarse de la hidrogenación de un monosacárido, disacárido, polisacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano, o de la hidrogenólisis de un azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, monosacárido, disacárido o alcohol polihídrico.

25 Un aspecto único acerca de la presente invención es que las parafinas C_{6+} pueden derivarse de componentes de biomasa utilizando procesos catalíticos en lugar de microorganismos, enzimas, gasificación a alta temperatura o métodos de transesterificación. La presente invención
30 también puede generar hidrógeno in situ para evitar basarse en fuentes externas de hidrógeno tales como el hidrógeno

generado a partir de la reformación del vapor del gas natural, o de la electrolisis o termólisis del agua. La presente invención también genera agua, la cual puede reciclarse y utilizarse en procesos en corriente ascendente o
5 regresarse al ambiente. La presente invención también es capaz de generar gases combustibles no condensables con el propósito de proporcionar una fuente de calor dentro del sistema de reactor o para procesos externos.

Los carbohidratos son los compuestos orgánicos de
10 origen natural más ampliamente distribuidos en la Tierra. Los carbohidratos se producen durante la fotosíntesis, un proceso en el cual la energía que proviene del sol se convierte en energía química combinando el bióxido de carbono con agua para formar carbohidratos y oxígeno:

15 Luz Solar



La energía de la luz solar se almacena a través de este proceso como energía química en forma de carbohidratos en las plantas. Los carbohidratos, especialmente cuando
20 están en forma de azúcar, son compuestos altamente reactivos que se oxidan fácilmente por los organismos vivos para generar energía, bióxido de carbono y agua. Los materiales de plantas almacenan estos carbohidratos ya sea como azúcares, almidones, celulosa polimérica y/o hemi-celulosa.

25 La presencia del oxígeno en la estructura molecular de los carbohidratos contribuye a la reactividad de los azúcares en sistemas biológicos. La tecnología de fermentación de etanol toma ventaja de esta naturaleza altamente reactiva formando etanol a temperaturas ambiente.
30 La fermentación esencialmente des-funcionaliza el azúcar altamente reactivo para generar un hidrocarburo parcialmente

oxidado, el etanol. Sin embargo, el etanol tiene desventajas sustanciales con respecto al valor energético comparado con los combustibles de hidrocarburo.

La Figura 2 muestra las reacciones químicas potenciales que permiten que los carbohidratos, tales como los azúcares, se conviertan en hidrocarburos no oxigenados. Se sabe que los carbohidratos solubles en agua reaccionan con hidrógeno sobre catalizador(es) para generar alcoholes polihídricos, ya sea mediante hidrogenación o hidrogenólisis. Históricamente, el hidrógeno se ha generado externamente, i.e., a partir de gas natural o mediante otros procesos, pero ahora puede generarse in situ o en paralelo de acuerdo con la presente invención a través de la reformación en fase acuosa del alcohol polihídrico.

La reformación en fase acuosa (APR) del alcohol polihídrico procede a través de la formación de un aldehído (mostrada en la Figura 2) en donde el aldehído reacciona sobre un catalizador con agua para formar hidrógeno, bióxido de carbono y alcoholes polihídricos menores. El alcohol polihídrico puede reaccionar además con hidrógeno sobre un catalizador a través de una serie de reacciones de desoxigenación para formar especies hidroxilo, carbonilo o aldehído que pueden experimentar reacciones de deshidratación y de hidrogenación/deshidratación para formar olefinas. Típicamente también se forman parafinas, aromáticos y naftenos como parte de estas reacciones y pueden convertirse a isoparafinas utilizando técnicas estándar de isomerización y utilizarse subsecuentemente en reacciones de alquilación con olefinas para producir parafinas para aplicaciones en combustibles líquidos.

La des-funcionalización comienza haciendo

reaccionar el azúcar con hidrógeno ya sea en una reacción de hidrogenación o en una reacción de hidrogenólisis para convertir la molécula cíclica de azúcar a un alcohol lineal correspondiente - tal como sorbitol - o a alcoholes polihídricos menores, tales como glicerol, propilenglicol, etilenglicol, xilitol, entre otros. El hidrógeno puede provenir de cualquier fuente, pero preferentemente es hidrógeno generado in situ mediante reformación en fase acuosa o el exceso de hidrógeno reciclado proveniente del sistema de reactor.

Durante el proceso de reformación en fase acuosa, el carbohidrato experimenta primero la deshidrogenación para proporcionar intermediarios adsorbidos, previo a la separación de los enlaces de C-C o C-O. La subsecuente separación de los enlaces de C-C conduce a la formación de CO e hidrógeno, reaccionando después el CO con agua para formar CO₂ e hidrógeno mediante la reacción de cambio de agua-gas. Se describen varios métodos y técnicas de APR en las Patentes de E.U. Nos. 6,699,457; 6,964,757 y 6,964,758; y en la Solicitud de Patente de E.U. No. 11,234,727 (todas para Cortright et al., y tituladas "Low Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons" (Producción de hidrógeno a baja temperatura a partir de hidrocarburos oxigenados)); y en la Patente de E.U. No. 6,953,873 (para Cortright et al., y titulada "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons" (Producción de hidrocarburo a baja temperatura a partir de hidrocarburos oxigenados)); y en la Solicitud de Patente internacional copendiente en co-propiedad No. PCT/US2006/048030 (para Cortright et al., y titulada "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds" (Catalizadores y métodos para

reformular compuestos oxigenados)), de las cuales todas se incorporan en la presente mediante la referencia. Los términos "reformación en fase acuosa" y "APR" denotan genéricamente la reformación de hidrocarburos oxigenados y
5 agua para producir hidrógeno y bióxido de carbono, sin importar si las reacciones tienen lugar en la fase gaseosa o en la fase líquida condensada. "Hidrógeno APR" se referirá genéricamente al hidrógeno producido mediante el proceso APR.

El hidrocarburo oxigenado resultante, es decir el
10 sorbitol o glicerol, propilenglicol, etilenglicol, xilitol, etc., se desfuncionalizan adicionalmente a través de reacciones de desoxigenación para formar oxigenados, tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, dioles, trioles, ácidos hidroxí carboxílicos y ácidos carboxílicos, para su
15 uso en reacciones de condensación posteriores, tales como la alquilación. La Figura 3 ilustra varias trayectorias de reacción implicadas en la desoxigenación del sorbitol a oxigenados e hidrógeno APR. En general, sin limitarse a alguna teoría particular, se cree que las reacciones de
20 desoxigenación implican una combinación de diversas trayectorias de reacción diferentes incluyendo, sin limitación, hidrodeshidratación, deshidratación-hidrogenación consecutivas, hidrogenólisis, reacciones de hidrogenación y deshidratación, dando como resultado el retiro del oxígeno
25 proveniente del hidrocarburo oxigenado para lograr una molécula de hidrocarburo que tiene la fórmula general C_2+O_{1-3} y, en algunos ejemplos, moléculas de hidrocarburo tales como parafinas, aromáticos o naftenos.

Los hidrocarburos C_2+O_{1-3} (oxigenados) se convierten
30 entonces en olefinas a través de las reacciones de deshidratación y/o reacciones sucesivas de hidrogenación-

deshidratación. En los casos de deshidratación, los alcoholes encontrados en los hidrocarburos C_2+O_{1-3} se hacen reaccionar a olefinas mediante el retiro del grupo $-OH$ a través de la interacción entre el grupo hidroxilo y los
5 sitios ácidos en el catalizador de deshidratación. Si se encuentran presentes cetonas, ácidos y aldehídos, éstos también pueden desfuncionalizarse reduciendo primero el compuesto carbonilo en la cetona, ácido o aldehído a un alcohol primario o secundario mediante una reacción de
10 hidrogenación que implica la introducción de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, seguida por una reacción de deshidratación subsecuente como se describió anteriormente para proporcionar olefinas.

Las parafinas se obtienen mediante la alquilación
15 de isoparafinas con olefinas en presencia de un fuerte catalizador ácido. En general, el proceso de alquilación convierte las moléculas pequeñas de olefina e isoparafina en compuestos de parafina mayores con un alto número de octano. Las reacciones reales que tienen lugar en el proceso de
20 alquilación son complejas y generalmente se cree que incluyen una etapa de iniciación y una etapa de propagación. Considerando la reacción de alquilación de butileno con isobutano utilizando un catalizador de ácido fluorhídrico, se cree que la etapa de iniciación genera un catión de butilo
25 terciario que subsecuentemente lleva a cabo la reacción de alquilación. La reacción de propagación implica el catión de butilo terciario haciendo reacción con una olefina para formar un ion de carbenio mayor, el cual después abstrae un hidruro de una molécula de isobutano. La abstracción del
30 hidruro genera la parafina ramificada deseada más un nuevo catión de butilo terciario para llevar a cabo la cadena de

reacción.

Hidrocarburos Oxigenados

Una característica de la presente invención es la capacidad para convertir hidrocarburos oxigenados solubles en
5 agua altamente funcionalizados en oxigenados desfuncionalizados capaces de una reacción adicional a productos más utilizables, tales como las parafinas C_{6+} de la presente invención. Los hidrocarburos oxigenados pueden originarse a partir de cualquier fuente pero,
10 preferentemente, se derivan de biomasa. Como se utiliza en la presente, el término "biomasa" se refiere, sin limitación, a materiales orgánicos producidos por plantas (tales como las hojas, las raíces, las semillas y los tallos) y desechos metabólicos microbianos y animales. Las fuentes comunes de
15 biomasa incluyen: (1) desechos agrícolas, tales como tallos de maíz, paja, vainas de semillas, restos de caña de azúcar, bagazo, cáscaras de nuez y estiércol de ganado, aves de corral y cerdos; (2) materiales de madera tales como madera o corteza, aserrín, astillas de vigas de construcción y
20 recortes de trituración; (3) desechos municipales, tales como papel de desecho y recortes de cercas; y (4) cosechas energéticas, tales como álamos, sauces, pastos forrajeros, alfalfa, hierbas de forraje, maíz, soja y lo similar. El término se refiere también a los bloques de construcción
25 primarios de los anteriores, es decir, sacáridos, lignina, celulósicos, hemicelulosa y almidones, entre otros.

Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene 2 o más átomos de carbono y de 1 a 3 átomos de oxígeno (referidos en
30 la presente como hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$). Preferentemente, el hidrocarburo oxigenado tiene de 2 a 12 átomos de carbono

(hidrocarburo $C_{1-12}O_{1-11}$) y más preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono (hidrocarburo $C_{1-6}O_{1-6}$). El hidrocarburo oxigenado también puede tener una proporción de oxígeno a carbono que varía de 0.5:1 a 1.5:1, incluyendo proporciones de 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0 y otras proporciones entre estas. En un ejemplo, el hidrocarburo oxigenado tiene una proporción de oxígeno a carbono de 1:1. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos oxigenados solubles en agua preferidos incluyen monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, azúcar, alcoholes de azúcar, alditioles, etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetoetrosas, cetopentosas, cetohehexosas, alditioles, hemicelulosas, derivados celulósicos, derivados lignocelulósicos, almidones, polioles y lo similar. Preferentemente, el hidrocarburo oxigenado incluye azúcar, alcoholes de azúcar, sacáridos, y otros alcoholes polihídricos. Más preferentemente, el hidrocarburo oxigenado es un azúcar, tal como glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como arabitol, eritritol, glicerol, isomalta, lactitol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol, ribitol o glicol.

Los hidrocarburos oxigenados también pueden incluir aquellos compuestos derivados por la hidrogenación o hidrogenólisis de cualquiera de los anteriores. En ciertas modalidades, puede ser preferible convertir el hidrocarburo oxigenado inicial a otra forma de hidrocarburo oxigenado que pueda convertirse más fácilmente en los oxigenados deseados (e.g., alcoholes primarios, secundarios, terciarios o

polihídricos). Por ejemplo, algunos azúcares pueden no convertirse tan eficientemente a oxigenados en comparación con sus derivados de alcohol de azúcar correspondientes. En consecuencia, puede ser deseable convertir el material inicial, tal como un monosacárido, disacárido, polisacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona o furano, en su derivado de alcohol correspondiente, tal como mediante hidrogenación, o a moléculas de alcohol menores tal como mediante hidrogenólisis.

Se conocen diversos procesos para hidrogenar azúcares, furfurales, ácidos carboxílicos, cetonas y furanos a su forma de alcohol correspondiente, incluyendo los descritos por: B.S. Kwak et al., (WO 2006/093364 A1 y WO 2005/021475 A1), que implican la preparación de alditioles de azúcar a partir de monosacáridos mediante hidrogenación sobre un catalizador de rutenio, y Elliot et al., (Patentes de E.U. Nos. 6,253,797 y 6,570,043), que describe el uso de un catalizador de rutenio libre de níquel y renio en un soporte de más del 75% de rutilo titanio para convertir azúcares a alcoholes de azúcar, todas incorporadas en la presente mediante la referencia. Otros catalizadores de rutenio adecuados se describen por Amdt et al., en la solicitud publicada de patente de E.U. 2006/0009661 (presentada en Diciembre 3 de 2003) y Arena en las Patentes de E.U. Nos. 4,380,679 (presentada en Abril 12 de 1982), 4,380,680 (presentada en Mayo 21 de 1982), 4,503,274 (presentada en Agosto 8 de 1983), 4,382,150 (presentada en Enero 19 de 1982) y 4,487,980 (presentada en Abril 29 de 1983), todas incorporadas en la presente mediante la 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 tales como W, Mo, Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, B, P, Bi y aleaciones o combinaciones de los mismos. El catalizador de hidrogenación también puede incluir cualquiera de los soportes descritos
5 adicionalmente más adelante y dependiendo de la funcionalidad deseada del catalizador. Otros materiales de hidrogenación efectivos incluyen ya sea níquel soportado o rutenio modificado con renio. En general, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de hidrogenación
10 de entre aproximadamente 80°C y 250°C y a presiones de hidrogenación en el rango de aproximadamente 100 psig a 2000 psig. El hidrógeno utilizado en la reacción puede incluir hidrógeno APR generado in situ, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de los mismos.

15 El catalizador de hidrogenación también puede incluir un catalizador de metal soportado del Grupo VIII y un material de esponja metálico, tal como un catalizador de níquel de esponja. Los catalizadores de níquel de esponja activados (e.g., níquel Raney) son una muy conocida clase de
20 materiales efectivos para diversas reacciones de hidrogenación. Otro tipo de catalizador de níquel de esponja es el catalizador tipo A7063 disponible de Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn. El catalizador tipo A7063 es un catalizador promovido por molibdeno, que contiene
25 típicamente aproximadamente 1.5% de molibdeno y 85% de níquel. El uso del catalizador de níquel de esponja con una alimentación que comprende xilosa y dextrosa se describe por M.L. Cunningham et al., en la U.S. 6,498,248, presentada en Septiembre 9 de 1999, incorporada en la presente mediante la
30 referencia. El uso de un catalizador de níquel Raney con almidón de maíz hidrolizado también se describe en la U.S.

4,694,113 presentada en Junio 4 de 1986 e incorporada en la presente mediante la referencia.

La preparación de catalizadores de hidrogenación de níquel Raney adecuados se describe por A. Yoshino et al., en la solicitud de patente de E.U. publicada 2004/0143024, presentada en Noviembre 7 de 2003 incorporada en la presente mediante la referencia. El catalizador de níquel Raney puede prepararse tratando una aleación de cantidades por peso aproximadamente iguales de níquel y aluminio con una solución alcalina acuosa, e.g., conteniendo aproximadamente 25% por peso de hidróxido de sodio. El aluminio se disuelve selectivamente por la solución alcalina acuosa dejando partículas que tienen una construcción esponjosa y compuestas principalmente de níquel con una cantidad menor de aluminio. Los metales promotores tales como molibdeno o cromo también pueden incluirse en la aleación inicial en una cantidad tal que aproximadamente de 1 a 2% por peso permanezca en el catalizador de níquel de esponja.

En otra modalidad, el catalizador de hidrogenación se prepara impregnando un material de soporte adecuado con una solución de nitrosilnitrato de rutenio (III), nitrosilnitrato de rutenio (III) o cloruro de rutenio (III) en agua para formar un sólido que después se seca durante 13 horas a 120°C en un horno de esfera giratoria (el contenido de agua residual es menor que 1% por peso). El sólido se reduce entonces a presión atmosférica en una corriente de hidrógeno a 300°C (sin calcinarse) o a 400°C (calcinada) en el horno de esfera giratoria durante 4 horas. Después de enfriarse y hacerse inerte con nitrógeno, el catalizador puede pasivarse entonces pasándose sobre 5% por volumen de oxígeno en nitrógeno durante un período de 120 minutos.

Aún en otra modalidad, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo utilizando un catalizador que comprende un catalizador de níquel-renio o un catalizador de níquel modificado con tungsteno. Un ejemplo de un catalizador de hidrogenación adecuado es la composición de catalizador de níquel-renio soportado en carbono descrita por Werpy et al., en la U.S. 7,038,094, presentada en Septiembre 30 de 2003 e incorporada en la presente mediante la referencia.

En otras modalidades, también puede ser deseable convertir el hidrocarburo oxigenado inicial, tal como un azúcar, alcohol de azúcar u otro alcohol polihídrico, a una molécula menor que pueda convertirse más fácilmente a los oxigenados deseados, tal como mediante hidrogenólisis. Tales moléculas menores pueden incluir alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos que tienen menos átomos de carbono que el hidrocarburo oxigenado de origen. Se conocen varios procesos para tales reacciones de hidrogenólisis, incluyendo los descritos por Werpy et al., en las Patentes de E.U. Nos. 6,479,713 (presentada en Octubre 23 de 2001), 6,677,385 (presentada en Agosto 6, de 2002), 6,6841,085 (presentada en Octubre 23 de 2001) y 7,083,094 (presentada en Septiembre 30 de 2003) todas incorporadas en la presente mediante la referencia y que describen la hidrogenólisis de azúcares y alcoholes de azúcar de 5 y 6 carbonos a propilenglicol, etilenglicol y glicerol utilizando un catalizador multi-metálico que contiene renio. Otros sistemas incluyen aquellos descritos por Arena en la Patente de E.U. No. 4,401,823 (presentada en Mayo 18 de 1981) dirigidos al uso de un catalizador de piropolímero carbonáceo que contiene metales de transición (tales como cromo, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, cobre, cadmio) o

metales del Grupo VIII (tales como hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio) para producir alcoholes, ácidos, cetonas y éteres a partir de compuestos polihidroxilados, tales como azúcares y alcoholes de azúcar y la Patente de E.U. No. 4,496,780 (presentada en Junio 22 de 1983) dirigida al uso de un sistema de catalizador que tiene un metal noble del Grupo VIII sobre un soporte sólido con un óxido de metal alcalino térreo para producir glicerol, etilenglicol y 1,2-propanodiol a partir de carbohidratos, cada una incorporada en la presente mediante la referencia. Otro sistema incluye el descrito por Dubeck et al., en la Patente de E.U. No. 4,476,331 (presentada en Septiembre 6 de 1983) dirigida al uso de un catalizador de rutenio modificado con sulfuro para producir etilenglicol y propilenglicol a partir de alcoholes polihídricos más grandes, tales como sorbitol, también incorporada en la presente mediante la referencia. Otros sistemas incluyen los descritos por Saxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni,MoandCu)/Tierra de diatomeas-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis" (Efecto de los constituyentes del catalizador en la hidrogenólisis de sacarosa (Ni, Mo y Cu)/catalizada por tierra de diatomeas) Ind. Eng. Chem. Res., 44, 1466-1473 (2005), que describe el uso de Ni, W y Cu en un soporte de tierra de diatomeas, incorporada en la presente mediante la 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 solos o con promotores tales como Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, B, O y aleaciones o combinaciones de los mismos. Otros materiales de catalizador de hidrogenólisis efectivos pueden

incluir los metales anteriores combinados con un óxido de metal alcalino térreo o adherirse a un soporte catalíticamente activo, tal como tierra de diatomeas, o cualquiera de los soportes descritos adicionalmente más
5 adelante.

Las condiciones del proceso para llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis variará dependiendo del tipo de alimentación y los productos deseados. En general, la reacción de hidrogenólisis se conduce a temperaturas de al
10 menos 110°C o de entre 110°C y 300°C, o de entre 170°C y 240°C. La reacción también debe conducirse bajo condiciones básicas, preferentemente a un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 13, o a un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 12. La reacción también debe conducirse a
15 presiones de entre aproximadamente 10 psig y 2400 psig, o entre aproximadamente 250 psig y 2000 psig, o entre aproximadamente 700 psig y 1600 psig. El hidrógeno utilizado en la reacción puede incluir hidrógeno APR, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de los mismos.

20 Oxigenados

Como se utiliza en la presente, "oxigenados" se refiere a compuestos de hidrocarburo que tienen 2 o más átomos de carbono y entre 1 y 3 átomos de oxígeno (referidos en la presente como hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$), tales como
25 alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos carboxílicos, dioles y trioles. Preferentemente, los oxigenados tienen de 2 a 6 átomos de carbono o de 3 a 5 átomos de carbono. Los alcoholes pueden incluir, sin limitación, alcoholes C_{2+} primarios, secundarios,
30 lineales, ramificados o cíclicos, tales como etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol

isobutílico, butanol, pentanol, ciclopentanol, hexanol, ciclohexanol, 2-metil-ciclopentanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, e isómeros de los mismos. Las cetonas pueden incluir, sin limitación, 5 hidroxicetonas, cetonas cíclicas, dicetonas, acetona, propanona, 2-oxopropanal, butanona, butano-2,3-diona, 3-hidroxibutan-2-ona, pentanona, ciclopentanona, pentano-2,3-diona, pentano-2,4-diona, hexanona, ciclohexanona, 2-metil-ciclopentanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, 10 undecanona, dodecanona, metilglioxal, butanodiona, pentanodiona, dicetohexano e isómeros de las mismas. Los aldehídos pueden incluir, sin limitación, hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, undecanal, 15 dodecanal e isómeros de los mismos. Los ácidos carboxílicos pueden incluir, sin limitación, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácidos heptanoico, isómeros y derivados de los mismos incluyendo derivados hidroxilados, tales como ácido 2- 20 hidroxibutanoico y ácido láctico. Los dioles pueden incluir, sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, dodecanodiol e isómeros de los mismos. Los 25 trioles pueden incluir, sin limitación, glicerol, 1,1,1-tris(hidroximetil)etano(trimetiloletano), trimetilolpropano, hexanotriol, e isómeros de los mismos. Los furanos y furfurales incluyen, sin limitación, furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furan metanol, 2-metil- 30 tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-metilfurano, 2-etil-tetrahidrofurano, 2-etilfurano,

hidroximetilfurfural, 3-hidroxitetrahidrofurano, tetrahydro-3-furanol, 2,5-dimetilfurano, 5-hidroximetil-2(5H)-furanona, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, ácido tetrahydro-2-furoico, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, 5 hidroximetiltetrahidrofurfural, alcohol tetrahydrofurfurílico, 1-(2-furil)etanol e isómeros de los mismos.

Los oxigenados se preparan haciendo reaccionar una solución acuosa de alimentación que contiene agua y los 10 hidrocarburos oxigenados solubles en agua con hidrógeno sobre un catalizador de desoxigenación. Preferentemente, el hidrógeno se genera in situ utilizando reformación en fase acuosa (hidrógeno generado in situ o hidrógeno APR), o una combinación de hidrógeno APR, hidrógeno externo o hidrógeno 15 reciclado o solo simplemente hidrógeno externo o hidrógeno reciclado. El término "hidrógeno externo" se refiere al hidrógeno que no se origina de la solución de alimentación, sino que se agrega al sistema de reactor desde una fuente externa. El término "hidrógeno reciclado" se refiere al 20 hidrógeno no consumido que se origina de la solución de alimentación y que se recolecta y después se recicla de nuevo hacia el sistema de reactor para su uso posterior. El hidrógeno externo y el hidrógeno reciclado también pueden referirse colectivamente o individualmente como "hidrógeno 25 suplementario". En general el hidrógeno suplementario puede agregarse con el propósito de suplementar el hidrógeno APR o para sustituir la inclusión de una etapa de producción de hidrógeno APR, o para incrementar la presión de reacción dentro del sistema o para incrementar la proporción molar de 30 hidrógeno a carbono y/u oxígeno a fin de mejorar el rendimiento de producción de ciertos tipos de productos de

reacción, tales como cetonas y alcoholes.

En procesos que utilizan hidrógeno APR, los oxigenados se preparan haciendo reaccionar catalíticamente una porción de la solución acuosa de alimentación que
5 contiene agua y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir el hidrógeno APR y haciendo reaccionar catalíticamente el hidrógeno APR (y el hidrógeno reciclado y/o el hidrógeno
10 externo) con una porción de la solución de alimentación en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir los oxigenados deseados. En sistemas que utilizan hidrógeno reciclado o hidrógeno externo
15 como fuente de hidrógeno, los oxigenados se preparan simplemente haciendo reaccionar catalíticamente el hidrógeno reciclado y/o el hidrógeno externo con la solución de alimentación en presencia del catalizador de desoxigenación a las temperaturas y presiones de desoxigenación. En cada uno
20 de los anteriores, los oxigenados pueden incluir también oxigenados reciclados (hidrocarburos $C_{1+O_{1-3}}$ reciclados). A menos que se indique de otra manera, todo lo tratado acerca de catalizadores APR y catalizadores de desoxigenación son ejemplos no limitantes de materiales catalíticos adecuados.

25 El catalizador de desoxigenación es preferentemente un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre el hidrógeno y el hidrocarburo oxigenado para remover uno o más de los átomos de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para producir
30 alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxí carboxílicos, dioles y trioles. En general,

los materiales se adherirán a un soporte y pueden incluir, sin limitación, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, aleaciones y combinaciones de los mismos. El catalizador de desoxigenación puede incluir estos elementos
5 solos o en combinación con uno o más Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl y combinaciones de los mismos. En otra modalidad, el catalizador de desoxigenación incluye Pt, Ru, Cu, Re, Co, Fe, Ni, W, o Mo. Aún en otra modalidad, el catalizador de
10 desoxigenación incluye Re o Ru y al menos un metal de transición seleccionado de Ir, Ni, Pd, P, Rh y Ru. En otra modalidad, el catalizador incluye Re y al menos Cu o un metal de transición del Grupo VIIIB. El soporte puede ser cualquiera de los soportes descritos adicionalmente más
15 adelante, incluyendo nitruro, carbono, sílice, alúmina, circonia, titania, vanadia, ceria, óxido de zinc, cromo, nitruro de boro, heteropoliácidos, tierra de diatomeas, hidroxilapatita y mezclas de los mismos. El catalizador de desoxigenación también puede ser atómicamente idéntico al
20 catalizador APR o al catalizador de alquilación.

El catalizador de desoxigenación también puede ser un catalizador bifuncional. Por ejemplo, los soportes
ácidos (e.g., soportes que tienen bajos puntos isoeléctricos) son capaces de catalizar reacciones de
25 deshidratación de compuestos oxigenados, seguidas por las reacciones de hidrogenación en sitios de catalizador metálico en presencia de hidrógeno, conduciendo de nuevo a átomos de carbono que no están enlazados a átomos de oxígeno. La trayectoria bifuncional de deshidratación/hidrogenación
30 consume hidrógeno y conduce a la subsecuente formación de varios polioles, dioles, cetonas, aldehídos, alcoholes y

éteres cíclicos, tales como furanos y piranos. Ejemplos de catalizadores incluyen soportes de circonita tungsténica, circonita de titanio, circonita sulfatada, alúmina ácida, sílice-alúmina, zeolitas y heteropoliaácidos. Los heteropoliaácidos son una clase de ácidos en fase sólida ejemplificados por especies tales como $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_6P_2W_{18}O_{62}$. Los heteropoliaácidos son ácidos en fase sólida que tienen una estructura local bien definida, de las cuales la más común es la estructura Keggin a base de tungsteno.

La carga del primer elemento (i.e., Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, aleaciones y combinaciones de los mismos) está en el rango de 0.25% por peso a 25% por peso sobre carbono, con incrementos de porcentajes por peso de 0.10% y 0.05% entre las mismas tales como de 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. La proporción atómica preferida del segundo elemento (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 y combinaciones de los mismos) está en el rango de 0.25 a 1, a 10 a 1, incluyendo cualquier proporción entre las mismas tal como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y de 7.50 a 1. Si el catalizador está adherido a un soporte, la combinación del catalizador y el soporte es de 0.25% por peso a 10% por peso del elemento primario.

Para producir oxigenados, el hidrocarburo oxigenado soluble en agua se combina con agua para proporcionar una solución acuosa de alimentación que tiene una concentración efectiva para ocasionar la formación de los productos de reacción deseados. La proporción de agua a carbono en una base molecular es preferentemente de aproximadamente 0.5:1 a

aproximadamente 100:1, incluyendo proporciones tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, 25:1, 50:1, 75:1, 100:1 y cualquier proporción entre las mismas. La solución de alimentación también puede

5 caracterizarse como una solución que tiene al menos 1.0 por ciento por peso (% por peso) de la solución total como un hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede incluir uno o más hidrocarburos oxigenados, siendo la concentración total de los hidrocarburos oxigenados en la

10 solución de al menos aproximadamente 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o mayor por peso, incluyendo cualquier porcentaje entre ellos, y dependiendo de los hidrocarburos oxigenados utilizados. En una modalidad, la solución de alimentación incluye al menos aproximadamente

15 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, o 60% de un azúcar, tal como glucosa, fructosa, sacarosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como sorbitol, manitol, glicerol o xilitol, por peso. Las proporciones y porcentajes de agua a carbono fuera de los rangos anteriormente definidos también están incluidos.

20 Preferentemente, el balance de la solución de alimentación es el agua. En algunas modalidades, la solución de alimentación consiste esencialmente de agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y, originalmente, uno o más de los modificadores de alimentación descritos en la presente, tales como álcali o

25 hidróxidos de álcali o sales o ácidos alcalino térreo. La solución de alimentación también puede incluir hidrocarburos oxigenados reciclados, reciclados del sistema de reactor. La solución de alimentación también puede contener cantidades imperceptibles de hidrógeno, preferentemente menores que

30 aproximadamente 1.5 moles de hidrógeno por mol de alimentación. En las modalidades preferidas, el hidrógeno no

se agrega a la solución de alimentación.

La solución de alimentación se hace reaccionar con hidrógeno en presencia del catalizador de desoxigenación en condiciones de temperatura y presión de desoxigenación, y a una velocidad espacial por hora en peso efectiva para producir los oxigenados deseados. Los oxigenados específicos producidos dependerán de diversos factores, incluyendo la solución de alimentación, 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 alimentación ya que esto afecta la velocidad espacial (la masa/volumen del reactivo por unidad de catalizador por unidad de tiempo), la velocidad espacial por hora en gas (GHSV) y la velocidad espacial por hora en peso (WHSV). Por ejemplo, un incremento en la tasa de flujo y en consecuencia una reducción de la exposición de la alimentación a los catalizadores al paso del tiempo, limitará la cantidad de las reacciones que pueden presentarse, ocasionando así una producción incrementada para dioles y trioles de mayor nivel con una reducción en la producción de cetona y alcohol.

La temperatura y la presión de desoxigenación se seleccionan preferentemente para mantener al menos una porción de la alimentación en la fase líquida en la entrada del reactor. Sin embargo, se reconoce que las condiciones de temperatura y presión también pueden seleccionarse para producir más favorablemente los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción debe conducirse en condiciones de proceso en las que la termodinámica de la reacción propuesta sea favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la alimentación

en la fase líquida variará probablemente con la temperatura de reacción. A medida que se incrementan las temperaturas, se requerirán generalmente presiones más altas para mantener la alimentación en la fase líquida, si se desea. Las presiones por arriba de las requeridas para mantener la alimentación en la fase líquida (i.e., fase de vapor) también son condiciones de operación adecuadas.

En reacciones en fase líquida condensada, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida condensada en la entrada del reactor. Para reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 80°C a 300°C y la presión de reacción de aproximadamente 72 psig a 1300 psig. En una modalidad, la temperatura de reacción es de entre aproximadamente 120°C y 300°C o de entre aproximadamente 200°C y 280°C o de entre aproximadamente 220°C y 260°C y la presión de reacción está preferentemente entre aproximadamente 72 y 1200 psig o entre aproximadamente 145 y 1200 psig o entre aproximadamente 200 y 725 psig o entre aproximadamente 365 y 700 psig o entre aproximadamente 600 y 650 psig.

Para reacciones en fase de vapor, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura en donde la presión de vapor del hidrocarburo oxigenado sea de al menos aproximadamente 0.1 atmósferas (y preferentemente mucho más alta) y la termodinámica de la reacción sea favorable. Esta temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico utilizado, pero está generalmente en el rango de desde aproximadamente 100°C hasta 600°C para reacciones en fase de vapor. Preferentemente, la temperatura de reacción está entre aproximadamente 120°C y

aproximadamente 300°C o entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 280°C o entre aproximadamente 220°C y aproximadamente 260°C.

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

Un método en fase líquida condensada también puede llevarse a cabo utilizando un modificador que incremente la actividad y/o la estabilidad del sistema de catalizador. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se hagan
15 reaccionar a un pH adecuado de desde aproximadamente 1.0 a aproximadamente 10.0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0.1 y 0.05 entre los mismos y, más preferentemente, a un pH de desde aproximadamente 4.0 a aproximadamente 10.0. Generalmente, el modificador se agrega a la solución de
20 alimentación en una cantidad que varía de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% por peso en comparación con el peso total del sistema de catalizador utilizado, aunque se incluyen en la presente invención cantidades fuera de este rango.

25 En general, la reacción debe conducirse bajo condiciones en las cuales el tiempo de residencia de la solución de alimentación sobre el catalizador sea apropiado para generar los productos deseados. Por ejemplo, el WHSV para la reacción puede ser de al menos aproximadamente 0.1
30 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador por hora y, más preferentemente el WHSV es de aproximadamente

0.1 a 40.0 g/g hora, incluyendo 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, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.2, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 5 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 hora.

El hidrógeno utilizado en la reacción de desoxigenación es preferentemente hidrógeno APR generado in situ, pero también puede ser hidrógeno externo o reciclado. 10 Cuando está presente, la cantidad de hidrógeno externo se proporciona preferentemente de manera escasa. De mayor preferencia, la cantidad de hidrógeno externo se proporciona en cantidades que proporcionan menos de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en todos los hidrocarburos oxigenados en 15 la corriente de alimentación antes del contacto con el catalizador de desoxigenación. Por ejemplo, la proporción molar entre el hidrógeno externo y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua totales en la solución de alimentación se selecciona preferentemente para proporcionar 20 no más de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado. La proporción molar de los hidrocarburos oxigenados en la alimentación al hidrógeno externo introducido en la alimentación también es preferentemente de no más de 1:1 o, más preferentemente, de 25 hasta 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 o mayor (incluyendo 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 y 19:1). La cantidad (moles) del hidrógeno externo introducido a la alimentación está entre 0 a 100%, 0 a 95%, 0 a 90%, 0 a 85%, 0 a 80%, 0 a 75%, 0 a 70%, 0 a 65%, 0 a 60%, 30 0 a 55%, 0 a 50%, 0 a 45%, 0 a 40%, 0 a 35%, 0 a 30%, 0 a 25%, 0 a 20%, 0 a 15%, 0 a 10%, 0 a 5%, 0 a 2% o 0 a 1% del

número total de moles del(los) hidrocarburo(s) oxigenado(s) en la alimentación, incluyendo todos los intervalos entre los mismos. Cuando la solución de alimentación, o cualquier porción de la misma, se hace reaccionar con hidrógeno APR e
5 hidrógeno externo, la proporción molar de hidrógeno APR a hidrógeno externo es de al menos 1:20, 1:15, 1:10, 1:5, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1 y proporciones entre las mismas (incluyendo 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
10 viceversa). Preferentemente, el hidrocarburo oxigenado se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de una cantidad insignificamente efectiva de hidrógeno externo.

La cantidad de hidrógeno externo (o hidrógeno suplementario) agregada puede calcularse considerando la
15 concentración de los hidrocarburos oxigenados en la solución de alimentación. Preferentemente la cantidad de hidrógeno suplementario agregada debe proporcionar una proporción molar de átomos de oxígeno en los hidrocarburos oxigenados a moles de átomos de hidrógeno (i.e., 2 átomos de oxígeno por
20 molécula de gas hidrógeno) menor que o igual a 1.0. Por ejemplo, cuando la alimentación es una solución acuosa que consiste de glicerol (3 átomos de oxígeno), la cantidad de hidrógeno suplementario agregada a la alimentación es preferentemente de no más que aproximadamente 1.5 moles de H_2
25 por mol de glicerol ($C_3H_8O_3$) y preferentemente de no más que aproximadamente 1.25, 1.0, 0.75, 0.50 o 0.25. En general, la cantidad de hidrógeno suplementario agregada es menor que 0.75 veces y más preferentemente de no más que 0.67, 0.50, 0.33, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01 veces la
30 cantidad del hidrógeno total (hidrógeno APR e hidrógeno suplementario) que proporcionaría una proporción atómica de

1:1 de átomos de oxígeno a hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno APR dentro de un reactor puede identificarse o detectarse mediante cualquier método adecuado. El hidrógeno APR puede determinarse en base a la
5 composición de la corriente de producto como una función de la composición de la corriente de alimentación, la(s) composición(es) de catalizador y las condiciones de reacción, independiente del mecanismo de reacción real que se presenta dentro de la corriente de alimentación. La cantidad de
10 hidrógeno APR puede calcularse en base al catalizador, las condiciones de reacción (e.g., tasa de flujo, temperatura, presión, etc.) y el contenido de la alimentación y los productos de reacción. Por ejemplo, la alimentación puede ponerse en contacto con el catalizador APR (e.g., platino)
15 para generar hidrógeno APR in situ y una primera corriente de producto de reacción en ausencia de un catalizador de desoxigenación. La alimentación también puede ponerse en contacto tanto con el catalizador APR como con el catalizador de desoxigenación para producir una segunda corriente de
20 producto de reacción. Al comparar la composición de la primera corriente de producto de reacción y la segunda corriente de producto de reacción en condiciones de reacción comparables, puede identificarse la presencia de hidrógeno APR y calcular la cantidad de hidrógeno APR producida. Por
25 ejemplo, un incremento en la cantidad de los compuestos oxigenados con mayores grados de hidrogenación en el producto de reacción comparada con los componentes de alimentación puede indicar la presencia de hidrógeno APR.

Producción de Hidrógeno in situ

30 Una ventaja de la presente invención es que ésta permite la producción y el uso de hidrógeno APR generado in

situ. El hidrógeno APR se produce a partir de la alimentación bajo condiciones de reformación en fase acuosa utilizando un catalizador de reformación en fase acuosa (catalizador APR). El catalizador APR es preferentemente un catalizador heterogéneo capaz de catalizar la reacción del agua y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua para formar hidrógeno bajo las condiciones descritas más adelante. En una modalidad, 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 material adicional de metales del Grupo VIIIB, del Grupo VIIB, del Grupo VIB, del Grupo VB, del Grupo IVB, del Grupo IIB, del Grupo IB, del Grupo IVA o del Grupo VA, tales como Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, aleaciones y combinaciones de los mismos. El metal preferido del Grupo VIIB incluye Re, Mn o combinaciones de los mismos. El metal preferido del Grupo VIB incluye Cr, Mo, W, o una combinación de los mismos. Los metales preferidos del Grupo VIIIB incluye Pt, Rh, Ru, Pd, Ni o combinaciones de los mismos. Los soportes pueden incluir cualquiera de los soportes de catalizador descritos más adelante, dependiendo de la actividad deseada del sistema de catalizador.

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

Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones y combinaciones de los mismos. El catalizador APR también puede incluir Ni aliado o mezclado con Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones y combinaciones de los mismos.

5 La carga preferida del metal primario del Grupo VIIIB está en el rango de 0.25% por peso a 25% por peso sobre carbono, con porcentajes por peso de 0.10% e incrementos de 0.05% entre los mismos, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. La
10 proporción atómica preferida del segundo material está en el rango de 0.25 a 1, a 10 a 1, incluyendo las proporciones entre las mismas, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y 7.50 a 1.

 Una composición de catalizador preferida se logra
15 además mediante la adición de óxidos del Grupo IIIB y óxidos de tierra enrarecida asociados. En tal caso, los componentes preferidos serían los óxidos ya sea de lantano o cerio. La proporción atómica preferida de los compuestos del Grupo IIIB al metal primario del Grupo VIIIB está en el rango de 0.25 a
20 1, a 10 a 1, incluyendo las proporciones entre las mismas, tales como 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. La proporción atómica preferida de Pt a Re está en el rango de 0.25 a 1, a 10 a 1,
25 incluyendo las proporciones entre las mismas, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y 7.00 a 1. La carga preferida del Pt está en el rango de 0.25% por peso a 5.0% por peso, con porcentajes por peso de 0.10% y 0.05% entre los mismos, tales como .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, y
30 4.0%.

 Preferentemente, el catalizador APR y el

catalizador de desoxigenación son de la misma formulación atómica. Los catalizadores también pueden ser de diferentes formulaciones. En tal caso, la proporción atómica preferida del catalizador APR al catalizador de desoxigenación está en el rango de 5:1 a 1:5, tal como, sin limitación, 4.5:1, 4.0:1, 3.5:1, 3.0:1, 2.5:1, 2.0:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:4.0, 1:4.5 y cualquier cantidad entre las mismas.

Similar a las reacciones de desoxigenación, las condiciones de temperatura y presión se seleccionan preferentemente para mantener al menos una porción de la alimentación en la fase líquida en la entrada del reactor. Las condiciones de temperatura y presión de reformación también pueden seleccionarse para producir más favorablemente los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción APR debe conducirse a una temperatura en donde la termodinámica sea favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la alimentación en la fase líquida variará probablemente con la temperatura de reacción. A medida que se incrementan las temperaturas, se requerirán generalmente presiones más altas para mantener la alimentación en la fase líquida. Cualquier presión por arriba de la requerida para mantener la alimentación en la fase líquida (i.e., fase de vapor) también es una presión de operación adecuada. Para reacciones en fase de vapor, la reacción debe conducirse a una temperatura de reformación en donde la presión de vapor del compuesto de hidrocarburo oxigenado sea de al menos aproximadamente 0.1 atmósferas (y preferentemente mucho más alta) y la termodinámica de la reacción sea favorable. La temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico utilizado,

pero está generalmente en el rango de desde aproximadamente 100°C hasta 450°C o de aproximadamente 100°C a 300°C para reacciones que tienen lugar en la fase de vapor. Para reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 80°C a 400°C y la presión de reacción de aproximadamente 72 psig a 1300 psig.

En una modalidad, la temperatura de reacción está entre aproximadamente 100°C y 400°C o entre aproximadamente 120°C y 300°C, o entre aproximadamente 200°C y 280°C o entre aproximadamente 150°C y 270°C. La presión de reacción está preferentemente entre aproximadamente 72 y 1300 psig, o entre aproximadamente 72 y 1200 psig o entre aproximadamente 145 y 1200 psig o entre aproximadamente 200 y 725 psig o entre aproximadamente 365 y 700 psig o entre aproximadamente 600 y 650 psig.

Un método en fase líquida condensada también puede llevarse a cabo utilizando un modificador que incremente la actividad y/o la estabilidad del sistema de catalizador APR. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se hagan reaccionar a un pH adecuado de desde aproximadamente 1.0 a 10.0, o a un pH de desde aproximadamente 4.0 a 10.0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0.1 y 0.05 entre los mismos. Generalmente, el modificador se agrega a la solución de alimentación en una cantidad que varía de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% por peso en comparación con el peso total del sistema de catalizador utilizado, aunque se incluyen en la presente invención cantidades fuera de este rango.

También pueden agregarse sales álcali alcalino térreo a la solución de alimentación para optimizar la proporción del hidrógeno en los productos de reacción.

Ejemplos de sales solubles en agua adecuadas incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste de un hidróxido, carbonato, nitrato o sal de cloruro de álcali o metal alcalino térreo. Por ejemplo, la adición de sales álcali
5 (básicas) para proporcionar un pH de aproximadamente pH 4.0 a aproximadamente pH 10.0 puede mejorar la selectividad de hidrógeno de las reacciones de reformación.

La adición de compuestos ácidos también puede proporcionar una selectividad incrementada a los productos de
10 reacción deseados en las reacciones de hidrogenación descritas más adelante. Se prefiere que el ácido soluble en agua se seleccione del grupo que consiste de sales de nitrato, fosfato, sulfato, cloruro, y mezclas de las mismas. Si se utiliza un modificador ácido, se prefiere que esté
15 presente en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la corriente acuosa de alimentación a un valor entre aproximadamente un pH 1.0 y aproximadamente un pH 4.0. La disminución del pH de la corriente de alimentación de esta manera, puede incrementar la proporción de los oxigenados en
20 los productos de reacción finales.

En general, la reacción debe conducirse bajo condiciones en las cuales el tiempo de residencia de la solución de alimentación sobre el catalizador APR sea apropiado para generar una cantidad de hidrógeno APR
25 suficiente para reaccionar con una segunda porción de la solución de alimentación sobre el catalizador de desoxigenación para proporcionar los oxigenados deseados. Por ejemplo, el WHSV para la reacción puede ser de al menos aproximadamente 0.1 gramos de hidrocarburo oxigenado por
30 gramo del catalizador APR y preferentemente entre aproximadamente 1.0 a 40.0 gramos de hidrocarburo oxigenado

por gramo de catalizador APR y más preferentemente entre aproximadamente 0.5 a 8.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR. En términos de producción a gran escala, después del inicio, debe controlarse el proceso
5 del sistema de reactor APR a fin de que las reacciones procedan en un equilibrio permanente.

Olefinas

Los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ se convierten en olefinas haciendo reaccionar catalíticamente los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$
10 en presencia de un catalizador de deshidratación y a una temperatura y presión de deshidratación apropiadas para producir olefinas C_{2+} . Alternativamente, las olefinas pueden producirse haciendo reaccionar catalíticamente los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ con hidrógeno en presencia de un
15 catalizador de hidrogenación y a una temperatura y presión de hidrogenación apropiadas para producir compuestos hidroxilo C_{2+} y haciendo reaccionar catalíticamente los compuestos hidroxilo C_{2+} en presencia de un catalizador de deshidratación y a una temperatura y presión de deshidratación apropiadas
20 para producir olefinas C_{2+} . El hidrógeno utilizado en la reacción de hidrogenación puede incluir hidrógeno APR generado in situ, hidrógeno externo, hidrógeno reciclado o una combinación de los mismos.

El catalizador de hidrogenación puede ser
25 cualquiera de los catalizadores de hidrogenación anteriormente descritos que son capaces de convertir una cetona, ácido o aldehído a un compuesto hidroxilo C_{2+} . Tales catalizadores pueden incluir cualquiera o más de los siguientes metales, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os,
30 aleaciones o combinaciones de los mismos, solos o con promotores tales como Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Bi, y

aleaciones de los mismos, y pueden utilizarse en varias cargas que varían de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 20% por peso sobre un soporte como se describió anteriormente. Como se utiliza en la presente, un compuesto
5 hidroxilo C_{2+} se refiere a cualquier molécula de hidrocarburo que tiene 2 o más átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo. Ejemplos de compuestos hidroxilo C_{2+} incluyen, sin limitación, alcoholes primarios y secundarios.

El catalizador de deshidratación será generalmente
10 un catalizador capaz de retirar un grupo hidroxilo de un hidrocarburo $C_{2+O_{1-3}}$ para proporcionar una olefina C_{2+} . Las olefinas C_{2+} son típicamente hidrocarburos rectos o ramificados que contienen uno o más enlaces dobles de carbono-carbono. En general, las olefinas C_{2+} contienen de 2
15 a 8 átomos de carbono y más preferentemente de 3 a 5 átomos de carbono. En una modalidad, las olefinas C_{2+} comprenden propileno, butileno, pentileno, isómeros de los anteriores, y mezclas de los mismos. En otra modalidad, las olefinas C_{2+} incluyen olefinas C_{4+} producidas haciendo reaccionar
20 catalíticamente una porción de las olefinas C_{2+} sobre un catalizador de isomerización de olefina.

El catalizador de deshidratación puede incluir, sin limitación, aluminosilicatos (zeolitas), fosfatos de sílice-alúmina (SAPO), fosfatos de aluminio (ALPO), sílice alúmina
25 amorfo, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, titania, alúmina, alúmina fosfatada, sílice fosfatado, carbonos sulfatados, carbonos fosfatados, resinas acídicas, heteropoliácidos, ácidos inorgánicos y combinaciones de los mismos. En una
30 modalidad, el catalizador de deshidratación puede incluir también un modificador tal como Ce, Y, Sc, La, P, B, Bi, Li,

Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba y combinaciones de los mismos. El catalizador de deshidratación también puede modificarse mediante la adición de un metal tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de los mismos, para proporcionar funcionalidad de metal y/o sulfuros y especies óxido de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P y combinaciones de los mismos. El catalizador de deshidratación puede ser homogéneo, auto-soportable o adherido a cualquiera de los soportes descritos adicionalmente más adelante, incluyendo soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, circonia, titania, vanadia, ceria, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos.

Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta y los lantánidos también pueden intercambiarse sobre zeolitas para proporcionar un catalizador de zeolita que tiene actividad. El término "zeolita" como se utiliza en la presente, se refiere no solamente a aluminosilicato cristalino microporoso, sino también a estructuras de aluminosilicato microporoso cristalino que contienen metal, tal como los galoaluminosilicatos y galosilicatos. Puede proporcionarse funcionalidad de metal mediante metales tales como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de los mismos.

Ejemplos de catalizadores de zeolita adecuados incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. La zeolita ZSM-5 y su preparación convencional, se describe en las Patentes de E.U. Nos. 3,702,886: Re 29,948 (ZSM-5 altamente silícea): 4,100,262 y 4,139,600, todas incorporadas en la presente mediante la referencia. La

zeolita ZSM-11 y su preparación convencional, se describe en la Patente de E.U. No. 3,709,979, que también se incorpora en la presente mediante la referencia. La zeolita ZSM-12 y su preparación convencional, se describe en la Patente de E.U. No. 3,832,449, incorporada en la presente mediante la referencia. La zeolita ZSM-23 y su preparación convencional, se describe en la Patente de E.U. No. 4,076,842, incorporada en la presente mediante la referencia. La zeolita ZSM-35 y su preparación convencional, se describe en la Patente de E.U. No. 4,016,245, incorporada en la presente mediante la referencia. Otra preparación de ZSM-35 se describe en la Patente de E.U. No. 4,107,195, cuya descripción se incorpora en la presente mediante la referencia. La ZSM-48 y su preparación convencional, se enseña en la Patente de E.U. No. 4,375,573, incorporada en la presente mediante la referencia. Otros ejemplos de catalizadores de zeolita se describen en la Patente de E.U. 5,019,663 y en la Patente de E.U. 7,022,888 también incorporadas en la presente mediante la referencia.

El catalizador de deshidratación también puede ser un catalizador bifuncional de pentasil zeolita 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 combinaciones de los mismos. La zeolita tiene preferentemente fuertes sitios ácidos y de deshidrogenación, y puede utilizarse con corrientes que contienen reactivos y un hidrocarburo oxigenado a una temperatura por debajo de 500°C. La zeolita bifuncional de pentasil zeolita puede tener una estructura cristalina tipo ZSM-5, ZSM-8 o ZSM-11 que consiste de un gran número de

anillos de oxígeno de 5 miembros, i.e., anillos de pentasil. La zeolita con estructura tipo ZSM-5 es un catalizador particularmente preferido. El catalizador bifuncional de pentasil zeolita es preferentemente zeolitas tipo ZSM-5
5 modificadas con Ga y/o In tales como H-ZSM-5 impregnadas con Ga y/o In, H-ZSM-5 intercambiadas por Ga y/o In, H-galosilicato de estructura tipo ZSM-5 y H-galoaluminosilicato de estructura tipo ZSM-5. La zeolita bifuncional de pentasil tipo ZSM-5 puede contener aluminio y/o galio tetraédricos
10 presentes en la estructura o enrejado de zeolita y galio o indio octaédricos. Los sitios octaédricos preferentemente no están presentes en la estructura de zeolita, pero están presentes en los canales de zeolita en estrecha cercanía de los sitios zeolíticos de ácido protónico, los cuales se
15 atribuyen a la presencia del aluminio y el galio tetraédricos en la zeolita. Se cree que el Al y/o el Ga tetraédricos o estructurales son responsables por la función ácida de la zeolita y se cree que el Ga y/o el In octaédricos o no estructurales son responsables por la función de
20 deshidrogenación de la zeolita.

En una modalidad, el catalizador de deshidratación puede ser un H-galoaluminosilicato de zeolita bifuncional de pentasil tipo ZSM-5 que tiene una proporción molar de Si/Al y Si/Ga estructurales (tetraédricos) de aproximadamente 20 a
25 1000 y 15 a 150,1 respectivamente y de Ga no estructural (octaédrico) de aproximadamente 0.5 a 5.0% por peso. Cuando se utilizan estas zeolitas de pentasil H-galoaluminosilicato como catalizador de deshidratación, la densidad de los fuertes sitios de ácido puede controlarse por la proporción
30 molar de Al/Si estructural: entre más alta sea la proporción de Al/Si, es más alta la densidad de los fuertes sitios de

ácido. Las especies de óxido de galio no estructurales altamente dispersadas pueden obtenerse mediante la desgaliación de la zeolita por su pre-tratamiento con hidrógeno y vapor. Se prefiere la zeolita que contiene
5 fuertes sitios de ácido con alta densidad y también las especies de óxido de galio no estructurales altamente dispersadas en cercana proximidad al sitio de ácido de zeolita. El catalizador puede contener opcionalmente cualquier aglutinante tal como alúmina, sílice o material de
10 arcilla. El catalizador puede utilizarse en forma de gránulos, extruidos y partículas de diferentes formas y tamaños.

Las olefinas C_2+ específicas producidas dependerán de varios factores incluyendo, sin limitación, el tipo de
15 oxigenados en la corriente de reactivo, la temperatura de deshidratación, la presión de deshidratación, la reactividad del catalizador, y la tasa de flujo de la corriente de reactivo ya que afectan la velocidad espacial, GHSV y WHSV. Preferentemente, la corriente de reactivo se pone en contacto
20 con el catalizador de deshidratación a una WHSV apropiada para producir los productos de hidrocarburo deseados. La WHSV es preferentemente de al menos aproximadamente 0.1 gramos de oxigenado en la corriente de reactivo por hora, más preferentemente la WHSV está entre aproximadamente 0.1 y 40.0
25 g/g hora, incluyendo 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 hora e incrementos entre las mismas.

La reacción de deshidratación debe llevarse a cabo a una temperatura a la cual es favorable la termodinámica de
30 la reacción propuesta. Para reacciones en fase líquida condensada, la presión dentro del reactor debe ser suficiente

para mantener al menos una porción de los reactivos en la fase líquida condensada en la entrada del reactor. Para reacciones en fase de vapor, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura en la que la presión de vapor de los oxigenados sea de al menos aproximadamente 2 psia, y la termodinámica de la reacción sea favorable. La temperatura de deshidratación variará dependiendo del oxigenado específico utilizado, pero está generalmente en el rango de aproximadamente 100°C a 500°C para reacciones que tienen lugar en la fase de vapor y más preferentemente de aproximadamente 125°C a 450°C. Para reacciones en fase líquida, la temperatura de alquilación puede ser de aproximadamente 80°C a 500°C y la presión de deshidratación de aproximadamente 0 psia a 900 psia. Preferentemente, la temperatura de deshidratación está entre aproximadamente 100°C y 500°C o entre aproximadamente 125°C y 450°C o entre aproximadamente 150°C y 350°C. La presión de reacción es preferentemente de al menos 2 psia o de entre aproximadamente 0 y 900 psia o de entre aproximadamente 100 y 800 psia. En una modalidad, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 100°C a 500°C y la presión de deshidratación está en el rango de aproximadamente 0 psia a 900 psia. En otra modalidad, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 125°C a 450°C y la presión de deshidratación es de al menos 2 psia. En otra versión, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 150°C a 350°C, y la presión de deshidratación está en el rango de aproximadamente 100 psia a 800 psia. Aún en otra versión, la temperatura de deshidratación está en el rango de aproximadamente 175°C a 325°C.

Alquilación

Las parafinas C_{6+} se producen haciendo reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} en la fase líquida y/o de vapor con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que incluye parafinas C_{6+} . Las isoparafinas incluyen, sin limitación, alcanos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono, tales como isobutano, isopentano, y homólogos mayores que tienen un átomo de carbono terciario (e.g., 2-metilbutano y 2,4-dimetilpentano), isómeros de los anteriores y mezclas de los mismos. Las isoparafinas C_{4+} pueden ser isoparafinas C_{4+} internamente generadas derivadas de la isomerización de parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos en la corriente de reacción (isoparafinas C_{4+} internamente generadas) o isoparafinas C_{4+} proporcionadas únicamente de una fuente externa (isoparafinas C_{4+} externas). Las isoparafinas C_{4+} también pueden ser isoparafinas C_{4+} recicladas recolectadas de la corriente de producto que tiene las parafinas C_{6+} (isoparafinas C_{4+} recicladas).

El catalizador de alquilación es generalmente un catalizador capaz de convertir moléculas de olefinas C_{2+} e isoparafinas C_{4+} en parafinas C_{6+} más grandes. El catalizador de alquilación puede incluir, sin limitación, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido fosfórico sólido, alúmina clorada, alúmina, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina, sílice-alúmina amorfo, aluminosilicato, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, titania, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada, resina

acídica, heteropoliácido, ácido inorgánico y combinaciones de los mismos. El catalizador de alquilación también puede incluir una mezcla de un ácido mineral con un haluro de metal Friedel-Crafts, tal como bromuro de aluminio, y otros
5 donantes de protón.

El catalizador de alquilación también puede ser una zeolita de aluminosilicato o una zeolita de aluminosilicato bifuncional que contiene anillo de pentasil. Tales catalizadores también pueden incluir un modificador tal como
10 Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido, y combinaciones de los mismos o un metal tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de los mismos y combinaciones de los mismos.

15 Las parafinas C₆- específicas producidas dependerán de varios factores incluyendo, sin limitación, el tipo y la proporción de olefinas e isoparafinas en la corriente de reactivo, las impurezas de la alimentación, la temperatura de alquilación, la presión de alquilación, la reactividad del
20 catalizador de alquilación, y la tasa de flujo de la corriente de reactivo ya que afecta la velocidad espacial, la GHSV y la WHSV. Preferentemente, la corriente de reactivo se pone en contacto con el catalizador de alquilación a una WHSV apropiada para producir los productos de hidrocarburo
25 deseados. Para catalizadores de alquilación de ácido sólidos, la WHSV es preferentemente de al menos aproximadamente 0.1 gramos de olefina en la corriente de reactivo por 1 gramo de catalizador por hora, más preferentemente la WHSV está entre aproximadamente 0.1 y 40.0
30 g/g hora, incluyendo una WHSV de aproximadamente 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35 g/g hora e incrementos entre los mismos. Para catalizadores de alquilación en base a ácidos inorgánicos en fase líquida, la proporción de olefina en la corriente de reactivo al ácido inorgánico presente en el reactor en cualquier tiempo dado es preferentemente de al menos aproximadamente 0.05 gramos de olefina en la corriente de reactivo por 1 gramo de ácido inorgánico por hora, más preferentemente, esta proporción está entre aproximadamente 0.05 a 5 g/g hora, incluyendo proporciones de aproximadamente 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.5, 2.5, 3, 4, 5 g/g hora e incrementos entre los mismos.

La reacción de alquilación debe conducirse a una temperatura en donde la termodinámica sea favorable para el catalizador y la corriente de reacción dados. En general, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente -20°C a 300°C , mientras que la presión de alquilación está en el rango de aproximadamente 0 psig a 1200 psig. En una modalidad, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 0°C a 100°C , mientras que la presión de alquilación es de al menos 100 psig. Aún en otra modalidad, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 0°C a 50°C , mientras que la presión de alquilación es menor que 300 psig. Aún en otra modalidad, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 70°C a 250°C , y la presión de alquilación está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. En una modalidad, el catalizador de alquilación es un ácido mineral o un ácido fuerte y la temperatura de alquilación es menor que 80°C . En otra modalidad, el catalizador de alquilación es una zeolita y la temperatura de alquilación es

mayor que 100°C. Preferentemente, la temperatura de alquilación está en el rango de aproximadamente 100°C a 300°C para catalizadores de alquilación a base de zeolita.

Las parafinas C₆₊ producidas son generalmente
5 parafinas ramificadas, pero también pueden incluir parafinas normales. En general, las parafinas C₆₊ ramificadas pueden incluir alcanos C₆₋₁₀ ramificados, alcanos C₆ ramificados, alcanos C₇ ramificados, alcanos C₈ ramificados, alcanos C₉ ramificados, alcanos C₁₀ ramificados y mezclas de los mismos.
10 Por ejemplo, las parafinas C₆₋ ramificadas pueden incluir, sin limitación, dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, metilpentano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, metilhexano, 2,3-dimetilhexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano (isooctano),
15 2,2,3-trimetilpentano, 2,3,3-trimetilpentano, dimetilhexano o mezclas de los mismos.

Isomerización

El presente método también produce parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos a través de varias etapas
20 del proceso, ya sea como parte de la etapa de formación, la etapa de deshidratación o la etapa de alquilación del oxigenado. Típicamente, las parafinas C₄₊ normales incluyen alcanos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono, tales como n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y mezclas de los
25 mismos. Los aromáticos también tienen generalmente 6 o 7 carbonos y pueden incluir, sin limitación, benceno, y tolueno y mezclas de los mismos. Los naftenos contienen generalmente de 5 a 7 carbonos y pueden incluir, sin limitación, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano,
30 dimetilciclopentano y metilciclohexano. Un aspecto de la presente invención es que las parafinas C₄₊ normales,

aromáticos y/o naftenos pueden recolectarse y convertirse a isoparafinas C₄₊ para su uso en la etapa de alquilación (isoparafinas C₄₊ internamente generadas).

En una disposición, una corriente de alimentación
5 de isomerización que tiene las parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos, se recolecta en corriente ascendente del catalizador de alquilación y se procesa para la producción de las isoparafinas C₄₊ internamente generadas. En esta modalidad, la corriente de reacción de oxigenado o la
10 corriente de reacción de deshidratación se pasa a través de un mecanismo de separación que es capaz de separar y recolectar parafinas, aromáticos y/o naftenos provenientes de la corriente de reacción. Tales procesos son muy conocidos e incluyen frecuentemente técnicas que implican adsorción,
15 extracción o destilación por extracción. El proceso UOP Olex es una de tales aplicaciones que implica una técnica de adsorción selectiva capaz de separar olefinas y parafinas provenientes de mezclas en fase líquida.

En otra disposición, las parafinas C₄₊ normales,
20 aromáticos y/o naftenos se recolectan en corriente descendente del catalizador de alquilación y después se reciclan para su uso en la producción de las isoparafinas C₄₊ internamente generadas. En esta modalidad, las parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos pasan sin reaccionar a
25 través del proceso de alquilación y después se recolectan de la corriente de producto resultante que contiene las parafinas C₄₊ utilizando técnicas estándar de separación.

Una vez recolectados, las parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos se hacen reaccionar catalíticamente
30 en presencia de un catalizador de isomerización a una temperatura de isomerización y a una presión de isomerización

apropiadas para producir las isoparafinas C₄₊ internamente generadas. La reacción se conduce típicamente en presencia de hidrógeno. El hidrógeno se consume en la conversión de naftenos y aromáticos a parafinas. También se sabe bien que
5 el hidrógeno puede acelerar las reacciones de isomerización mientras que suprime las reacciones secundarias indeseables tales como la formación de coque. El catalizador de isomerización es generalmente un catalizador capaz de catalizar una parafina C₄₊ normal, aromático y/o nafteno para
10 producir una isoparafina C₄₊. El catalizador de isomerización puede incluir, sin limitación, una zeolita, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, alúmina, sílice-alúmina, aluminato de zinc, alúmina clorada, ácido fosfórico, o mezclas de los mismos. El catalizador de isomerización
15 también puede modificarse adicionalmente para incluir un metal tal como Y, Pt, Ru, Pd, Ni, Rh, Ir, Fe, Co, Os, Zn, un lantánido o una aleación o combinación de los mismos. En una modalidad, el catalizador de isomerización es una zeolita beta acídica, de mordenita o ZSM-5.

20 En ciertas modalidades, puede ser preferible adherir el catalizador de isomerización a un soporte. Tales soportes pueden incluir, sin limitación, alúmina, óxido sulfatado, arcilla, gel de sílice, fosfato de aluminio, bentonita, caolín, silicato de magnesio, carbonato de
25 magnesio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, alúmina activada, bauxita, sílice, sílice-alúmina, carbono activado, piedra pómez, circonia, titania, circonio, titanio, tierra de diatomeas o zeolitas. En una modalidad, el catalizador de isomerización incluye un soporte de un óxido o hidróxido
30 sulfatado de un metal del Grupo IVB, al menos un compuesto del Grupo IIIA y un metal del Grupo III. El metal del Grupo

IVB puede incluir circonio, titanio o mezclas de los mismos y el compuesto del Grupo IIIA puede incluir galio, indio, o mezclas de los mismos. En otra versión, el metal del Grupo VIII incluye Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os o mezclas de los mismos.

5 Aún en otra versión, el catalizador de isomerización incluye además Fe, Co, Ni, Re, Y, Eu, Tm, Ho, Er, Yb, Tb, o mezclas de los mismos.

La reacción de isomerización debe conducirse a una temperatura en donde la termodinámica sea favorable. En una
10 versión, la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 100°C a 250°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 800 psig. En otra versión, la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 125°C a 225°C y la presión de
15 isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. Aún en otra versión, la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 200°C a 350°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig.

20 La reacción de isomerización debe conducirse también a una temperatura y a una presión de acuerdo con el catalizador de isomerización empleado. En una modalidad, el catalizador de isomerización comprende alúmina clorada modificada por la adición de 0.01 a 5% de un metal del Grupo
25 VIII y la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 100°C a 250°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 800 psig. Se agrega el hidrógeno con la alimentación al reactor para lograr una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de
30 0.01 a 10.0 en la salida del reactor. En otra modalidad, el catalizador de isomerización comprende una circona sulfatada

o una circona tungstenada modificada con un metal del Grupo VIII y la temperatura de isomerización está en el rango de aproximadamente 125°C a 225°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. Se
5 agrega el hidrógeno con la alimentación al reactor para lograr una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 0.01 a 10.0 en la salida del reactor. En otra modalidad, el catalizador de isomerización comprende una zeolita modificada con un metal del Grupo VIII y la temperatura de isomerización
10 está en el rango de aproximadamente 200°C a 350°C y la presión de isomerización está en el rango de aproximadamente 100 psig a 1200 psig. Se agrega el hidrógeno con la alimentación al reactor para lograr una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 0.01 a 10.0 en la salida del
15 reactor.

Soportes de Catalizador

En las diversas modalidades anteriores, los sistemas de catalizador incluyen un soporte adecuado para suspender el catalizador en la solución de alimentación. El
20 soporte debe ser uno que proporcione una plataforma estable para el catalizador y las condiciones de reacción seleccionadas. El soporte puede tomar cualquier forma que sea estable a las condiciones de reacción seleccionadas para funcionar a los niveles deseados. Tales soportes incluyen,
25 sin limitación, carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, circonia, titania, cerio, vanadio, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, tierra de diatomeas, hidroxilapatita, óxido de zinc, cromo, y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores. También pueden utilizarse soportes nanoporosos
30 tales como zeolitas, nanotubos de carbono o fullereno de carbono.

Un soporte de catalizador particularmente preferido es el carbono, especialmente los soportes de carbono que tienen áreas de superficie relativamente grandes (mayores que 100 metros cuadrados por gramo). Tales carbonos incluyen

5 carbono activado (granulado, en polvo o en esferas), telas, fieltros o fibras de carbono activado, nanotubos o nanocornos de carbono, fullereno de carbono, panales de carbono de gran área de superficie, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas) y bloques de carbono. El carbono puede

10 producirse ya sea a través de la activación química o de vapor de turba, madera, lignito, carbón, cáscaras de coco, huesos de oliva, y carbono a base de petróleo. Otro soporte preferido es el carbono activado granulado producido de cáscaras de coco. En una modalidad, el sistema de

15 catalizador de APR y de desoxigenación consiste de Pt sobre carbono, aliado o mezclado el Pt adicionalmente con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos.

Otro soporte de catalizador preferido es la circona. La circona puede producirse a través de la

20 precipitación de hidróxido de circonio proveniente de sales de circonio, a través de procesamiento de sol-gel, o cualquier otro método. La circona está presente preferentemente en una forma cristalina lograda a través de la calcinación del material precursor a temperaturas que

25 exceden 400°C y puede incluir fases cristalinas tanto tetragonales como monoclinicas. Puede agregarse un agente modificador para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la circona. Tales agentes modificadores incluyen, sin limitación, sulfato, tungstenato, fosfato,

30 titania, sílice y óxidos de metales del Grupo IIIB, especialmente Ce, La o Y. En una modalidad, el catalizador

APR o de desoxigenación consiste de Pt sobre una circona principalmente en fase monoclinica, aliado o mezclado el Pt adicionalmente con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos.

5 Aún otro soporte de catalizador preferido es titania. La titania puede producirse a través de la precipitación de sales de titanio, a través de procesamiento de sol-gel, o cualquier otro método. La titania está presente preferentemente en una forma cristalina y puede
10 incluir fases cristalinas tanto de anatasa como de rutilo. Puede agregarse un agente modificador para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la titania. Tales agentes modificadores incluyen, sin limitación, sulfato, sílice y óxidos de metales del Grupo IIIB, especialmente Ce,
15 La o Y. En una modalidad, el sistema de catalizador APR y de formación de oxigenado consiste de Ru sobre una titania principalmente en fase de rutilo, aliado o mezclado el Ru adicionalmente con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Re, Rh, Pt, aleaciones y combinaciones de los mismos.

20 Otro soporte de catalizador preferido es sílice. El 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, aliado o mezclado el Pt adicionalmente con Ni, Ru,
25 Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos. En otra modalidad, el sistema de catalizador APR es Ni sobre sílice-alúmina o sílice, aliado o mezclado el níquel adicionalmente con Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones y combinaciones de los mismos.

30 El soporte también puede tratarse o modificarse para mejorar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte puede

tratarse, como mediante modificación de superficie, para modificar residuos de superficie, tales como hidrógeno e hidroxilo. El hidrógeno de superficie y los grupos hidroxilo pueden ocasionar variaciones locales en el pH que afectan la eficiencia catalítica. El soporte también puede modificarse, por ejemplo, tratándolo con sulfatos, fosfatos, tungstenatos, silanos, lantánidos, compuestos álcali o compuestos alcalino térreo. Para soportes de carbono, el carbono puede pre-tratarse con vapor, oxígeno (del aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más sitios de oxígeno de superficie. El pre-tratamiento preferido sería el uso ya sea de oxígeno o peróxido de hidrógeno. El carbono pre-tratado también puede modificarse mediante la adición de óxidos del Grupo IVB y del Grupo VB. Se prefiere el uso de óxidos de Ti, V, Zr y mezclas de los mismos.

Los sistemas de catalizador, ya sea solos o mezclados entre sí, pueden prepararse utilizando métodos convencionales conocidos por los técnicos. Tales métodos incluyen humedecimiento incipiente, impregnación por evaporación, deposición de vapor químico, recubrimiento por lavado, técnicas de rociado de magnetrón y lo similar. El método seleccionado para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para la función de la invención, con la salvedad de que diferentes catalizadores producirán diferentes resultados, dependiendo de consideraciones tales como el área de superficie total, la porosidad, etc.

Materiales Suplementarios

Pueden agregarse materiales y composiciones suplementarias ("suplementos") a la solución de alimentación en varias etapas del proceso a fin de mejorar la reacción o para conducirla a la producción de los productos de reacción

deseados. Los suplementos pueden incluir, sin limitación, ácidos, sales e hidrógeno o alimentación adicional. Tales suplementos pueden agregarse directamente a la corriente de alimentación antes de o contiguo al contacto con el catalizador relevante o directamente al lecho de reacción para las reacciones apropiadas.

En una modalidad, el suplemento puede incluir una solución de alimentación adicional para proporcionar hidrocarburos oxigenados adicionales para la formación del oxigenado. La alimentación puede incluir cualquiera de uno o más de los hidrocarburos oxigenados listados anteriormente, incluyendo cualquiera o más de alcoholes de azúcar, glucosa, polioles, glicerol o sacáridos. Por ejemplo, el material suplementario puede incluir glicerol. En esta modalidad, se utiliza glicerol crudo para iniciar la reacción y para producir hidrógeno a fin de evitar contaminar el catalizador de desoxigenación con contaminantes provenientes del glicerol crudo. El glicerol purificado se agrega entonces a la solución de alimentación antes, o al mismo tiempo, de colocar la solución de alimentación original en contacto con el catalizador de desoxigenación para incrementar los hidrocarburos oxigenados disponibles para el procesamiento. Se anticipa que puede emplearse lo opuesto con el glicerol crudo sirviendo como el suplemento dependiendo de las características del catalizador APR y del catalizador de desoxigenación.

En otra modalidad, el suplemento puede incluir oxigenados adicionales para la reacción de condensación. Los oxigenados pueden incluir cualquiera o más de los oxigenados listados anteriormente. Por ejemplo, el material suplementario puede incluir un alcohol propílico. En esta

modalidad, el alcohol propílico puede producirse en un sistema paralelo a partir de una alimentación de glicerol y después combinarse con los oxigenados producidos mediante el procesamiento de una alimentación de sorbitol a fin de
5 proporcionar una corriente de reactivo más efectiva para producir un producto que contiene una combinación de hidrocarburos C₆₋₁₂.

Aún en otra modalidad, el material suplementario puede incluir oxigenados reciclados y/o hidrocarburos
10 oxigenados no completamente reactivados durante el proceso de producción. Los oxigenados y los hidrocarburos oxigenados pueden incluir cualquiera o más de los oxigenados y los hidrocarburos oxigenados listados anteriormente.

Aún en otra modalidad, el material suplementario
15 puede incluir ácidos y sales agregadas al proceso. La adición de compuestos ácidos puede proporcionar una selectividad incrementada a los oxigenados deseados y, finalmente, a los compuestos C₄₊. Los ácidos solubles en agua pueden incluir, sin limitación, sales de nitrato, fosfato,
20 sulfato, cloruro y mezclas de las mismas. Si se utiliza un modificador ácido opcional, se prefiere que esté presente en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la corriente acuosa de alimentación hasta un valor entre aproximadamente un pH de 1.0 y aproximadamente un pH de 4.0.
25 La disminución del pH de una corriente de alimentación durante la formación del oxigenado de esta manera, puede incrementar la proporción de dioles, polioles, cetonas o alcoholes para su condensación posterior.

Sistema de Reactor

30 Las reacciones descritas en la presente pueden llevarse a cabo en cualquier reactor de un diseño adecuado,

incluyendo de flujo continuo, por lotes, semi-lotes o una combinación de los anteriores, sin limitación en cuanto al diseño, tamaño, geometría, tasas de flujo, etc. El sistema de reactor también puede utilizar un sistema de lecho catalítico fluidizado, un sistema de lecho oscilante, un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, o una combinación de los anteriores. Preferentemente, la presente invención se practica utilizando un sistema de flujo continuo en un equilibrio permanente.

10 En un sistema de flujo continuo, el sistema de reactor incluye al menos un lecho de reformación adaptado para recibir una solución acuosa de alimentación para producir hidrógeno, un lecho de desoxigenación adaptado para producir oxigenados, a partir del hidrógeno y una porción de
15 la solución de alimentación, un lecho de deshidratación para producir olefinas C_{2+} a partir de los oxigenados y un lecho de alquilación para producir parafinas C_{6+} a partir de las isoparafinas C_{4+} y las olefinas C_{2+} . El lecho de reformación está configurado para hacer contacto con la solución acuosa
20 de alimentación en una fase de vapor o fase líquida con el catalizador APR para proporcionar hidrógeno en una corriente de reactivo. El lecho de desoxigenación está configurado para recibir la corriente de reactivo para su contacto con el catalizador de desoxigenación y la producción de los
25 oxigenados deseados. El lecho de deshidratación está configurado para recibir la corriente de reactivo para su contacto con el catalizador de deshidratación y la producción de olefinas C_{2+} . El reactor de alquilación está asegurado para recibir una corriente de reactivo que contiene las
30 olefinas C_{2+} (y en algunos ejemplos, parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos) y una corriente de isoparafinas C_{4+}

para su contacto con el catalizador de alquilación y la producción de las parafinas C_{6+} deseadas. Para sistemas que no implican una etapa de producción de hidrógeno APR, el lecho de reformación puede retirarse. Para sistemas que no
5 implican una etapa de producción de hidrógeno o de oxigenado, pueden retirarse los lechos de reformación y de desoxigenación. Debido a que el catalizador APR, el catalizador de desoxigenación y el catalizador de deshidratación también pueden ser atómicamente idénticos, los
10 catalizadores pueden existir como el mismo lecho. Para sistemas con una etapa de hidrogenación o hidrogenólisis, puede incluirse un lecho de reacción adicional antes del lecho de desoxigenación y/o de reformación. Para sistemas con una etapa de hidrogenación antes de la etapa de
15 deshidratación puede incluirse un lecho de reacción adicional después del lecho de desoxigenación y/o de reformación. Para sistemas con una etapa de isomerización, puede proporcionarse un lecho de isomerización adicional y configurarse para recibir una corriente de alimentación de isoparafina de
20 parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos para su contacto con el catalizador de isomerización para producir una porción de la corriente de isoparafinas C_{4+} proporcionada al lecho de alquilación.

En sistemas que producen tanto hidrógeno como
25 oxigenados, el lecho de deshidratación puede colocarse dentro del mismo recipiente de reactor junto con el lecho de reformación o en un segundo recipiente de reactor en comunicación con un primer recipiente de reactor que tiene el lecho de reformación. El lecho de deshidratación puede estar
30 dentro del mismo recipiente de reactor junto con el lecho de reformación o de desoxigenación o en un recipiente de reactor

separado en comunicación con el recipiente de reactor que tiene el lecho de desoxigenación. Cada recipiente de reactor incluye preferentemente una salida adaptada para retirar la corriente de producto del recipiente de reactor. En sistemas
5 que incluyen una etapa de hidrogenación o una etapa de hidrogenólisis, el lecho de reacción de hidrogenación o hidrogenólisis puede estar dentro del mismo recipiente de reactor junto con el lecho de reformación o desoxigenación o en un recipiente de reactor separado en comunicación con el
10 recipiente de reactor que tiene el lecho de reformación y/o el lecho de desoxigenación. Para sistemas con una etapa de hidrogenación seguida por una etapa de deshidratación, el lecho de reacción de hidrogenación puede estar dentro del mismo recipiente de reactor junto con el lecho de
15 deshidratación o en un recipiente de reactor separado en comunicación con el recipiente de reacción que tiene el lecho de deshidratación.

El sistema de reactor también puede incluir salidas adicionales para permitir el retiro de porciones de la
20 corriente de reactivo para avanzar o dirigir adicionalmente la reacción hacia los productos de reacción deseados y para permitir la recolección y el reciclado de subproductos de reacción para su uso en otras porciones del sistema. El sistema de reactor también puede incluir entradas adicionales
25 para permitir la introducción de materiales suplementarios y para avanzar o dirigir adicionalmente la reacción hacia los productos de reacción deseados y para permitir el reciclado de subproductos de reacción para su uso en el proceso de reformación. Por ejemplo, el sistema puede diseñarse de tal
30 manera que se produzca un exceso de hidrógeno sobre el catalizador APR retirada una porción del exceso de hidrógeno

y reintroducida en corriente descendente en una etapa de hidrogenación para producir compuestos hidroxilo para su deshidratación posterior. Alternativamente, el sistema puede diseñarse de tal manera que se produzca un exceso de hidrógeno sobre el catalizador APR, retirada una porción del exceso de hidrógeno y utilizada en otros procesos en corriente ascendente, tales como los procesos de pre-tratamiento de alimentación y reacciones de hidrogenación o de hidrogenólisis.

El sistema de reactor también puede incluir elementos que permiten la separación de la corriente de reactivo en diferentes componentes que pueden encontrar su uso en diferentes esquemas de reacción o simplemente para promover las reacciones deseadas. Por ejemplo, una unidad separadora, tal como un separador de fase, extractor, purificador o columna de destilación, puede instalarse antes de la etapa de alquilación para retirar parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos de la corriente de reactivo con el propósito de producir la alimentación para un sistema de isomerización para proporcionar isoparafinas C_{4+} para la reacción de alquilación.

En una modalidad, el sistema de reacción se configura de tal manera que la dirección de flujo de la solución acuosa de alimentación se establezca para asegurar una máxima interacción con el hidrógeno APR generado in situ. El reactor puede diseñarse de tal manera que la corriente de reactivo fluya horizontalmente, verticalmente o diagonalmente hacia el plano gravitacional a fin de maximizar la eficiencia del sistema. En sistemas en donde la corriente de reactivo fluye vertical o diagonalmente hacia el plano gravitacional, la corriente puede fluir ya sea contra la gravedad (corriente

de flujo ascendente), con la gravedad (sistema de flujo descendente) o una combinación de ambos. En una modalidad preferida, el recipiente de reactor de APR y/o de desoxigenación se diseña como un sistema de flujo ascendente mientras que los recipientes de reactor de deshidratación se diseñan como un sistema de flujo descendente. En esta modalidad, la solución de alimentación primero hace contacto con un lecho de reformación que contiene el catalizador APR para producir hidrógeno APR generado in situ. Debido a la configuración del reactor, el hidrógeno APR es capaz entonces, bajo ciertas condiciones, de percolarse a través de un segundo lecho de reacción que contiene el catalizador de desoxigenación a una tasa mayor que o igual a la solución de alimentación para maximizar la interacción de la solución de alimentación con el hidrógeno y el catalizador de desoxigenación. La corriente de reactivo resultante se alimenta después hacia el reactor de deshidratación en una configuración en flujo descendente para su procesamiento.

Ilustraciones del Proceso

La Figura 4 es un diagrama de proceso que ilustra un sistema de reactor potencial útil en la práctica de la invención. Una corriente de alimentación 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 acuosa de alimentación. La solución de alimentación se hidrogena o se somete a hidrogenólisis en el reactor 3 que contiene catalizador de hidrogenación o de hidrogenólisis para proporcionar una solución de alimentación 4 que se convierte más fácilmente a los oxigenados deseados. El hidrógeno para el pre-tratamiento puede derivarse de una fuente externa 18 o del hidrógeno

reciclado del sistema como se ilustra en las etapas siguientes. La solución de alimentación 4 se hace reaccionar en un recipiente de reactor 5 que contiene un catalizador APR y un catalizador de desoxigenación para producir una corriente de producto APR 6 que contiene agua, hidrógeno APR, monóxido de carbono, bióxido de carbono, hidrocarburos y oxigenados. La corriente de producto 6 se pasa entonces a través del recipiente de reactor 7, que incluye un catalizador de deshidratación para producir la corriente de producto 8 que contiene olefinas C_{2+} , agua, hidrógeno, bióxido de carbono y otros hidrocarburos. El agua en la corriente de producto 8 se retira entonces en el separador 9 para proporcionar una corriente de producto 10 que contiene hidrógeno, bióxido de carbono e hidrocarburos y la corriente de producto 21 que contiene hidrocarburos incluyendo olefinas. El agua de la etapa de desagüe 9 se recicla entonces en 11 para mezclarse con la corriente de hidrocarburos oxigenados en 2. La corriente de producto 21 se pasa entonces a través del sistema de reacción 22, que incluye un catalizador de alquilación y una corriente de isoparafinas C_{4+} 23 que reacciona con las olefinas C_{2+} para producir la corriente de producto 24 que contiene parafinas C_{6-} , isoparafinas C_{4+} , agua, bióxido de carbono y otros hidrocarburos. La corriente de producto 24 se pasa después a través de una columna de separación 25 para separar los hidrocarburos C_{5-} del producto de alquilato C_{6+} 27. La corriente de gas no condensable 10 puede pasarse a través de una unidad de separación 11 para proporcionar una corriente de hidrógeno purificada 15 y una corriente de refinado 14 que contiene bióxido de carbono, metano, etano, propano, y algo de hidrógeno. El hidrógeno purificado 15 puede entonces ya

sea exportarse desde el sistema en 16 o pasarse a través de un compresor de reciclado 18 para proporcionar la corriente de hidrógeno reciclado 20.

La Figura 5 es un diagrama de proceso que ilustra otro sistema de reactor potencial útil en la práctica de la invención. El sistema de reactor es similar al ilustrado por la Figura 4, excepto que se incluye una unidad de separación 28 después del separador 9 con el propósito de recolectar las parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos en la corriente de alimentación de isomerización 30. La corriente de alimentación de isomerización 30 se pasa entonces a través de un sistema de reacción 23 que incluye un catalizador de isomerización para proporcionar la corriente de isoparafinas C_{4+} 31 que reacciona con las olefinas C_{2+} para producir la corriente de producto 24 que contiene las parafinas C_{6-} y otros hidrocarburos.

La Figura 6 es un diagrama de proceso que ilustra otro sistema de reactor potencial útil en la práctica de la invención. El sistema de reactor es similar al ilustrado por la Figura 4 excepto que la corriente 26 que contiene parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos y el exceso de isoparafinas C_{4+} (isoparafinas C_{4+} recicladas) se alimenta al sistema de isomerización 23. La alimentación de isomerización 26 que contiene parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos se isomeriza en el sistema de isomerización 23 para proporcionar la corriente de isoparafinas C_{4+} 28 que reacciona con las olefinas C_{2+} para producir la corriente de producto 16 que contiene las parafinas C_{6+} , agua, bióxido de carbono y otros hidrocarburos.

La Figura 7 es un diagrama de proceso que ilustra otro sistema de reactor potencial útil en la práctica de la

invención. El sistema de reactor es similar al ilustrado por la Figura 4, excepto que la corriente de producto 6 se pasa primero a través de un recipiente de reactor de hidrogenación 28, que incluye un catalizador de hidrogenación para producir la corriente de producto 29 que contiene compuestos hidroxilo C₂+, agua, hidrógeno, bióxido de carbono y otros hidrocarburos. El hidrógeno suplementario 30 para su uso en la reacción de hidrogenación puede proporcionarse al reactor 28 desde la corriente de hidrógeno 20. La corriente de producto 29 se pasa entonces a través del recipiente de reactor 7, que incluye un catalizador de deshidratación para producir la corriente de producto 8 que contiene olefinas C₂+, agua, hidrógeno, bióxido de carbono y otros hidrocarburos.

Los siguientes ejemplos se incluyen solamente para proporcionar una descripción más completa de la invención sujeto. Por tanto, los siguientes ejemplos sirven para iluminar la naturaleza de la invención, pero no limitan de ninguna manera el alcance de la invención descrita y reivindicada en la presente.

20 EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Catalizador de APR/desoxigenación

Se preparó un catalizador combinado de APR y desoxigenación disolviendo ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico en agua y después agregando la mezcla a un soporte de catalizador de circona monoclinica (NorPro Saint-Gobain, Código de producto SZ31164, con tamaños de partícula restringidos a aquellos que se mantuvieron en un tamiz de 60 mallas después de pasar a través de un tamiz de 18 mallas) utilizando una técnica de humectación incipiente para dirigir una carga de platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% en el catalizador después de la subsecuente descomposición de

los precursores de metal. La preparación se secó a 120°C y subsecuentemente se calcinó en una corriente de aire flotante a 400°C.

Ejemplo 2 - Catalizador de Deshidratación

5 Se agregó una solución acuosa de nitrato de níquel a una preparación de zeolita ZSM-5 enlazada a alúmina (SiO₂:Al₂O₃ 30:1, 3 mm extruidos) utilizando una técnica de impregnación de evaporación para dirigir una carga de níquel de 1.0% por peso. El volumen de la solución fue tres veces
10 el volumen de humectación incipiente del material de ZSM-5. La preparación se secó a 120°C y después se calcinó en una corriente de aire flotante a 400°C.

Ejemplo 3 - Conversión de Sorbitol a Oxigenados

El sistema de catalizador referido en el Ejemplo 1
15 se investigó por la conversión de sorbitol a un producto intermediario que contiene oxigenados utilizando un sistema típico de reactor de flujo obturador. El estudio se condujo utilizando un reactor Inconel de 22.2 mm de diámetro interno. La presión del reactor varió entre 625 y 1200 psig, mientras
20 que la temperatura de la entrada del reactor varió entre 190 y 265°C. La temperatura de salida varió entre 185 y 230°C ajustando el flujo del aire a través de una bobina de cobre envuelta alrededor del fondo del reactor. La presión parcial del hidrógeno en el reactor varió entre 625 - 1200 psig
25 ajustando la tasa de flujo de la co-alimentación de la corriente de hidrógeno con la solución de sorbitol y cambiando la presión total del sistema. La concentración de sorbitol utilizada fue de 50% por peso.

Tabla 1

30 Conversión de sorbitol a oxigenados

Experimento	A
Temperatura de entrada (°C)	190 - 270
Temperatura de salida (°C)	183 - 230
Presión (psig)	625 - 1200
WHSV (alimentación por peso/catalizador por peso hora)	0.5 - 2

Ejemplo 4 - Conversión de Oxigenados a Olefinas y Otros Hidrocarburos

El sistema de catalizador referido en el Ejemplo 2 se investigó por la conversión del producto orgánico intermediario producido en el Ejemplo 3 a un producto intermediario que contiene una mezcla de hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados utilizando un sistema de reactor de flujo obturador. El estudio se condujo utilizando un reactor de acero inoxidable de 21.2 mm de diámetro interno. En todos los casos, la presión del reactor se mantuvo a 100 psig. La temperatura de entrada del reactor se mantuvo a 370°C y la temperatura de salida se mantuvo a 360°C. La velocidad espacial por hora por peso (WHSV) se mantuvo a 0.8 g de alimentación/(g de catalizador por hora).

Las corrientes de producto se analizaron como sigue. La fase orgánica líquida se recolectó y se analizó utilizando ya sea cromatografía de gas con detección de espectrometría de masa o detección de ionización de flama. La separación de los componentes se logró utilizando una columna con una fase estacionaria de dimetil polisiloxano al 100% enlazado. Las concentraciones relativas de los componentes individuales se estimaron a través de integración de pico y se dividieron entre la suma de las áreas pico para un cromatograma completo. Los compuestos se identificaron por medio de comparación con tiempos de retención estándar y/o comparación del espectro de masa a una base de datos de

masa espectral compilada. Las composiciones en fase de gas se determinaron mediante cromatografía de gas con un detector de conductividad térmica y detectores de ionización de flama o espectrometría de masa para otros componentes en fase gaseosa. La fracción acuosa se analizó mediante cromatografía de gas con y sin una derivatización de los componentes orgánicos de la fracción utilizando un detector de ionización de flama. Los rendimientos del producto se representan por el carbono de alimentación presente en cada fracción del producto. La velocidad espacial por hora por peso (WHSV) se definió como el peso de la alimentación introducida en el sistema por el peso del catalizador por hora, y se basó solamente en el peso de la alimentación de hidrocarburo oxigenado, excluyendo el agua presente en la alimentación.

Después de 57 horas de operación continua, el sistema de reactor logró rendimientos de 49% por peso de conversión a olefinas, 17% por peso de conversión a hidrocarburos no olefina y 4% por peso de conversión a hidrocarburos oxigenados. Las olefinas presentes después de la deshidratación consistieron principalmente de especies C_4 - C_6 como se ilustra en la Figura 8. De los hidrocarburos no olefina presentes, 8.2% consistió de isoparafinas C_4 y C_5 adecuadas para la alquilación. Colectivamente, estos componentes son capaces de participar en reacciones de alquilación para formar isoparafinas de cadena más larga como se describió anteriormente. Las isoparafinas también pueden generarse in situ a partir de los otros productos de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir parafinas C_{6+} que comprende:

hacer reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua e
5 hidrocarburos oxigenados solubles en agua que comprenden hidrocarburos $C_{2+O_{1+}}$ en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$;

10 hacer reaccionar catalíticamente los hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$ en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir una corriente de reacción que comprende olefinas C_{2+} ; y

15 hacer reaccionar las olefinas C_{2+} con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} .

20 2. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo $C_{2+O_{1+}}$ comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol de azúcar, azúcar, monosacárido, disacárido, alditol, derivado celulósico, derivado lignocelulósico, glucosa, fructosa, sacarosa,
25 maltosa, lactosa, manosa, xilosa, arabitol, eritritol, glicerol, isomalta, lactilol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol y una mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el
30 hidrocarburo $C_{2+O_{1-3}}$ comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alcohol, cetona, aldehído, furano,

diol, triol, ácido hidroxí carboxílico, ácido carboxílico, y una mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores.

4. El método de la reivindicación 1, en donde la parafina C_{6+} comprende un miembro seleccionado del grupo que
5 consiste de alcano C_{6-10} ramificado, un alcano C_6 ramificado, un alcano C_7 ramificado, un alcano C_8 ramificado, un alcano C_9 ramificado, un alcano C_{10} ramificado o una mezcla de cualquiera de dos o más de los anteriores.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el
10 catalizador de desoxigenación comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste de Re, Cu, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

15 6. El método de la reivindicación 5, en donde el catalizador de desoxigenación comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste 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 una combinación de cualquiera de dos o más de los
20 anteriores.

7. El método de la reivindicación 5, en donde el soporte comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de un nitruro, carbono, sílice, alúmina, circonia, titania, vanadia, ceria, nitruro de boro, heteropolíácido,
25 kieselguhr, hidroxilapatita, óxido de zinc, cromo, y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el soporte comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de nanotubos de carbono, fullerenos de carbono y
30 zeolitas.

9. El método de la reivindicación 1, en donde el

catalizador de deshidratación comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de una alúmina ácida, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina, sílice-alúmina amorfo, aluminosilicato, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, titania, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada, resina ácida, heteropoliácido, ácido inorgánico, y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

10 10. El método de la reivindicación 9, en donde el catalizador de deshidratación comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ce, Y, Sc, La, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

15 11. El método de la reivindicación 9, en donde el catalizador de deshidratación comprende además un óxido de un elemento, seleccionado el elemento del grupo que consiste 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 una combinación de cualquiera de
20 dos o más de los anteriores.

 12. El método de la reivindicación 9, en donde el catalizador de deshidratación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los
25 anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

 13. El método de la reivindicación 9, en donde el catalizador de deshidratación comprende una zeolita de aluminosilicato.
30

 14. El método de la reivindicación 13, en donde el

catalizador de deshidratación comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

5 15. El método de la reivindicación 13, en donde el catalizador de deshidratación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los
10 anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

● 16. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de alquilación comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de ácido sulfúrico, ácido
15 fluorhídrico, cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido fosfórico sólido, alúmina clorada, alúmina acídica, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina, sílice-alúmina amorfo, aluminosilicato, zeolita de aluminosilicato, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, carburo
20 de tungsteno, carburo de molibdeno, titania, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada, resina acídica, heteropoliácido, ácido inorgánico, una mezcla de un ácido mineral y un haluro de metal Friedel-Crafts, y una combinación de cualquiera de dos o más de los
25 anteriores.

 17. El método de la reivindicación 16, en donde el catalizador de alquilación comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido y una combinación de
30 cualquiera de dos o más de los anteriores.

 18. El método de la reivindicación 16, en donde el

catalizador de alquilación comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

19. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de deshidratación y el catalizador de alquilación son atómicamente idénticos.

10 20. El método de la reivindicación 1, en donde al menos una porción del hidrógeno es un hidrógeno APR producido por un método que comprende hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir el hidrógeno APR.

21. El método de la reivindicación 20, en donde el catalizador APR comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores, y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

22. El método de la reivindicación 21, en donde el catalizador APR comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste de 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, una aleación de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

30 23. El método de la reivindicación 21, en donde el soporte comprende un miembro seleccionado del grupo que

consiste de un nitruro, carbono, sílice, alúmina, circonia, titania, vanadia, ceria, nitruro de boro, heteropoliácido, kieselguhr, hidroxilapatita, óxido de zinc, cromo, y mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores.

5 24. El método de la reivindicación 21, en donde el soporte comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de nanotubos de carbono, fullerenos de carbono y zeolitas.

10 25. El método de la reivindicación 20, en donde uno o más de, el catalizador APR, el catalizador de desoxigenación y el catalizador de deshidratación son atómicamente idénticos.

15 26. El método de la reivindicación 20, en donde el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación comprenden Pt aliado o mezclado con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

20 27. El método de la reivindicación 20, en donde el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación comprenden Ru aliado o mezclado con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

25 28. El método de la reivindicación 20, en donde el catalizador APR comprende Ni aliado o mezclado con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de
30 los anteriores.

29. El método de la reivindicación 1, que

comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de cualquiera de dos o más de los
5 anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de
10 hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

30. El método de la reivindicación 29, en donde el catalizador de hidrogenación comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste de Fe, Ru, Os,
15 Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

31. El método de la reivindicación 30, en donde el catalizador de hidrogenación comprende además un miembro
20 seleccionado del grupo que consiste de Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

32. El método de la reivindicación 1, que
25 comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el azúcar,
30 alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación, con hidrógeno en

presencia de un catalizador de hidrogenolisis a una temperatura de hidrogenolisis y a una presión de hidrogenolisis para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

5 33. El método de la reivindicación 32, en donde el catalizador de hidrogenolisis comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de fosfato, Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores y una
10 combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

 34. El método de la reivindicación 33, en donde el catalizador de hidrogenolisis comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste de Au, Ag, Zn, Sn, Bi, B, Cr, Mn, O, aleaciones de cualquiera de dos o más de los
15 anteriores y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

 35. El método de la reivindicación 33, en donde el catalizador de hidrogenolisis comprende además un óxido de metal de tierra alcalina.

20 36. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de hacer reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador de desoxigenación se lleva a cabo ya sea en una fase líquida, una fase de vapor o una combinación de las
25 anteriores.

 37. Un método para producir parafinas C_6- que comprende:

 hacer reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua que comprenden
30 hidrocarburos C_2+O_1+ en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una

presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$;

hacer reaccionar catalíticamente una porción de los hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$ con hidrógeno en presencia de un primer
5 catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir un compuesto hidroxilo C_{2+} ;

hacer reaccionar catalíticamente una porción del compuesto hidroxilo C_{2+} en presencia de un catalizador de
10 deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir olefinas C_{2+} ; y

hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_{2+} con una corriente de isoparafinas C_{4+} en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y
15 a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_{6+} .

38. El método de la reivindicación 37, en donde al menos una porción del hidrógeno es un hidrógeno APR producido por un método que comprende hacer reaccionar catalíticamente
20 una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir el hidrógeno APR.

39. El método de la reivindicación 37, que
25 comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el
30 polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de

cualquiera de dos o más de los anteriores, con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

5 40. El método de la reivindicación 37, que comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los
10 anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenolisis a una temperatura de
15 hidrogenolisis y a una presión de hidrogenolisis para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

41. Un método para producir parafinas C_{6+} que comprende:

hacer reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua e
20 hidrocarburos oxigenados solubles en agua que comprenden hidrocarburos $C_{2+O_{1+}}$ en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende hidrocarburos $C_{2+O_{1-3}}$ y una o más parafinas C_{4+}
25 normales, aromáticos y/o naftenos;

recolectar una porción de las parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos y hacer reaccionar catalíticamente las parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos en presencia de un catalizador de isomerización para
30 producir una corriente de isoparafinas C_{4+} ;

hacer reaccionar catalíticamente los hidrocarburos

C_2+O_{1-3} en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir una corriente de reacción que comprende olefinas C_2+ ; y

5 hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C_2+ con las isoparafinas C_4+ en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que comprende parafinas C_6+ .

10 42. El método de la reivindicación 41, en donde al menos una porción del hidrógeno es un hidrógeno APR producido por un método que comprende hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua en presencia de un catalizador APR a una
15 temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir el hidrógeno APR.

 43. El método de la reivindicación 41, que comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido,
20 monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de
25 cualquiera de dos o más de los anteriores, con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

 44. El método de la reivindicación 41, que
30 comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido,

monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenolisis a una temperatura de hidrogenolisis y a una presión de hidrogenolisis para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

10 45. El método de la reivindicación 41, en donde el catalizador de isomerización comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de zeolita, circonia, circonia sulfatada, circonia tungstenada, alúmina, sílice-alúmina, aluminato de zinc, alúmina clorada, ácido fosfórico, y combinaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores.

 46. El método de la reivindicación 45, en donde el catalizador de isomerización es una zeolita beta acídica, de mordenita o ZSM-5.

20 47. El método de la reivindicación 45, en donde el catalizador de isomerización comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Y, Pt, Ru, Pd, Ni, Rh, Ir, Fe, Co, Os, Zn, un lantánido o una aleación o combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

25 48. El método de la reivindicación 45, en donde el catalizador de isomerización comprende un soporte, comprendiendo el soporte alúmina, óxido sulfatado, arcilla, gel de sílice, fosfato de aluminio, bentonita, caolín, silicato de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, alúmina activada, bauxita, sílice, sílice-alúmina, carbono activado, piedra pómez, circonia, titania, circonio, titanio, kieselguhr o zeolitas.

49. El método de la reivindicación 48, en donde el catalizador de isomerización comprende un soporte de un óxido o hidróxido sulfatado de un metal del Grupo IVB, al menos un compuesto del Grupo IIIA y un metal del Grupo VIII.

5 50. El método de la reivindicación 49, en donde el metal del Grupo IVB comprende circonio, titanio, aleaciones de los anteriores o mezclas de los anteriores y el compuesto del Grupo IIIA comprende galio, indio o mezclas de los anteriores.

10 51. El método de la reivindicación 49, en donde el metal del Grupo VIII comprende Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os, aleaciones de cualquiera de dos o más de los anteriores, o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores.

15 52. El método de la reivindicación 45, en donde el catalizador de isomerización incluye además Fe, Co, Ni, Re, Y, Eu, Tm, Ho, Er, Yb, Tb o mezclas de cualquiera de dos o más de los anteriores.

53. Un método para producir parafinas C_{6+} que comprende:

20 hacer reaccionar catalíticamente hidrógeno, agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua que comprenden hidrocarburos $C_{2+}O_{1+}$ en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y a una presión de desoxigenación para producir un oxigenado que
25 comprende hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$;

hacer reaccionar catalíticamente los hidrocarburos $C_{2+}O_{1-3}$ en presencia de un catalizador de deshidratación a una temperatura de deshidratación y a una presión de deshidratación para producir una corriente de reacción que
30 comprende olefinas C_{2+} y una o más parafinas C_{4+} normales, aromáticos y/o naftenos;

recolectar una porción de las parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos y hacer reaccionar catalíticamente las parafinas C₄₊ normales, aromáticos y/o naftenos en presencia de un catalizador de isomerización para
5 producir una corriente de isoparafinas C₄₊; y

hacer reaccionar catalíticamente las olefinas C₂₊ con las isoparafinas C₄₊ en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura de alquilación y a una presión de alquilación para producir una corriente de producto que
10 comprende parafinas C₆₊.

54. El método de la reivindicación 53, en donde al menos una porción del hidrógeno es un hidrógeno APR producido por un método que comprende hacer reaccionar catalíticamente una primera porción del agua y el hidrocarburo oxigenado
15 soluble en agua en presencia de un catalizador APR a una temperatura de reformación y a una presión de reformación para producir el hidrógeno APR.

55. El método de la reivindicación 53, que comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa
20 que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el polisacárido, disacárido, monosacárido, azúcar, furfural,
25 ácido carboxílico, cetona, furano o una combinación, con hidrógeno en presencia de un segundo catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado soluble en agua.

30 56. El método de la reivindicación 53, que comprende además la etapa de proporcionar una solución acuosa

que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar o una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores y hacer reaccionar catalíticamente el azúcar, 5 alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico o una combinación, con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenolisis a una temperatura de hidrogenolisis y a una presión de hidrogenolisis para producir el hidrocarburo oxigenado 10 soluble en agua.

RESUMEN

Se proporcionan procesos y sistemas de reactor para la conversión de hidrocarburos oxigenados a parafinas útiles como combustibles líquidos. El proceso incluye la conversión
5 de hidrocarburos oxigenados solubles en agua a oxigenados, tales como alcoholes, furanos, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, dioles, trioles y/u otros polioles, seguida por la conversión subsecuente de los oxigenados a parafinas mediante deshidratación y alquilación. Los hidrocarburos
10 oxigenados pueden originarse de cualquier fuente, pero se prefiere los derivados de biomasa.

Virent

3183

118

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0023843

Bogotá D.C., Marzo 16 de 2011 - 10:57:16

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.

NI 830.121.797

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	413733596	15/03/2011	10.549.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	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. 11-036363- -00000-0000

Fecha: 2011-03-25 08:47:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 16 de 2011 - 10:57:16

Virent

3183

119

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0023844

Bogotá D.C., Marzo 16 de 2011 - 10:57:16

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.

NI 830.121.797

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	413733596	15/03/2011	10.549.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.242.000.00	1.242.000.00
				\$1.242.000.00

SON: **UN MILL&OACUTE;N DOSCIENTOS CUARENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-036363- -00000-0000

Fecha: 2011-03-25 08:47:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 16 de 2011 - 10:57:18



No. 11-036363-00000-0000

Fecha: 2011-03-25 08:47:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

☐

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 INVENCION 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

☐