

GÓMEZ-PINZÓN ZULETA

Doctor
José Luis Salazar López
Director de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-111111- -00006-0000

Fecha: 2013-02-22 15:48:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 204

Asunto: **Radicación:** **09-111111**
Trámite: **11**
Evento: **378**
Actuación: **519**
Oficio No.: **21657**
Referencia: **Respuesta a Oficio de Fondo**

MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO, abogado, identificado con la cédula de ciudadanía No. 80.421.942 de Bogotá y la tarjeta profesional de abogado No. 74.555 del Consejo Superior de la Judicatura, actuando en calidad de apoderado de la sociedad VIRENT, INC., solicitante del asunto de la referencia, doy respuesta al Oficio No. 21657, de conformidad con los siguientes argumentos:

1. Sobre la Solicitud de Patente

- 1.1.** Atentamente solicito a ese Despacho tener en cuenta la modificación presentada el 28 de Febrero de 2012, conforme a la cual el nombre de la solicitante cambió a VIRENT, INC.
- 1.2.** De acuerdo a lo solicitado por el Examinador, se ha modificado el título de la invención a: "SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS Y PRODUCTOS QUÍMICOS INDUSTRIALES A PARTIR DE HIDROCARBUROS OXIGENADOS".
- 1.3.** En relación a la objeción por el uso del término "alrededor", el mismo ha sido eliminado de las reivindicaciones donde aparecía.
- 1.4.** Las unidades también han sido convertidas al Sistema Internacional.
- 1.5.** Con respecto a las distintas terminologías: "temperatura de desoxigenación", "presión de desoxigenación", etc. objetadas porque en opinión del Examinador no resultan claras, es preciso señalar que las mismas se refieren a cantidades o conceptos bien conocidos que no deberían representar ninguna dificultad para el experto en la materia

que deseara llevar a cabo la invención. En efecto, todos los términos mencionados por el Examinador al final de la página 2 del Oficio No. 21657, delimitan particulares y bien conocidas reacciones, condiciones y/o procedimientos de síntesis que son del tipo relevante para la presente invención. Una persona experta en el arte no debería tener dificultades en entender que es lo que significa cada uno de esos términos.

- 1.6.** Las reivindicaciones 85 y 126 objetadas por incluir la terminología "insignificantemente efectiva" también han sido modificadas.
- 1.7.** Con respecto a las expresiones "H₂ externo" y "H₂ complementario" las mismas no son equivalentes. Además del H₂ externo, el H₂ complementario puede incluir H₂ reciclado tal como se indica en la memoria descriptiva.
- 1.8.** El Examinador también ha objetado las reivindicaciones 131 a 142 por referirse al método y definir características del sistema. Ahora estas reivindicaciones han sido dirigidas al sistema. La reivindicación 136, además, ha sido resubordinada a la reivindicación 134.
- 1.9.** La reivindicación 156 ha sido modificada de manera de eliminar la definición objetada por el examinador. La reivindicación 157 también ha sido modificada atendiendo las objeciones del Examinador para hacer mención directamente al método.
- 1.10.** Finalmente el Examinador objeta las reivindicaciones porque la solicitud no es concisa y se reclama un alto número de posibles compuestos, catalizadores, etc.

Al respecto, las reivindicaciones de este tipo se utilizan rutinariamente en el contexto de métodos de síntesis de etapas múltiples. Las etapas incluyen los materiales de partida y productos que luego son utilizados como reactivos en etapas subsiguientes. Estas características esenciales que definen las diversas etapas de método están presentes en las reivindicaciones y están soportadas en la descripción presentada de manera tal que una persona que tiene experiencia en el arte pueda producir los compuestos reivindicados.

Con relación a que la solicitud no es concisa, debe decirse que la memoria descriptiva provee una detallada información y guía de las esenciales etapas del procedimiento y de las condiciones para la elaboración de una variedad de productos finales. Una persona entendida en el arte apreciará sin dudar cual es la protección buscada por la solicitud de patente. Esto está avalado por la gran extensión de la memoria descriptiva que incluye un gran número de tablas completas en información no solicitándose nada más allá de lo que un entendido interpreta de la información detallada provista y de sus equivalentes. Adicional y principalmente, no hay fundamento legal que exija que una solicitud de patente deba tener la característica de concisión.

- 1.11.** Se entiende que la descripción y reivindicaciones que se adjuntan al presente memorial, definen diferentes características dentro del mismo concepto técnico y superan las objeciones de redacción y novedad hechas por el Examinador en el oficio que se responde a través del presente documento.

2. Novedad

- 2.1.** Las Reivindicaciones 1, 3-8, 31, 32, 34,38, 45, 47, 50, 52, 54, 55, 56, 57, 60 – 69, 71 – 74, 77-83, 90, 91, 93, 95, 97, 98, 101, 104, 112-119, 121-124, 131, 147, 151, 155 y 157 han sido rechazadas por falta de novedad y nivel inventivo a la luz del Documento US2003220531 (D1), y las reivindicaciones 1 y 157 han sido rechazadas por falta de novedad y nivel inventivo frente al Documento WO9910450 (D2).

- 2.2.** Con respecto a la primera de las objeciones, enfocadas en la reivindicación 1, se disiente respetuosamente con el Examinador dado que ninguno de los documentos citados divulga la producción de compuestos C_{4+} por medio de la desoxigenación de un hidrocarburo oxigenado soluble en agua en presencia de Hidrógeno y un catalizador de desoxigenación para producir oxigenados que comprenden hidrocarburos $C_{1+}O_{1-3}$ que luego se hacen reaccionar catalíticamente en presencia de un catalizador de condensación para producir un compuesto C_{4+} .

- 2.3.** En particular, D1 no incluye una reacción de condensación en donde se forma una nueva unión carbono-carbono como se evidencia por los hidrocarburos producidos, los cuales contienen, como mucho, el mismo número de átomos de carbono que el material de partida (es decir C6, C5, C4, etc.). De manera similar, D2 no divulga una reacción de condensación para la producción de compuestos C₄₊ sino que, a diferencia de esto, describe la despolimerización base-catalizada de lignina en presencia de un alcohol supercrítico, seguida por reacciones de hidrotratamiento secuencial (hidrodesoxigenación e hidrocrackeo) para producir componentes de gasolina (por ejemplo hidrocarburos).

Por lo anterior se puede concluir que las presentes reivindicaciones no se encuentran anticipadas por D1 y/o D2 dado que los mismos no divulgan todas las limitaciones definidas en estas reivindicaciones.

- 2.4.** Con respecto a los cuadros comparativos en relación a las reivindicaciones 104 y 147, estas cláusulas incluyen limitaciones adicionales a aquellas ya analizadas arriba, por ejemplo la generación de H₂ *in situ*. Por ello D1 y D2 no anticipan la novedad de estas cláusulas.

- 2.5.** En relación con el cuadro comparativo referido a la reivindicación 151, esta cláusula, además de contener las limitaciones de las cláusulas a las cuales se subordina, y a las cuales se ha hecho referencia más arriba, define etapas de reacción adicionales, por ejemplo hidrogenólisis de la carga de alimentación, generación de H₂ *in situ*, etc. Por las razones indicadas anteriormente se entiende que D1 no anticipa todas las características involucradas en esta cláusula.

- 2.6.** Con respecto al cuadro comparativo en relación a la reivindicación 155, apoyándose nuevamente en las razones expuestas arriba, D1 no anticipa la reivindicación 155 dado que no divulga todas las características en ella definidas, por ejemplo, condensación para producir un compuesto C₄₊.

- 2.7.** Con relación al cuadro comparativo en referencia a la reivindicación 157 nuevamente valen los comentarios anteriores resaltando que ni D1

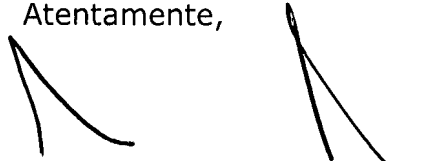
ni D2 divulgan una reacción de condensación para producir compuestos C_{4+} . Por ello la reivindicación no está anticipada.

- 2.8.** Finalmente, el Examinador hace referencia a lo divulgado por D1, por ejemplo condiciones de reacción, catalizadores, e hidrocarburos oxigenados solubles en agua. Dado que estos parámetros se refieren a reivindicaciones secundarias, estas objeciones se ven salvadas por los argumentos esgrimidos arriba.

Notificaciones

Recibiré notificaciones en la Secretaría de su Despacho, en mis oficinas de abogado ubicadas en la Calle 67 No. 7 - 35, oficina 1204, teléfono 3192900, fax 3210295, Bogotá D.C., o al correo electrónico jbenoit@gpzlegal.com.

Atentamente,


MAURICIO JARAMILLO C.
C.C. 80.421.942 de Bogotá
T.P. 74.555 del C.S.Jra.
jbs

Adjunto: Lo anunciado.

6

SINTESIS DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y PRODUCTOS QUIMICOS
INDUSTRIALES A PARTIR DE HIDROCARBUROS OXIGENADOS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de las Solicitudes Provisionales de E.U.A No. 60/985,475 presentada el 5 de Noviembre de 2007, 60/985,500 presentada el 5 de Noviembre de 2007, y 60/905,703 presentada el 8 de Marzo de 2007.

10 La Solicitud no provisional de E.U.A de propiedad común No. 11/800,671 presentada el 7 de Mayo, describe la materia objeto relacionada.

 Las solicitudes no provisionales de E.U.A. de propiedad común No. 11/961,280 y PCT/US07/88417 ambas presentadas el 20
15 de Diciembre de 2007, describen la materia objeto relacionada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

 Se ha colocado una cantidad importante de atención en el
20 desarrollo de nuevas tecnologías para proporcionar energía de recursos diferentes a los combustibles fósiles. La biomasa es un recurso que se muestra prometedor como un combustible fósil alternativo. Al contrario del combustible fósil, la biomasa es también renovable.

25 Un tipo de biomasa es la biomasa vegetal. La biomasa vegetal es la fuente más abundante de carbohidratos en el mundo debido a los materiales lignocelulósicos que componen las paredes celulares en plantas superiores. Las paredes de la célula de la planta se dividen en dos secciones, paredes
30 celulares primarias y paredes celulares secundarias. La pared

celular primaria proporcionará la estructura para expandir las células y está compuesta de tres polisacáridos principales (celulosa, pectina y hemicelulosa) y un grupo de glicoproteínas. La pared celular secundaria, la cual se produce después de que la célula ha terminado de crecer, también contiene polisacáridos y se refuerza a través de la lignina polimérica reticulada covalentemente a la hemicelulosa. La hemicelulosa y pectina se encuentran típicamente en abundancia, pero la celulosa es el polisacárido predominante y la fuente más abundante de carbohidratos.

La mayoría de los vehículos de transporte, ya sean barcos, trenes, aviones y automóviles, requieren alta densidad de energía proporcionada por combustión interna y/o motores de propulsión. Estos motores requieren quemar combustibles limpios los cuales generalmente están en forma líquida o, en menor medida, gases comprimidos. Los combustibles líquidos son más portátiles debido a su densidad de energía alta y su capacidad para bombearse, lo cual facilita el manejo. Esta es la razón por la que la mayoría de los combustibles son líquidos.

Actualmente, la biomasa proporciona la única alternativa renovable para combustible líquido de transporte. A diferencia de aplicaciones nucleares y eólicas, y para la mayor parte 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 ha sido lento en el desarrollo, especialmente para productos de combustible líquido que se ajusten con la infraestructura actual. Aunque una variedad de

combustibles pueden producirse de los recursos de biomasa, tales como etanol, metanol, biodiesel, diesel Fischer-Tropsch, y combustibles gaseosos, tales como hidrógeno y metano, estos combustible 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 cara y plantea preguntas con respecto a su ahorro en carbono neto.

El etanol, por ejemplo, se hace al convertir el carbohidrato a partir de biomasa en azúcar, lo cual luego se convierte en etanol en un proceso de fermentación similar al de la cerveza. El etanol es el biocombustible más ampliamente usado hoy en día con capacidad actual de 4.3 mil millones de galones por año con base en cultivos de almidón, tales como maíz. El etanol, sin embargo, tiene desventajas muy importantes con respecto a su valor energético como un combustible con relación a la cantidad de energía necesaria para producirlo. El etanol producido por fermentación contiene grandes cantidades de agua, comprende típicamente solamente alrededor de 5 por ciento de etanol por volumen en el producto de fermentación agua/alcohol. La remoción de esta agua es altamente consumidora de energía, y a menudo requiere el uso del gas natural como fuente de calor. El etanol también tiene menos contenido energético que la gasolina, lo que significa que toma más combustible para recorrer la misma distancia. El etanol es muy corrosivo para los sistemas de combustión y no puede transportarse en tuberías de petróleo. Como un resultado, el etanol se transporta en la carretera en camiones cisterna, lo cual aumenta su costo total y consumo de energía. Cuando se considera la energía total consumida

por maquinaria agrícola, cultivo, plantación, fertilizantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas basados en petróleo, sistemas de riego, cosecha, transporte a plantas de procesamiento, fermentación, destilación, secado, transporte
5 a terminales de combustible y bombas de venta, y el contenido de energía de combustible de etanol inferior, el valor neto del contenido de energía agregado y suministrado a los consumidores es muy pequeño.

El biodiesel es otra fuente de energía potencial. El
10 biodiesel puede hacerse de aceite vegetal, grasas animales, residuos de aceites vegetales, aceites de microalgas o grasas de restaurantes recicladas, y se produce a través de un proceso en el cual los aceites derivados orgánicamente se combinan con alcohol (etanol o metanol) en presencia de un
15 catalizador para formar éster de etilo o metilo. Los ésteres de etilo o metilo derivados de la biomasa pueden luego mezclarse con combustible de diesel convencional o usarse como un combustible puro (100% biodiesel). El biodiesel también es caro de fabricar y plantea varios temas en su uso
20 y combustión. Por ejemplo, el biodiesel no es adecuado para uso en temperaturas inferiores y requiere manejo especial para evitar la gelificación a temperaturas bajas. El biodiesel también tiende a proporcionar emisiones de óxido de nitrógeno más altas, y no puede transportarse en tuberías de
25 petróleo.

La biomasa puede también ser gasificada para producir un gas de síntesis compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono, también llamado gas de síntesis y biogas de síntesis. El gas de síntesis producido hoy en día se usa
30 directamente para generar calor y energía, pero diversos

tipos de biocombustibles pueden derivarse del gas de síntesis. El hidrógeno puede recuperarse del gas de síntesis, o puede convertirse catalíticamente a metanol. El gas puede también hacerse correr a través de un reactor biológico para producir etanol o convertirse usando el catalizador Fischer-Tropsh en una corriente líquida con propiedades similares al combustible diesel, llamado diesel Fischer-Tropsh. Estos procesos son caros y generan combustibles que no se asimilan fácilmente en la tecnología de transporte actual. Los procesos capaces de convertir la biomasa usando técnicas catalíticas serían especialmente ventajosos debido a su familiaridad dentro de la industria de combustibles actual.

SUMARIO DE LA INVENCION

Un aspecto de la invención es un método para hacer un compuesto C_{4+} que comprende las etapas o acciones de proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ en una fase líquida acuosa y/o una fase de vapor, proporcionando H_2 , haciendo reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción, y, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación a una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} , en donde el compuesto C_{4+} comprende un alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} ,

alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado o una mezcla de los mismos.

En una modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ* generado al hacerse reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o fase de vapor en una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en presencia de un catalizador de reformación de fase acuoso a una temperatura de reformación y presión de reformación para producir el H_2 generado *in situ*.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado comprende polisacáridos, disacáridos, monosacáridos, derivados de celulosa, derivados de lignina, hemicelulosa, azúcares, alcoholes de azúcar o una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado comprende un hidrocarburo $C_{1-12}O_{1-11}$.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado comprende un hidrocarburo $C_{1-6}O_{1-6}$.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo $C_{1-12}O_{1-11}$ comprende un alcohol de azúcar, alditol, derivado celulósico, derivado lignocelulósico, glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa, xilosa, arabitol, eritritol, glicerol, isomalto, lactitol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol, o una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado comprende además el hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ reciclado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
5 compuesto C_{4+} , el oxigenado comprende un alcohol, cetona, aldehído, furano, diol, triol, ácido hidroxí carboxílico, ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
compuesto C_{4+} , el oxigenado comprende metanol, etanol, alcohol
10 n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, pentanol, hexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, 2-metilciclopentanol, hidroxicetonas, cetonas cíclicas, acetona, propanona, butanona, pentanona, hexanona, 2-metilciclopentanona, etilen glicol, 1,3-propanodiol, propilen
15 glicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, metilglioxal, butanodiona, pentanodiona, dicetohexano, hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido
20 láctico, glicerol, furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furan metanol, 2-metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-etil-tetrahidrofurano, 2-metil furano, 2,5-dimetil furano, 2-etil furano, hidroxilmetilfurfural, 3-hidroxitetrahidrofurano, tetrahidro-3-furanol, 5-
25 hidroximetil-2(5H)-furanona, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, ácido tetrahidro-2-furoico, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, alcohol tetrahidrofurfurílico, 1-(2-furil)etanol, y hidroximetiltetrahidrofurfural, isómeros de los mismos, o una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el oxigenado comprende además hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ reciclado.

5 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el alcano C_{4+} comprende un alcano C_{4-30} de cadena recta o ramificada.

10 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el alcano C_{4+} comprende un alcano de cadena recta o ramificada, tal como C_{4-9} , C_{7-14} , C_{12-24} , y una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el alqueno C_{4+} comprende un alqueno C_{4-30} de cadena recta o ramificada.

15 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el alqueno C_{4+} comprende un alqueno de cadena recta o ramificada, tal como C_{4-9} , C_{7-14} , C_{12-24} y una mezcla de los mismos.

20 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el cicloalcano C_{5+} comprende un cicloalcano C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido, y, al menos un grupo sustituido que comprende un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{1+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

25 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el cicloalcano C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido está sustituido con un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquileno C_{3-12} ramificado, un alquileno C_{1-12} de cadena recta, un fenilo o una combinación
30 de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el grupo sustituido es un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquilenos C_{3-4} ramificado, alquilenos C_{1-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el cicloalqueno C_{5+} comprende un cicloalqueno C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido, y, al menos un grupo sustituido es un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquilenos C_{3+} ramificado, un alquilenos C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el cicloalqueno C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido está sustituido con un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquilenos C_{3-12} ramificado, un alquilenos C_{2-12} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el grupo sustituido es un alquilo C_{3-4} , un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquilenos C_{3-4} ramificado, alquilenos C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el arilo comprende un arilo no sustituido.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el arilo comprende un arilo mono-sustituido o multi-sustituido, y al menos un grupo sustituido es un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquilenos C_{3+} ramificado, un alquilenos C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el grupo sustituido es un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquilenos C_{3-12} ramificado, un alquilenos C_{2-12} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el grupo sustituido es un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquilenos C_{3-4} ramificado, un alquilenos C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el arilo fusionado comprende un arilo fusionado no sustituido.

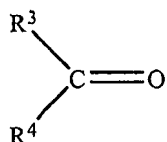
En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el arilo fusionado comprende un arilo fusionado mono-sustituido o multi-sustituido, y al menos un grupo sustituido es un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquilenos C_{3+} ramificado, un alquilenos C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el grupo sustituido es un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquilenos C_{3-4} ramificado, un alquilenos C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el alcohol C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo a la fórmula R^1-OH , en donde R^1 es un alquilo C_{4+} ramificado, alquilo C_{4+} de cadena recta, un alquilenos C_{4+} ramificado, un alquilenos C_{4+} de cadena recta, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un

cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
5 compuesto C₄₊, la cetona C₄₊ comprende un compuesto de acuerdo a la fórmula



, en donde R³ y R⁴ son independientemente un alquilo
10 C₃₊ ramificado, alquilo C₁₊ de cadena recta, un alquilen C₃₊ ramificado, un alquilen C₂₊ de cadena recta, un cicloalcano C₅₊ sustituido, un cicloalcano C₅₊ no sustituido, un cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo o una combinación de los
15 mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, el catalizador de condensación comprende un catalizador ácido, un catalizador base, o un catalizador ácido-base.

20 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, el catalizador de condensación comprende un carburo, nitruro, zirconia, alúmina, sílice, aluminosilicato, fosfato, zeolita, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de vanadio, óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de itrio,
25 óxido de escandio, óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de calcio, hidróxido, heteropoliácido, ácido inorgánico, resina modificada del ácido, resina modificada de base, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
30 compuesto C₄₊, el catalizador de condensación comprende además

un catalizador ácido, un catalizador base, y un catalizador de base ácido.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de condensación comprende además
5 un modificador, tal como Ce, La, Y, Sc, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de condensación comprende además un metal, tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd,
10 Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, una aleación de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende una alúmina
ácida, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina,
15 sílice-alúmina amorfa, aluminosilicato, zirconia, zirconia sulfatada, zirconia de tungsteno, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, dióxido de titanio, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada, resina ácida, heteropoliácido, ácido inorgánico, o una
20 combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además un modificador, tal como Ce, Y, Sc, La, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg,
Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además un óxido
25 de cualquiera de los siguientes: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además 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, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende una zeolita de aluminosilicato.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además un modificador, tal como Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además 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, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende una zeolita de aluminosilicato que contiene el anillo de pentasiló bifuncional.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además un modificador, tal como Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido, y una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido comprende además 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, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador base comprende hidrotalcita, aluminato de zinc, fosfato, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, una aleación de los
5 mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador base comprende además un óxido de cualquiera de los siguientes: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Mg, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P,
10 o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador base comprende además 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
15 mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador base comprende un óxido de metal de Cu, Ni, Zn, V, Zr, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
20 compuesto C_{4+} , el catalizador base comprende aluminato de zinc y un metal, tal como Pd, Pt, Ni, Cu, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido-base comprende
25 hidrotalcita, aluminato de zinc, fosfato, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, una aleación de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido-base comprende además un
30 óxido de cualquiera de los siguientes: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo,

Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido-base comprende además un
5 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, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido-base comprende un óxido
10 binario, tal como combinación de MgO y Al_2O_3 , una combinación de MgO y ZrO_2 , o una combinación de ZnO y Al_2O_3 .

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador ácido-base comprende además un metal, tal como Cu, Pt, Pd, Ni, o una combinación de los
15 mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , 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 los mismos, o una combinación de los
20 mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , 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 los
25 mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el soporte comprende un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, pentóxido de vanadio, ceria, nitruro de boro, heteropoliácido, kieselguhr,

hidroxiapatita, óxido de zinc, cromo, o una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el soporte comprende carbono tratado con peróxido de hidrógeno.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el soporte se modifica al tratar con un modificador, tal como silanos, compuestos alcalinos, compuestos alcalinotérreos, y/o lantánidos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el soporte comprende nanotubos de carbono, fulerenos de carbono, y/o zeolitas.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de desoxigenación y el catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa que comprende un soporte y Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, una aleación de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa comprende además 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 los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el soporte comprende cualquiera de uno de los soportes anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , uno o más del catalizador de reformación en

fase acuosa, catalizador de desoxigenación, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa y catalizador de desoxigenación comprenden la aleación Pt o
5 mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa y
10 catalizador de desoxigenación comprenden una aleación Ru o mezclado con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa
15 comprende una aleación Ni o mezclado con Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación está en el
20 intervalo de alrededor de $\pm 100^{\circ}\text{C}$ $373,15^{\circ}$ Kelvin (100°C) hasta alrededor de $\pm 450^{\circ}\text{C}$ $723,15^{\circ}$ Kelvin (450°C), y, la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
25 compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de $\pm 100^{\circ}\text{C}$ $373,15^{\circ}$ Kelvin (100°C) hasta alrededor de $\pm 300^{\circ}\text{C}$ $573,15^{\circ}$ Kelvin (300°C), y, la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de ~~80°C~~ $353,15^{\circ}$ Kelvin (80°C) hasta ~~400°C~~ $673,15^{\circ}$ Kelvin (400°C), y, la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de ~~100°C~~ $373,15^{\circ}$ Kelvin (100°C) hasta ~~600°C~~ $873,15^{\circ}$ Kelvin (600°C), y, la presión de desoxigenación es al menos ~~$0,1$ atmósfera~~ $10,13$ kPa (10 kPa ($0,1$ atm)ósfera).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de ~~80°C~~ $353,15^{\circ}$ Kelvin (80°C) hasta ~~300°C~~ $573,15^{\circ}$ Kelvin (300°C), y, la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de ~~200°C~~ $473,15^{\circ}$ Kelvin (200°C) hasta ~~280°C~~ $553,15^{\circ}$ Kelvin (280°C), y, la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de ~~100°C~~ $373,15^{\circ}$ Kelvin (100°C) hasta 60°C , y, la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de desoxigenación está en el

intervalo de alrededor de ~~200°C~~473,15° Kelvin (200°C) hasta ~~5280°C~~53,15° Kelvin (280°C), y, la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

5 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación y temperatura de desoxigenación están en el intervalo desde alrededor de ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~450°C~~723,15° Kelvin (450°C), y, la presión de reformación y presión de
10 deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de ~~72~~
~~psig~~496,42 kPa (72 psig) hasta ~~1300~~psig8963 kPa (1300 psig)
(5.0616 hasta 91.39 kg/cm²).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación y temperatura de
15 desoxigenación están en el intervalo desde alrededor de ~~120°C~~393,15° Kelvin (120°C) hasta ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C), y, la presión de reformación y presión de
deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de ~~72~~
~~psig~~496,42 kPa (72 psig) hasta ~~1200~~psig8273 kPa (1200 psig)
20 (5.0616 hasta 84.36 kg/cm²).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación y temperatura de desoxigenación están en el intervalo desde alrededor de
25 ~~200°C~~473,15° Kelvin (200°C) hasta ~~280°C~~553,15° Kelvin (280°C), y, la presión de reformación y presión de
deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 200
psig hasta ~~725~~psighasta 4998 kPa (725 psig) (14.06 hasta
50.9675 kg/cm²).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
30 compuesto C_{4+} , la temperatura de condensación está en el

intervalo de alrededor de ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~500°C~~773,15° Kelvin (500°C), y, la presión de condensación está en el intervalo de alrededor de ~~0 psig~~0 kPa (0 psig) hasta ~~1200 psig~~8273 kPa (1200 psig) (0 hasta 84.36 kg/cm²).

5 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de ~~125°C~~398,15° Kelvin (125°C) hasta ~~450°C~~723,15° Kelvin (450°C), y, la presión de condensación es al menos ~~0.1 atm~~10 kPa (0,1 atm).

10 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de ~~125°C~~398,15° Kelvin (125°C) hasta ~~250°C~~523,15° Kelvin (250°C), y, la presión de condensación está en el intervalo de alrededor de ~~0 psig~~0 kPa (0 psig) hasta ~~700 psig~~4826 kPa (700 psig) (0 hasta 49.21 kg/cm²).

15 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de ~~250°C~~523,15° Kelvin (250°C) hasta ~~425°C~~698,15° Kelvin (425°C).

20 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, la corriente de reacción comprende además agua, y, el método comprende además la etapa o hecho de la eliminación de agua en la corriente de reacción previa a hacer reaccionar el oxigenado en presencia del catalizador de
25 condensación.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C₄₊, la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con H₂ en presencia del catalizador de desoxigenación se conduce en presencia de una cantidad
30 insignificativamente efectiva del H₂ externo.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la relación molar de los átomos de oxígeno totales en los hidrocarburos oxigenados a los átomos de hidrógeno totales en el H_2 externo es menos de 1:1.

5 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método comprende además la etapa o hecho de hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un azúcar, alcohol de azúcar o alcohol polihídrico con H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenólisis en una
10 temperatura de hidrogenólisis y presión de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo oxigenado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de hidrogenólisis es al menos ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C), y, la presión de hidrogenólisis
15 está en el intervalo de alrededor de ~~10 psig~~ de 68,95 kPa (10 psig) hasta 2400 psig 16547 kPa (2400 psig) (0.703 hasta 168.72 kg/cm²).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de hidrogenólisis está en el
20 intervalo de alrededor de ~~110°C~~ 383,15° Kelvin (110°C) hasta ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenólisis comprende
fosfato, Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh,
25 Pt, Pd, Ni, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenólisis comprende
además Au, Ag, Zn, Sn, Bi, B, Cr, Mn, O, aleaciones de los
30 mismos, y una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenólisis comprende además un óxido de metal alcalinotérreo.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenólisis comprende además cualquiera de los soportes anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método comprende además la etapa o hecho de hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano con H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenación en una temperatura de hidrogenación y presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~250°C~~523,15° Kelvin (250°C), y, la presión de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de ~~100 psig~~de 689 kPa (100 psig) hasta 2000 psig hasta 13789 kPa (2000 psig) (7.03 hasta 140.6 kg/cm²).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenación comprende un soporte y Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenación comprende

además Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenación comprende
5 además cualquiera de los soportes anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
10 compuesto C_{4+} , el método comprende además hacer reaccionar catalíticamente el compuesto C_{4+} en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de acabado en una temperatura final y una presión final, en donde el catalizador de acabado comprende un soporte y Cu, Ni, Fe, Co,
15 Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, una aleación de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de acabado comprende además un modificador, tal como Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi,
20 aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el soporte es cualquiera de uno de los soportes anteriores.

Otro aspecto de la invención es un método para hacer un
25 compuesto C_{4+} que comprende las etapas o hechos de proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ en una fase líquida acuosa y/o una fase de vapor, hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua e hidrocarburo oxigenado
30 en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un

catalizador de reformación en fase acuosa en una temperatura de reformación y una presión de reformación para producir el H_2 generado *in situ*, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ* en presencia de un catalizador de desoxigenación en una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción, y, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} , en donde el compuesto C_{4+} comprende un alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, o una mezcla de los mismos.

En una modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método comprende además las acciones o etapas de proporcionar el H_2 complementario, y, hacer reaccionar catalíticamente una porción del hidrocarburo oxigenado con el H_2 complementario en presencia del catalizador de desoxigenación para producir el oxigenado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método comprende además la acción o etapa de hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano con H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenación en una temperatura de hidrogenación y presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método comprende además la acción o etapa de

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un azúcar, alcohol de azúcar o alcohol polihídrico con H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenólisis en una temperatura de hidrogenólisis y presión de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo oxigenado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado soluble en agua comprende cualquiera de los hidrocarburos oxigenados anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa comprende cualquiera de los catalizadores de reformación de fase acuosa anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , uno o más de los catalizadores de desoxigenación, catalizador de reformación en fase acuosa, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa y catalizador de desoxigenación comprenden la aleación Pt o en mezcla con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa y catalizador de desoxigenación comprende una aleación Ru o en mezcla con Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de reformación en fase acuosa comprende una aleación Ni o en mezcla con Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenación comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenación anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de hidrogenólisis comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenólisis anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) hasta alrededor de ~~450°C~~ 723,15° Kelvin (450°C), y, la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de ~~80°C~~ 353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C), y, la presión de reformación es

una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de desoxigenación está en el
5 intervalo de alrededor de ~~100°C~~ $373,15^{\circ}$ Kelvin (100°C) hasta ~~600°C~~ $873,15^{\circ}$ Kelvin (600°C), y, la presión de desoxigenación es al menos ~~$0,1$ atmósfera~~ $10,13$ kPa (10 kPa ($0,1$ atm)ósfera).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de reformación y temperatura de
10 desoxigenación están en el intervalo desde alrededor de ~~100°C~~ $373,15^{\circ}$ Kelvin (100°C) hasta ~~450°C~~ $723,15^{\circ}$ Kelvin (450°C), y, la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de ~~72 psig~~ $496,42$ kPa (72 psig) hasta ~~1300 psig~~ 8963 kPa (1300 psig)
15 (5.0616 hasta 91.39 kg/cm²).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de condensación está en el
intervalo de alrededor de ~~80°C~~ $353,15^{\circ}$ Kelvin (80°C) hasta ~~500°C~~ $773,15^{\circ}$ Kelvin (500°C), y, la presión de condensación es
20 al menos ~~$0,1$ atm~~ 10 kPa ($0,1$ atm).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la corriente de reacción comprende además agua, y, el método comprende además la acción o etapa de la
eliminación de agua en la corriente de reacción previo a
25 hacer reaccionar el oxigenado en presencia del catalizador de condensación.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ* en
30 presencia del catalizador de desoxigenación se conduce en

presencia de una cantidad insignificativamente efectiva del H_2 externo.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la relación molar de los átomos oxigenados
5 totales en los hidrocarburos oxigenados a los átomos de hidrógeno totales en el H_2 externo es menos de 1:1.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método comprende además hacer reaccionar catalíticamente el compuesto C_{4+} en la fase líquida y/o fase
10 de vapor en presencia de un catalizador de acabado en una temperatura final y una presión final, en donde el catalizador de acabado comprende un soporte y Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, una aleación de los mismos, o una combinación de los mismos.

15 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el catalizador de acabado comprende además un modificador, tal como Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi, aleaciones de los mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
20 compuesto C_{4+} , el soporte comprende cualquiera de uno de los soportes anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método se realiza en un sistema de reactor que comprende uno o más recipientes del reactor, en donde el
25 sistema del reactor se adapta para configurarse como flujo continuo, lote, semi-lote, multisistema o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el sistema del reactor comprende además uno o
30 más de un lecho catalítico fluidizado, un lecho oscilante,

lecho fijo, lecho móvil o una combinación de los mismos, en donde cada lecho se adapta para alojarse dentro de un recipiente del reactor.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el método se realiza en el sistema de reactor de flujo continuo en equilibrio en régimen permanente.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el sistema del reactor comprende además un lecho de reformación adaptado para contener el catalizador de reformación en fase acuosa, un lecho de desoxigenación adaptado para contener el catalizador de desoxigenación, y, un lecho de condensación adaptado para contener el catalizador de condensación.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el lecho de reformación y lecho de desoxigenación se orientan en una configuración en apilado, lado a lado o paralelo, y, los lechos de reformación y de desoxigenación se alojan dentro de un recipiente del reactor sencillo.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el lecho de reformación se aloja dentro de un recipiente del reactor de reformación, y, el lecho de desoxigenación se aloja dentro de un recipiente del reactor de desoxigenación.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el lecho de condensación se aloja dentro de un recipiente del reactor de condensación.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el recipiente del reactor sencillo se adapta además para alojar el lecho de condensación.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el lecho de reformación, lecho de desoxigenación, y lecho de condensación se orientan en una configuración en apilado, lado a lado o paralelo dentro del
5 recipiente del reactor sencillo.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el sistema de reactor de flujo continuo se orienta para proporcionar el flujo horizontal, vertical o diagonal.

10 En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el lecho de desoxigenación se aloja dentro de un recipiente del reactor de desoxigenación que proporciona el flujo hacia arriba, y, el lecho de condensación se aloja dentro de un recipiente del reactor de condensación que
15 proporciona el flujo hacia abajo.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , cada reacción catalítica se presenta en equilibrio en régimen permanente.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
20 compuesto C_{4+} , la temperatura de hidrogenólisis está en el intervalo de alrededor de ~~110°C~~383,15° Kelvin (110°C) hasta ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2
25 externo, o H_2 reciclado.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , la temperatura de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~250°C~~523,15° Kelvin (250°C), y, la presión de hidrogenación
30 está en el intervalo de alrededor de ~~100 psi~~de 689 kPa (100

psig) hasta 2000 psig hasta 13789 kPa (2000 psig) (7.03 hasta 140.6 kg/cm²).

Otro aspecto de la invención es un método para hacer un compuesto C_{4+} que comprende las acciones o etapas de

5 proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano, o una combinación de los mismos; hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o de vapor el azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano, o combinación, con H_2 en

10 presencia de un catalizador de hidrogenación en una temperatura de hidrogenación y presión de hidrogenación para producir un hidrocarburo oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$, hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en la fase líquida

15 y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa en una temperatura de reformación y una presión de reformación para producir el H_2 generado *in situ*, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ*

20 en presencia de un catalizador de desoxigenación en una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$, y, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de

25 condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} , en donde el compuesto C_{4+} comprende un alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, o una mezcla de los mismos.

En una modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un
5 compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado comprende cualquiera de los hidrocarburos oxigenados anteriores, el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados anteriores, el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} anteriores, el catalizador de hidrogenación comprende
10 cualquiera de los catalizadores de hidrogenación anteriores, el catalizador de reformación en fase acuosa comprende cualquiera de los catalizadores de reformación de fase acuosa anteriores, el catalizador de condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación anteriores,
15 y, el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , uno o más del catalizador de hidrogenación, catalizador de reformación en fase acuosa, catalizador de
20 desoxigenación, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

Otro aspecto de la invención es un método para hacer un compuesto C_{4+} que comprende la acción o etapas de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido,
25 disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, o una combinación de los mismos; hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o de vapor el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, o combinación, con H_2 en
30 presencia de un catalizador de hidrogenólisis en una

temperatura de hidrogenólisis y presión de hidrogenólisis para producir un hidrocarburo oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$, hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa en una temperatura de reformación y una presión de reformación para producir el H_2 generado *in situ*, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ* en presencia de un catalizador de desoxigenación en una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$, y, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} , en donde el compuesto C_{4+} comprende un alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, o una mezcla de los mismos.

20 En una modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el hidrocarburo oxigenado comprende cualquiera de los hidrocarburos oxigenados anteriores, el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados anteriores, el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} anteriores, el catalizador de hidrogenólisis comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenólisis anteriores, 30 el catalizador de reformación en fase acuosa comprende

cualquiera de los catalizadores de reformación de fase acuosa anteriores, el catalizador de condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación anteriores, y, el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , uno o más del catalizador de hidrogenólisis, catalizador de reformación en fase acuosa, catalizador de desoxigenación, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

Otro aspecto de la invención es un método para hacer un compuesto C_{4+} que comprende las acciones o etapas de proporcionar un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una fase líquida acuosa y/o una fase de vapor, y, hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} , en donde el compuesto C_{4+} comprende un alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+} , el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados anteriores, el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} anteriores, el catalizador de condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación anteriores, y, el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación anteriores.

Otro aspecto de la invención es una composición que comprende uno o más compuestos C_4+ que pueden hacerse por cualquiera de uno de los métodos anteriores.

En una modalidad ejemplar de la composición, la
5 composición comprende benceno, tolueno, xileno, etil benceno, para xileno, meta xileno, orto xileno, aromáticos C_9 , un isómero de los mismos, o una mezcla de los mismos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS DE LAS MODALIDADES

10

EJEMPLARES

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

La Figura 2 ilustra las rutas químicas potenciales que
15 permiten que los carbohidratos, tales como azúcares, se conviertan a hidrocarburos no oxigenados.

La Figura 3 es una ilustración de diversas trayectorias de reacción que se involucran en la desoxigenación de sorbitol para oxigenados e hidrógeno APR.

La Figura 4 es una ilustración de los equilibrios
20 termodinámicos a lo largo de la trayectoria de reacción para convertir la acetona a 2-metil pentano a $\pm 100^\circ C$ $373,15^\circ$ Kelvin $(100^\circ C)$ y $400^\circ C$ $673,15^\circ$ Kelvin $(400^\circ C)$.

La Figura 5 es una gráfica que ilustra las constantes de
25 equilibrio asociadas con los productos de reacción intermediarios y la conversión general para la reacción de 2 moles de acetona con 3 moles de hidrógeno para formar 1 mol de 2-metilpentano y 2 moles de agua.

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

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

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

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

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

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

La Figura 12 es una gráfica que ilustra la distribución de carbono de mono-oxigenados producido de glicerol.

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

La Figura 14 es una gráfica que ilustra el porcentaje de la alimentación de carbono que sale como oxigenados de la conversión de una corriente de alimentación del oxigenado a los compuestos C_{5+} como una función de tiempo.

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

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

5 La Figura 17 es una gráfica que muestra el porcentaje de peso total de la parafina y los compuestos aromáticos derivados de la conversión de una corriente de alimentación de sacarosa y xilosa.

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

La Figura 19 es una gráfica que ilustra el porcentaje de carbono recuperado como los hidrocarburos aromáticos de la
15 producción de gasolina de sorbitol, se muestra como un porcentaje de carbono presente en la alimentación.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS MODALIDADES EJEMPLARES

Existe una necesidad para nuevos biocombustibles y
20 especialmente biocombustibles capaces de usarse en la infraestructura actual, principalmente el mismo sistema de distribución y los mismos motores sin la necesidad de modificaciones especiales. También existe una necesidad para nuevos biocombustibles que no dependan de microorganismos,
25 enzimas u otros procesos de fabricación caros y delicados. Existe también una necesidad para procesos para convertir la biomasa a combustibles de hidrocarburos que tengan una mayor cantidad de contenido de energía que el etanol, y con un consumo de energía más bajo como parte del proceso de
30 fabricación. Un proceso capaz de convertir la biomasa usando

técnicas catalíticas sería especialmente ventajoso debido a su familiaridad dentro de la industria del combustible actual.

La presente invención se refiere a métodos, sistemas de reactor y catalizadores para producir hidrocarburos, cetonas y alcoholes de hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa, tales como azúcares, alcoholes de azúcar, celulósicos, lignocelulosas, hemicelulosas, sacáridos y similares. Los hidrocarburos e hidrocarburos mono-oxigenados producidos son útiles en productos combustibles, tales como gasolina sintética, combustible diesel y/o combustibles de avión, y como productos químicos industriales.

La presente invención se dirige a métodos, sistemas de reactor y catalizadores para producir los alcanos C_{4+} , alquenos C_{4+} , cicloalcanos C_{5+} , cicloalquenos C_{5+} , arilos, arilos fusionados, alcoholes C_{4+} , cetonas C_{4+} , y mezclas de los mismos (colectivamente referidos en la presente como "compuestos C_{4+} "), de hidrocarburos oxigenados. Los hidrocarburos C_{4+} tienen desde 4 hasta 30 átomos de carbono y pueden ser alcano o alquenos de cadena recta o ramificada, o aromáticos (arilos) o cicloalcanos mono-sustituídos, multi-sustituídos o no sustituídos. Los alcoholes C_{4+} y cetonas C_{4+} pueden ser cíclicos, de cadena recta o ramificada, y tienen desde 4 hasta 30 átomos de carbono. Las fracciones más ligeras, principalmente C_4-C_9 , pueden separarse para uso de gasolina. Las fracciones moderadas, tales como C_7-C_{14} , pueden separarse para combustible de aviones, mientras las fracciones más pesadas, esto es, $C_{12}-C_{24}$, pueden separarse para uso en diesel. Las fracciones más pesadas pueden usarse como lubricantes o gasolina para producir gasolina adicional

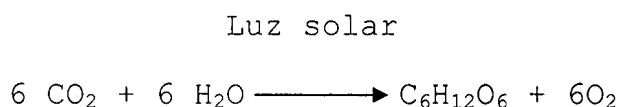
y/o fracciones de diesel. Los compuestos C_{4+} pueden también encontrar uso como productos químicos industriales, tales como xileno, ya sea como un producto intermediario o final.

El proceso general se ilustra en la Figura 1. Una
5 solución de corriente de alimentación que contiene un hidrocarburo oxigenado soluble en agua tiene uno o más átomos de carbono se hace reaccionar con hidrógeno sobre un catalizador de desoxigenación para producir los oxigenados, y luego los oxigenados se hacen reaccionar sobre un catalizador
10 de condensación bajo condiciones de temperatura y presión efectivas para causar una reacción de condensación que produce los compuestos C_{4+} . El hidrógeno puede originarse de cualquier fuente, pero se deriva preferiblemente *in situ* o en paralelo de la biomasa usando reformación en fase acuosa. El
15 hidrógeno y los hidrocarburos oxigenados pueden también complementarse con hidrógeno reciclado e hidrocarburos oxigenados derivados del proceso. El hidrocarburo oxigenado puede ser un monosacárido, disacárido, polisacárido, celulosa, hemicelulosa, lignina, azúcar, alcohol de azúcar u
20 otros alcoholes polihídricos, o puede derivarse de la hidrogenación de un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano, o 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 los compuestos C_{4+} se derivan de los componentes de la biomasa usando el proceso catalítico en lugar de microorganismos, enzimas, gasificación de temperatura alta o métodos de transesterificación. La presente invención puede también
30 generar hidrógeno *in situ* para evitar la dependencia de

fuentes de hidrógeno externas, tales como hidrógeno generado de la corriente de reformación de gas natural, o la electrólisis o termólisis del agua. La presente invención también genera agua, la cual puede reciclarse y usarse en procesos en dirección ascendente o regresarse al medio ambiente. La presente invención también es capaz de generar gases de combustibles no condensables para los propósitos de proporcionar una fuente de calor dentro del sistema del reactor o para procesos externos.

Los carbohidratos son los compuestos orgánicos que se presentan naturalmente, más ampliamente distribuidos, en la Tierra. Los carbohidratos se producen durante la fotosíntesis, un proceso en el cual la energía del sol se convierte en energía química al combinar el dióxido de carbono con agua para formar carbohidratos y oxígeno:



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

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 al

formar etanol a temperaturas ambiente. La tecnología de fermentación esencialmente des-funcionaliza el azúcar altamente reactivo para generar un hidrocarburo parcialmente oxidado, etanol. El etanol, sin embargo, tiene desventajas muy importantes con respecto a su valor energético como se resalta anteriormente.

La Figura 2 muestra rutas químicas potenciales que permiten a los carbohidratos, tales como azúcares, convertirse a hidrocarburos no oxigenados. Los carbohidratos solubles en agua se conocen para reaccionar con hidrógeno sobre catalizadores para generar alcoholes polihídricos, ya sea por hidrogenación o hidrogenólisis. El hidrógeno históricamente se ha generado externamente, esto es, de gas natural o por otros procesos, pero puede ahora generarse *in situ* o en paralelo de acuerdo a la presente invención a través de la reformación en fase acuosa del alcohol polihídrico.

La reformación en fase acuosa (APR, por sus siglas en inglés) del alcohol polihídrico procede a través de la formación de un aldehído (mostrado en la Figura 2) donde el aldehído se hace reaccionar sobre un catalizador con agua para formar hidrógeno, dióxido de carbono, y un alcohol polihídrico más pequeño. El alcohol polihídrico puede además hacerse reaccionar con hidrógeno sobre un catalizador a través de una serie de reacciones de desoxigenación para formar ya sea alcohol, cetona, o especies de aldehídos que pueden experimentar reacciones de condensación para formar ya sea compuestos de cadena recta de número de carbono más grande, compuestos de cadena ramificados, o compuestos cíclicos. Las reacciones de condensación pueden ser ya sea

catalizadas por ácido, catalizadas por base, o catalizadas tanto por ácido como base. Los compuestos resultantes pueden ser hidrocarburos o hidrocarburos que contienen oxígeno, el oxígeno de los cuales puede removerse a través de la reacción
5 con hidrógeno sobre un catalizador. Los productos condensados resultantes incluyen alcoholes C_4+ , cetonas C_4+ , alcanos C_4+ , alquenos C_4+ , cicloalcanos C_5+ , cicloalquenos C_5+ , arilos, arilos fusionados, y mezclas de los mismos. Las mezclas pueden dividirse y mezclarse para producir las mezclas
10 apropiadas de las moléculas típicamente usadas en la gasolina, combustible de aviones, o combustibles líquidos de diesel, o en procesos industriales.

La des-funcionalización comienza al hacer reaccionar la glucosa con hidrógeno en ya sea una reacción de hidrogenación
15 o reacción de hidrogenólisis para convertir la molécula de azúcar cíclica a su alcohol lineal correspondiente, sorbitol, o alcoholes polihídricos inferiores, tales como glicerol, propilen glicol, etilen glicol, xilitol, entre otros. Como se indica arriba, el hidrógeno puede ser de cualquier fuente,
20 pero es preferiblemente hidrógeno generado *in situ* por reformación en fase acuosa o hidrógeno en exceso reciclado del sistema del reactor.

Durante el proceso de reformación en fase acuosa, el carbohidrato primero experimenta deshidrogenación para
25 proporcionar intermediarios absorbidos, previo al desdoblamiento de los enlaces C-C o C-O. El desdoblamiento posterior de los enlaces C-C lleva a la formación del CO y H_2 , con el CO que luego se hace reaccionar con agua para formar CO_2 y H_2 por la reacción de cambio de agua-gas.
30 Diversos métodos y técnicas APR se describen en las Patentes

de E.U.A Nos. 6,699,457; 6,964,757 y 6,964,758; y Solicitud de Patente de E.U.A No. 11,234,727 (todas para Cortright et al., y tituladas "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); y Patente de E.U.A No. 6,953,873 (para Cortright et al., y titulada "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); y Solicitud de Patente Internacional co-pendiente de propiedad común No. PCT/US2006/048030 (para Cortright et al., y titulada "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"), todas las cuales se incorporan en la presente para referencia. El término "reformación en fase acuosa" y "APR" genéricamente deberán indicar la reforma de los hidrocarburos oxigenados y agua para proporcionar hidrógeno y dióxido de carbono, independientemente de si las reacciones toman lugar en la fase gaseosa o en la fase líquida condensada. El "APR H2" deberá genéricamente referirse al hidrógeno producido por el proceso APR.

El hidrocarburo oxigenado resultante, principalmente el sorbitol o glicerol, propilen glicol, etilen glicol, xilitol, etc., se desfuncionalizan además a través de las reacciones de desoxigenación para formar los oxigenados, tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, dioles, trioles, ácidos hidroxí carboxílicos, y ácidos carboxílicos para uso en las últimas reacciones de condensación. La Figura 3 ilustra diversas trayectorias de reacción involucradas en la desoxigenación de sorbitol para los oxigenados e hidrógeno APR. En general, sin limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que las reacciones de desoxigenación involucran una combinación de diversas trayectorias de reacción diferentes, incluyendo sin limitación:

hidrodesoxigenación, deshidrogenación-hidrogenación consecutiva, hidrogenólisis, reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, resultando en la remoción del oxígeno del hidrocarburo oxigenado para llegar a una molécula de hidrocarburo que tiene la fórmula general $C_{1+}O_{1-3}$.

Los oxigenados producidos luego se convierten en los compuestos C_{4+} por condensación. Sin limitarse a ninguna teoría específica, se cree que las reacciones de condensación ácidas generalmente consisten de una serie de etapas que involucran: (a) la deshidratación de oxigenados a olefinas; (b) oligomerización de las olefinas; (c) reacciones de crequeo; (d) ciclización de las olefinas más grandes para formar los aromáticos; (e) isomerización de parafina; y (f) reacciones de transferencia de hidrógeno para formar parafinas. Las reacciones básicas de condensación se creen que consisten generalmente de una serie de etapas que involucran: (1) condensación de aldol para formar una β -hidroxicetona o β -hidroxialdehído; (2) deshidratación de la β -hidroxicetona o β -hidroxialdehído para formar una enona conjugada; (3) hidrogenación de la enona conjugada para formar una cetona o aldehído, que puede participar en reacciones de condensación adicionales o conversión a un alcohol o hidrocarburo; y (4) hidrogenación de los carbonilos a alcoholes, o al contrario. Las reacciones de condensación ácido-base se creen que involucran generalmente cualquiera de las etapas de reacción ácidas y/o básicas previas.

En ciertas modalidades, las reacciones de condensación se presentan en temperaturas y presiones de condensación típicas. Sin embargo, en diversas modalidades, puede también ser más favorable realizar las reacciones de condensación en

condiciones de temperatura y/o presión que son elevadas en comparación con los procesos de condensación típicos. Generalmente, se realizan las reacciones de condensación bajo condiciones elevadas que resultan en termodinámica desfavorable que limita el alcance de la conversión a productos de condensación. La presente invención ha revelado que al realizar la reacción con los catalizadores de condensación y en las temperaturas y presiones descritas a continuación vencen estas limitaciones y promueven inesperadamente una conversión inmediata de los productos de condensación para los hidrocarburos, cetonas y alcoholes. La conversión, a su vez, remueve los productos de condensación de la reacción, superando así las limitaciones termodinámicas del sistema para permitir que se presenten reacciones de condensación adicionales. Las condiciones de temperatura y/o presión elevadas también evitan la conversión excesiva de los oxigenados directamente a sus hidrocarburos correspondientes. El proceso también tiene el beneficio de permitir que se presenten reacciones de condensación, reacciones de desoxigenación y reacciones APR en un reactor sencillo y bajo equilibrio en régimen permanente.

Para cualquier reacción dada, el cambio de energía libre es indicativo de que favorece la reacción delantera. Entre más negativo sea el cambio de energía libre, más favorable la reacción. Como un resultado, las reacciones asociadas con un cambio altamente negativo en la energía libre son generalmente favorables y tienen el potencial para exhibir conversiones altas para los productos de reacción. A la inversa, las reacciones asociadas con los cambios positivos en la energía libre no son favorables y son inherentemente

limitados en la medida en que los reactivos se convierten a los productos. Como una ilustración, la Figura 4 muestra los cambios de energía libres asociados con las etapas a lo largo de la trayectoria de la reacción para convertir la acetona e hidrógeno a un hidrocarburo C_6 (2-metilpentano) y agua a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) y ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C). Los niveles de energía libres conocidos de los intermediarios estables derivados a lo largo de esta trayectoria se muestran con una línea sólida. La primera etapa en la trayectoria de reacción es la condensación de aldol de dos moléculas de acetona para formar una molécula de alcohol de diacetona. La reacción en la temperatura inferior (~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C)) tiene un cambio de energía libre de -53 KJ/mol y se favorece termodinámicamente, mientras la reacción en la temperatura más alta (~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C)) es menos favorable debido al cambio de energía libre de -10 KJ/mol. La implicación es que la conversión máxima de la acetona pura al alcohol de diacetona para esta etapa disminuye a medida que la temperatura se incrementa (más del 99% de conversión máxima teórica a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) en presión atmosférica, para solamente 15% a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) en presión atmosférica). En consecuencia, la limitación del equilibrio termodinámico impone un límite absoluto a la cantidad de alcohol de diacetona que puede producirse bajo condiciones dadas y en la ausencia de otras reacciones. Esto se ilustra además en la Figura 5, la cual proporciona las constantes de equilibrio asociadas con los productos de reacción intermediarios y la conversión general para la reacción de 2 moles de acetona con 3 moles de hidrógeno para formar 1 mol de 2-metilpentano y 2 moles de agua. Se puede

observar que la constante de equilibrio para la conversión de acetona a alcohol de diacetona disminuye con el aumento de la temperatura.

La presente invención evita este problema al convertir
5 inmediatamente el producto de condensación a un compuesto que proporciona un ambiente de reacción más favorable. En el caso anterior, al remover el alcohol de diacetona de la mezcla de reacción a través de una reacción de deshidratación que forma óxido de mesitilo, el alcohol de diacetona adicional puede
10 formarse. En particular, la combinación de una etapa de condensación y deshidratación para proporcionar óxido de mesitilo y agua de la acetona proporciona un ambiente de reacción ligeramente más favorable. Como se ilustra en la Figura 5, la conversión de acetona a óxido de mesitilo y agua
15 es ligeramente más favorable a temperaturas más altas.

La presión del sistema de reacción total también tiene un efecto benéfico en la extensión teórica máxima a la cual el reactivo puede formar un producto. Considerando el ejemplo de reacción de condensación anterior, la conversión de la
20 acetona a alcohol de diacetona se limita a 15% a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) en presión atmosférica con alimentación de acetona pura. Al incrementar la presión del sistema a 600 psi de presión nanométrica (42.18 kg/cm^2), la conversión en equilibrio cambia de manera que el 76% de la conversión puede
25 alcanzarse a la misma temperatura. Para las reacciones que exhiben una disminución neta en el número de moles del producto como se compara a los moles del reactivo, un incremento en la presión del sistema (con todas las otras condiciones mantenidas constantes) actuarán para incrementar
30 el equilibrio de la conversión del producto. Para la

conversión general de las cetonas a hidrocarburos, existe típicamente una disminución neta en moles del producto comparado a los moles del reactivo, de esta manera presiones de reacción más altas llevarían a conversiones de equilibrio potencial más altas.

La presente invención alcanza un balance con las limitaciones termodinámicas anteriores al operar con catalizadores de condensación y en condiciones de temperatura y presión que compensan cualquier reducción en la producción de productos de condensación con un incremento en la conversión a otros productos en dirección descendente. Los cinéticos del sistema completo también son más favorables de tal manera que los productos pueden producirse continuamente y en una relación más deseable. En términos de producción en escala, después del encendido, los sistemas del reactor pueden ser procesos controlados, y las reacciones podrían proceder en equilibrio en régimen permanente.

Oxigenados.

Los compuestos C_{4+} se derivan de los oxigenados. Como se usa en la presente, los "oxigenados" genéricamente se refieren a compuestos de hidrocarburo que tienen 1 o más átomos de carbono y entre 1 y 3 átomos de oxígeno (referidos en la presente como hidrocarburos $C_{1+}O_{1-3}$), tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos carboxílicos, dioles y trioles. Preferiblemente, los oxigenados tienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o 2 hasta 6 átomos de carbono, o 3 hasta 6 átomos de carbono. Los alcoholes pueden incluir, sin limitación, alcoholes C_{1+} primarios, secundarios, lineales, ramificados o

cíclicos, tales como metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol isobutílico, butanol, pentanol, ciclopentanol, hexanol, ciclohexanol, 2-metil-ciclopentanona, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, e isómeros de los mismos. Las cetonas pueden incluir, sin limitación, hidroxicetonas, cetonas cíclicas, dicetonas, acetona, propanona, 2-oxopropanal, butanona, butano-2,3-diona, 3-hidroxibutan-2-ona, pentanona, ciclopentanona, pentano-2,3-diona, pentano-2,4-diona, hexanona, ciclohexanona, 2-metil-ciclopentanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, metilglioxal, butanodiona, pentanodiona, dicetohexano, e isómeros de los mismos. Los aldehídos pueden incluir, sin limitación, hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, undecanal, 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, ácido hepanóico, isómeros y derivados de los mismos, incluyendo derivados hidroxilados, tales como ácido 2-hidroxibutanoico y ácido láctico. Los dioles pueden incluir, sin limitación, etilen glicol, propilen glicol, 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, dodecanodiol, e isómeros de los mismos. Los trioles pueden incluir, sin limitación, glicerol, 1,1,1 tris(hidroximetil)-etano (trimetiloetano), trimetilolpropano, hexanotriol, e isómeros de los mismos. Los furanos y furfuralos incluyen, sin limitación, furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furan metanol, 2-metil-

tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-metil
furano, 2-etil-tetrahidro furano, 2-etil furano,
hidroxilmetilfurfuralo, 3-hidroxitetrahidrofurano,
tetrahidro-3-furanol, 2,5-dimetil furano, 5-hidroximetil-
5 2(5H)-furanona, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona,
ácido tetrahidro-2-furoico, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-
furanona, alcohol tetrahidrofurfurílico, 1-(2-furil)etanol,
hidroximetiltetrahidrofurfural, e isómeros de los mismos.

Los oxigenados pueden originarse de cualquier fuente,
10 pero se derivan preferiblemente de la biomasa. Como se usa en
la presente, el término "biomasa" se refiere a, sin
limitación, materiales orgánicos producidos por plantas (tal
como hojas, raíces, semillas y tallos), y desechos
metabólicos de animales y microbianos. Las fuentes comunes de
15 biomasa incluyen: (1) desechos agrícolas, tales como tallos
de maíz, paja, cáscaras de semillas, residuos de caña de
azúcar, bagazo, cáscaras, y estiércol del ganado, aves de
corral, y cerdos; (2) materiales de madera, tales como madera
o corteza, aserrín, barra de madera, y sobras molidas; (3)
20 residuos municipales, tal como residuos de papel y recortes
de jardín; y (4) cultivos energéticos, tales como álamos,
sauces, cambio de césped, alfalfa, pasto azul, maíz, frijol
de soya, y similares. El término también se refiere a los
bloques de construcción primarios anteriores, principalmente,
25 sacáridos, lignina, celulósicos, hemicelulosa y almidones,
entre otros.

Los oxigenados de biomasa pueden producirse por
cualquier método conocido. Tales métodos incluyen las
tecnologías de fermentación usando las enzimas o
30 microorganismos, reacciones Fischer-Tropsch para producir los

alcoholes alfa C₂₋₁₀ y las tecnologías de pirolisis para producir alcoholes de aceite entre otros. En una modalidad, los oxigenados se producen usando las tecnologías de reformación catalítica, tales como la tecnología BioFormingTM desarrollada por Virent Energy Systems, Inc. (Madison, Wisconsin).

Hidrocarburos Oxigenados

En una modalidad, los oxigenados se derivan de la reformación catalítica de los hidrocarburos oxigenados. Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene uno o más átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno (referidos en la presente como hidrocarburos C_{1+O₁₊}). Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado tiene 2 hasta 12 átomos de carbono (hidrocarburo C_{1-12O₁₋₁₁}), y más preferiblemente 2 hasta 6 átomos de carbono (hidrocarburo C_{1-6O₁₋₆}). El hidrocarburo oxigenado puede también tener una relación de oxígeno a carbono en el intervalo desde 0.5:1 hasta 1.5:1, incluyendo relaciones de 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0, y otras relaciones entre estas. En un ejemplo, el hidrocarburo oxigenado tiene una relación oxígeno a carbono de 1:1. Los ejemplos no limitantes de los hidrocarburos oxigenados solubles en agua preferidos incluyen monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, azúcar, alcoholes de azúcar, alditoles, etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido taurárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas,

cetopentosas, cetohehexosas, alditoles, hemicelulosas, derivados celulósicos, derivados lignocelulósicos, almidones, polioles y similares. Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado incluye azúcar, alcoholes de azúcar, sacáridos y
5 otros alcoholes polihídricos. Más preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado es un azúcar, tal como glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como arabitól, eritritól, glicerol, isomalto, lactitol, malitol, mannitol, sorbitol, xilitol,
10 ribitol, o glicol.

Los hidrocarburos oxigenados también deberán referirse a e incluyen los alcoholes derivados por hidrogenación o hidrogenólisis de cualquiera de los anteriores. En ciertas modalidades, puede ser preferible convertir el hidrocarburo
15 oxigenado de partida a otra forma de hidrocarburo oxigenado que puede convertirse más fácilmente a los oxigenados deseados (por ejemplo, alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos). Por ejemplo, algunas azúcares no pueden convertirse eficientemente a oxigenados como se
20 compara a sus derivados de alcohol de azúcar correspondientes. Por lo tanto, puede ser deseable para convertir el material de partida, tal como un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, o furano, es su derivado de alcohol correspondiente, tal como por hidrogenación, o a
25 moléculas de alcohol pequeñas, tales como por hidrogenólisis.

Se conocen varios procesos para hidrogenar azúcares, furfurales, ácidos carboxílicos, cetonas, y furanos a su forma de alcohol correspondiente, incluyendo aquellos descritos por: B.S. Kwak et al. (WO2006/093364A1 y WO
30 2005/021475 A1), que involucran la preparación de alditoles

de azúcar de los monosacáridos por hidrogenación sobre un catalizador de rutenio; y Elliot et al. (Patentes de E.U.A Nos. 6,253,797 y 6,570,043), describen el uso de un catalizador de rutenio libre de renio y níquel en más de 75% de soporte de dióxido de titanio de rutilo para convertir azúcares a alcoholes de azúcar, todos incorporados en la presente para referencia. Otros catalizadores de rutenio adecuados se describen por Arndt et al. en la Solicitud de Patente publicada de E.U.A 2006/0009661 (presentada el 3 de Diciembre de 2003), y Arena en las Patentes de E.U.A Nos. 4,380,679 (presentadas el 12 de Abril de 1982), 4,380,680 (presentada el 21 de Mayo de 1982), 4,503,274 (presentada el 8 de Agosto de 1983), 4,382,150 (presentada el 19 de Enero de 1982), y 4,487,980 (29 de Abril de 1983), todas incorporadas en la presente para referencia. El catalizador de hidrogenación generalmente incluye 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 puede también incluir cualquiera de los soportes descritos a continuación y dependen en la funcionalidad deseada del catalizador. Otros materiales del catalizador de hidrogenación efectivos incluyen ya sea un soporte de níquel o rutenio modificado con renio. En general, la reacción de hidrogenación se realiza en temperaturas de hidrogenación de entre alrededor de ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~250°C~~523,15° Kelvin (250°C), y presiones de hidrogenación en el intervalo de alrededor de ~~100 psig~~de 689 kPa (100 psig) hasta 2000 psighasta 13789 kPa (2000 psig) (7.03 hasta 140.6 kg/cm²). El hidrógeno usado en

la reacción puede incluir el H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado, o una combinación de los mismos.

El catalizador de hidrogenación puede también incluir un soporte del catalizador de metal del Grupo VIII y material de esponja metálico, tal como un catalizador de níquel de esponja. Los catalizadores de níquel de esponja activados (por ejemplo, níquel Raney) son una clase bien conocida de materiales efectivos para diversas reacciones de hidrogenación. Un tipo de catalizadores de níquel de esponja es el catalizador tipo A7063 disponible de Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Term. El catalizador tipo A7063 es un catalizador que promueve el molibdeno, típicamente contiene aproximadamente molibdeno al 1.5% y níquel al 85%. El uso del catalizador de níquel de esponja con una materia prima que comprende de xilosa y dextrosa se describe por M. L. Cunningham et al. en la E.U.A 6,498,248, presentada el 9 de Septiembre de 1999, se incorpora en la presente para referencia. El uso de un catalizador de níquel Raney con almidón de maíz hidrolizado también se describe en la E.U.A 4,694,113, presentada el 4 de Junio de 1986, e incorporada en la presente para referencia.

La preparación de catalizadores de hidrogenación de níquel Raney adecuados se describe por A. Yoshino et al., en la Solicitud de Patente publicada de E.U.A 2004/0143024, presentada el 7 de Noviembre de 2003, incorporada en la presente para referencia. El catalizador de níquel Raney puede prepararse al tratar una aleación de cantidades aproximadamente iguales en peso de níquel y aluminio con una solución alcalina acuosa, por ejemplo, que contiene alrededor de 25 % en peso de hidróxido de sodio. El aluminio se

describe selectivamente por la solución alcalina acuosa dando partículas que tiene una construcción de esponja y componen predominantemente de níquel con una cantidad menor de aluminio. Los metales promotores, tales como molibdeno o cromo, pueden también incluirse en la aleación inicial en una cantidad tal de alrededor de 1-2 % en peso restante en el catalizador de níquel de esponja.

En otra modalidad, el catalizador de hidrogenación se prepara por impregnar un material de soporte adecuado con una solución de nitrosilnitrato de rutenio (III), nitrosilnitrato de rutenio (III), o cloruro de rutenio (III) en agua para formar un sólido que luego se seca durante 13 horas a ~~120°C~~393,15° Kelvin (120°C) en un horno de bola giratorio (el contenido de agua residual es menos de 1% en peso). El sólido luego se reduce en presión atmosférica en una corriente de hidrógeno a ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C) (no calcinado) o ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) (calcinado) en un horno de bola giratorio durante 4 horas. Después del enfriamiento y hacer inerte con nitrógeno, el catalizador puede luego hacerse pasivo al pasar sobre 5% en volumen de oxígeno en nitrógeno durante un periodo de 120 minutos.

En aún otra modalidad, la reacción de hidrogenación se realiza usando 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 del catalizador de níquel-renio soportado en carbono descrita por Werpy et al. en la E.U.A. 7,038,094, presentada el 30 de Septiembre de 2003, e incorporada en la presente para referencia.

En otras modalidades, puede también ser deseable convertir el hidrocarburo oxigenado de partida, tal como un azúcar, alcohol de azúcar u otro alcohol polihídrico, a una molécula pequeña que puede convertirse más fácilmente a los oxigenados deseados, tal como por hidrogenólisis. Tales moléculas pequeñas pueden incluir alcoholes primarios, secundarios, terciarios o polihídricos que tienen menos átomos de carbono que el hidrocarburo oxigenado original. Se conocen varios procesos para tal reacción de hidrogenólisis, incluyendo aquellos descritos por: Werpy et al. en las Patentes de E.U.A Nos. 6,479,713 (presentada el 23 de Octubre de 2001), 6,677,385 (presentada el 6 de Agosto de 2002), 6,6841,085 (presentada el 23 de Octubre de 2001) y 7,083,094 (presentada el 30 de Septiembre de 2003), todas incorporadas en la presente para referencia y que describen la hidrogenólisis de 5 y 6 azúcares de carbono y alcoholes de azúcar hasta propilen glicol, etilen glicol y glicerol usando un catalizador multi-metálico que contiene renio. Otros sistema incluyen aquellos descritos por Arena en la Patente de E.U.A No. 4,401,823 (presentada el 18 de Mayo de 1981) dirigida para el uso de un catalizador de piropolímero carbonaceo 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 los alcoholes, ácidos, cetonas, y éteres de los compuestos polihidroxilados, tales como azúcares y alcoholes de azúcar, y la Patente de E.U.A No. 4,496,780 (presentada el 22 de Junio de 1983) dirigida para el uso de sistema catalizador que tiene un metal noble del Grupo VIII en un

soporte sólido con un óxido de metal alcalinotérreo para producir el glicerol, etilen glicol y 1,2-propanodiol de los carbohidratos, cada uno incorporado en la presente para referencia. Otro sistema incluye aquellos descritos por Dubeck et al. en la Patente de E.U.A No. 4,476,331 (presentada el 6 de Septiembre de 1983) dirigida al uso de un catalizador de rutenio modificado con sulfuro para producir etileno glicol y propilen glicol de alcoholes polihídricos grandes, tales como sorbitol, también se incorporan en la presente para referencia. Otros sistemas incluyen aquellos descritos por Saxena et al., "Effect of Catalyzed Constituents on (Ni, Mo and Cu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis," Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005), que describen el uso de Ni, W, y Cu en un soporte kieselguhr, incorporada en la presente para referencia.

En una modalidad, el catalizador de hidrogenólisis incluye Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, u 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 del catalizador de hidrogenólisis efectivos pueden incluir los metales anteriores combinados con un óxido de metal alcalinotérreo o adherirse al soporte catalíticamente activo, tal como kieselguhr, o cualquiera de los soportes adicionales descritos a continuación.

Las condiciones del proceso para llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis varían dependiendo del tipo de materia prima y productos deseados. En general, la reacción de hidrogenólisis se conduce a temperaturas de al menos 110°C a $383,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (110°C), o entre 110°C a $383,15^{\circ}\text{ Kelvin}$

(110°C) y ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C), o entre 170°C y 240°C.

La reacción también deberá conducirse bajo condiciones básicas, preferiblemente en un pH de alrededor de 8 hasta alrededor de 13, o en un pH de alrededor de 10 hasta
5 alrededor de 12. La reacción también deberá conducirse a presiones de entre alrededor de ~~10 psig~~ 68,95 kPa (10 psig) y ~~2400 psig~~ 16547 kPa (2400 psig) (0.703 hasta 168.72 kg/cm²), o entre alrededor de 250 psig y 2000 psig (17.575 hasta 140.6 kg/cm²), o entre alrededor de ~~700 psig~~ 4826 kPa (700 psig) y
10 1600 psig (49.21 hasta 112.48 kg/cm²). El hidrógeno usado en la reacción puede incluir el H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado, o una combinación de los mismos.

Producción de Oxigenados

15 Los oxigenados se preparan al hacer reaccionar una solución de materia prima acuosa que contiene agua y el hidrocarburo oxigenado soluble en agua con hidrógeno sobre un material catalítico para producir los oxigenados deseados. Preferiblemente, el hidrógeno se genera *in situ* usando un
20 reformación en fase acuosa (H₂ generado *in situ* o H₂ APR), o una combinación del H₂ APR, H₂ externo o H₂ reciclado, o H₂ externo simplemente justo o H₂ reciclado. El término "H₂ externo" se refiere a hidrógeno que no se origina de la solución de materia prima, pero se agrega al sistema del
25 reactor de un recurso externo. El término "H₂ reciclado" se refiere a hidrógeno no consumido que se origina de la solución de materia prima, y el cual se colecta y luego se vuelve a reciclar en el sistema del reactor para uso adicional. El H₂ externo y H₂ reciclado pueden también
30 referirse a colectivamente o individualmente como el "H₂

complemento." En general, el H_2 complemento puede agregarse para los propósitos de complementar el hidrógeno APR, o para substituir la inclusión de una etapa de producción de hidrógeno APR, o para incrementar la presión de reacción dentro del sistema, o para incrementar la relación molar de hidrógeno a carbono y/u oxígeno con objeto de aumentar el rendimiento de producción de ciertos tipo de producto de reacción, tales como cetonas y alcoholes.

En procesos que utilizan el H_2 APR, los oxigenados se preparan al hacer reaccionar catalíticamente una porción de la solución de materia prima acuosa que contiene agua y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua en presencia de un catalizador APR en una temperatura de reformación y presión de reformación para producir el H_2 APR, y hacer reaccionar catalíticamente el H_2 APR (y H_2 reciclado y/o H_2 externo) con una porción de la solución de materia prima en presencia de un catalizador de desoxigenación en una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir los oxigenados deseados. En sistemas que utilizan el H_2 reciclado o H_2 externo como un recurso de hidrógeno, los oxigenados se preparan simplemente al hacer reaccionar catalíticamente el H_2 reciclado y/o H_2 externo con la solución de materia prima en presencia del catalizador de desoxigenación en las temperaturas y presión de desoxigenación. En cada uno de los anteriores, los oxigenados pueden también incluir los oxigenados reciclados (hidrocarburos $C_{1+O_{1-3}}$ reciclados). A menos de que se indique de otra manera, cualquiera de las discusiones de los catalizadores APR y los catalizadores de desoxigenación son ejemplos no limitantes de los materiales catalíticos adecuados.

El catalizador de desoxigenación es preferiblemente un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre hidrógeno y el hidrocarburo oxigenado para remover uno o más de los átomos de oxígeno del hidrocarburo oxigenado para producir alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxí carboxílicos, dioles y trioles. En general, los materiales se adhieren 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 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 una modalidad, el catalizador de desoxigenación incluye Pt, Ru, Cu, Re, Co, Fe, Ni, W o Mo. En aun otra modalidad, el catalizador de desoxigenación incluye Fe o Re y al menos un metal de transición seleccionado de Ir, Ni, Pd, P, Rh, y Ru. En otra modalidad, el catalizador incluye Fe, Re y al menos Cu o un metal de transición del Grupo VIIIB. El soporte puede ser cualquiera de uno de los soportes adicionales descritos a continuación, incluyendo un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, pentóxido de vanadio, ceria, óxido de zinc, cromo, nitruro de boro, heteropoliácidos, kieselguhr, hidroxiapatita, y mezclas de los mismos. El catalizador de desoxigenación puede también ser atómicamente idéntico al catalizador APR o el catalizador de condensación.

El catalizador de desoxigenación puede también ser un catalizador bi-funcional. Por ejemplo, los soportes ácidos

(por ejemplo, soportes que tienen puntos isoelectrónicos bajos) son capaces de catalizar las reacciones de deshidratación de los compuestos oxigenados, seguido por las reacciones de hidrogenación en el sitio del catalizador metálico en presencia de H_2 , nuevamente a los átomos de carbono que no se enlazan a los átomos de oxígeno. La trayectoria de deshidratación/hidrogenación bi-funcional consume el H_2 y lleva a la formación posterior de diversos polioles, dioles, cetonas, aldehídos, alcoholes y éteres cíclicos, tales como furanos y piranos. Los ejemplos del catalizador incluyen zirconia de tungsteno, dióxido de titanio, zirconia, zirconia sulfatada, alúmina ácida, alúmina de sílice, zeolitas y soportes de heteropoliácido. Los heteropoliácidos son una clase de ácidos de fase sólida ejemplificados por tales especies 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 heteropoliácidos son ácidos de fase sólida que tienen una estructura local bien definida, la más común es la estructura Keggin basada en tungsteno.

La carga del primer elemento (esto es, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, aleaciones y combinaciones de los mismos) está en el intervalo de 0.25 % en peso hasta 25 % en peso en carbono, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% incrementos entre, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. La relación atómica preferida del segundo elemento (esto es, 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 intervalo de 0.25 a 1 hasta 10 a 1, incluyendo cualquier relación entre estas, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50 a 1. Si el catalizador se adhiere a

un soporte, la combinación del catalizador y el soporte es desde 0.25% en peso hasta 10% en peso del primer elemento.

Para producir los oxigenados, el hidrocarburo oxigenado se combina con agua para proporcionar una solución de materia
5 prima acuosa que tiene una concentración efectiva por causar la formación de los productos de reacción deseados. La relación agua a carbono en una base molar es preferiblemente desde alrededor de 0.5:1 hasta alrededor de 100:1, incluyendo las relaciones tales como 1 :1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1,
10 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, 25:1, 50:1 75:1, 100:1, y cualquier relación entre estos. La solución de materia prima puede también caracterizarse como una solución que tiene al menos 1.0 porcentaje en peso (% en peso) de la solución total como un hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede
15 incluir uno o más hidrocarburos oxigenados, con la concentración total de los hidrocarburos oxigenados en la solución que es al menos alrededor de 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o mayor en peso, incluyendo cualquier porcentaje entre, y dependiendo en los hidrocarburos
20 oxigenados usados. En una modalidad, la solución de materia prima incluye al menos alrededor de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, ó 60% de un azúcar, tal como glucosa, fructosa, sacarosa o xilosa, o un alcohol de azúcar, tal como sorbitol, manitol, glicerol o xilitol, en peso. Las relaciones de agua a carbono
25 y porcentajes de salida de los intervalos establecidos arriba también se incluyen. Preferiblemente el balance de la solución de materia prima es agua. En algunas modalidades, la solución de materia prima consiste esencialmente de agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y, opcionalmente, uno o más
30 modificadores de materia prima descritos en la presente, tal

como alcalinos o hidróxidos de sales alcalinas o alcalinotérreas o ácidos. La solución de materia prima puede también incluir los hidrocarburos oxigenados reciclados, reciclados del sistema del reactor. La solución de materia
5 prima puede también contener cantidades insignificantes de hidrógeno, preferiblemente menos de alrededor de 1.5 mole de hidrógeno por mol de materia prima. En las modalidades preferidas, el hidrógeno no se agrega a la solución de materia prima.

10 La solución de materia prima se hace reaccionar con hidrógeno en presencia del catalizador de desoxigenación en condiciones de temperatura y presión de desoxigenación, y espacio velocidad por hora en peso, efectivo para producir los oxigenados deseados. Los oxigenados específicos
15 producidos dependen en diversos factores, incluyendo la solución de materia prima, temperatura de reacción, presión de reacción, concentración de agua, concentración de hidrógeno, la reactividad del catalizador, y la relación de flujo de la solución de materia prima que afecta a la espacio
20 velocidad (la masa/volumen del reactivo por unidad del catalizador por unidad de tiempo), espacio velocidad por hora de gas (GHSV), y espacio velocidad por hora en peso (WHSV). Por ejemplo, un incremento en la relación de flujo, y por ello una reducción de la materia prima expuesta los
25 catalizadores sobre el tiempo, limita el alcance de las reacciones que se presentan, por ello causando incremento en el rendimiento para dioles y trioles de niveles altos, con una reducción en los rendimientos de cetona y alcohol.

La temperatura y presión de desoxigenación se
30 seleccionan preferiblemente para mantener al menos una

porción de la materia prima en la fase líquida en el reactor de entrada. Se reconoce, sin embargo, que las condiciones de temperatura y presión pueden también seleccionarse para ser más favorables para producir los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción debe realizarse en las condiciones del proceso en donde la termodinámica de la reacción propuesta es favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la materia prima en la fase líquida posiblemente variará con la temperatura de reacción. Como se incrementan las temperaturas, presiones altas se requieren generalmente para mantener la materia prima en la fase líquida, si se desea. Las presiones anteriores que se requieren para mantener la materia prima en la fase líquida (esto es, fase de vapor) también son condiciones de operación adecuadas.

En las reacciones líquidas de fase condensada, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida condensada en el reactor de entrada. Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de reacción puede ser desde alrededor de ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C), y la presión de reacción desde alrededor de ~~72 psig~~496,42 kPa (72 psig) hasta ~~1300 psig~~8963 kPa (1300 psig) (5.0616 hasta 91.39 kg/cm²). En una modalidad, la temperatura de reacción está entre alrededor de ~~120°C~~393,15° Kelvin (120°C) y ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C), o entre alrededor de ~~200°C~~473,15° Kelvin (200°C) y ~~5280°C~~53,15° Kelvin (280°C), o entre alrededor de 220°C y 260°C, y la presión de reacción está preferiblemente entre alrededor de 72 y ~~1200 psig~~8273 kPa (1200 psig) (5.0616 hasta 84.36 kg/cm²), o entre alrededor de 145 y ~~1200 psig~~8273

kPa (1200 psig) (10.1935 hasta 84.36 kg/cm²), o entre
alrededor de 200 y 725 psig (84.36 hasta 50.9675 kg/cm²), o
entre alrededor de 365 y ~~700 psig~~ 4826 kPa (700 psig) (25.6595
hasta 49.21 kg/cm²), o entre alrededor de 600 y 650 psig
5 (42.18 hasta 45.695 kg/cm²).

Para las reacciones de fase de vapor, la reacción debe
llevarse a cabo a una temperatura donde la presión del vapor
del hidrocarburo oxigenado está al menos alrededor de ~~0.1~~
atm 10 kPa (0,1 atm) (y preferiblemente una buena parte
10 superior), y los termodinámicos de la reacción son
favorables. Esta temperatura variará dependiendo del
compuesto de hidrocarburo oxigenado específico usado, pero
está generalmente en el intervalo desde alrededor de
~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~600°C~~ 873,15° Kelvin (600°C)
15 para las reacciones de fase de vapor. Preferiblemente, la
temperatura de reacción está entre alrededor de ~~120°C~~ 393,15°
Kelvin (120°C) y alrededor de ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C), o
entre alrededor de ~~200°C~~ 473,15° Kelvin (200°C) y alrededor de
~~5280°C~~ 53,15° Kelvin (280°C), o entre alrededor de 220°C y
20 alrededor de 260°C.

En otra modalidad, la temperatura de desoxigenación está
entre alrededor de ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) y ~~400°C~~ 673,15°
Kelvin (400°C), o entre alrededor de ~~120°C~~ 393,15° Kelvin
(120°C) y ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C), o entre alrededor de
25 ~~200°C~~ 473,15° Kelvin (200°C) y ~~5280°C~~ 53,15° Kelvin (280°C), y
la presión de reacción está preferiblemente entre alrededor
de 72 y ~~1300 psig~~ 8963 kPa (1300 psig) (5.0616 hasta 91.39
kg/cm²), o entre alrededor de 72 y ~~1200 psig~~ 8273 kPa (1200
psig) (5.0616 hasta 84.36 kg/cm²), o entre alrededor de 200 y
30 725 psig (14.06 hasta 50.9675 kg/cm²), o entre alrededor de

365 y ~~700~~ ~~psig~~ 4826 kPa (700 psig) (25.6595 hasta 4921 kg/cm²).

Un método de fase líquida condensada puede también realizarse usando un modificador que incrementa la actividad y/o estabilidad del sistema catalizador. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se hagan reaccionar en un pH adecuado desde alrededor de 1.0 hasta alrededor de 10.0, incluyendo los valores de pH en incrementos de 0.1 y 0.05 entre, y más preferiblemente en un pH desde alrededor de 4.0 hasta alrededor de 10.0. Generalmente, el modificador se agrega a la solución de materia prima en una cantidad en el intervalo desde alrededor de 0.1% hasta alrededor de 10% en peso como se compara al peso total del sistema catalizador usado, aunque la cantidades fuera de este intervalo se incluyen dentro la presente invención.

En general, la reacción deberá realizarse bajo condiciones donde el tiempo de residencia de la solución de materia prima sobre el catalizador sea apropiado para generar los productos deseados. Por ejemplo, el WHSV para la reacción puede ser al menos alrededor de 0.1 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador por hora, y más preferiblemente el WHSV está alrededor de 0.1 hasta 40.0 g/g hr, incluyendo un WHSV de alrededor de 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/g hr.

El hidrógeno usado en la reacción de desoxigenación es preferiblemente el H₂ generado *in situ*, pero puede también

ser H_2 reciclado o externo. Cuando se presenta, la cantidad del H_2 externo se proporciona preferiblemente en poca cantidad. Más preferiblemente, la cantidad del H_2 externo se proporciona en cantidades que proporcionan menos de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en todos los hidrocarburos oxigenados en la corriente de la materia prima previa al contacto con el catalizador de desoxigenación. Por ejemplo, la relación molar entre el H_2 externo y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua totales en la solución de materia prima se seleccionan preferiblemente para proporcionar no más de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado. La relación molar de los hidrocarburos oxigenados en la materia prima al H_2 externo se introduce a la materia prima también es preferiblemente no más de 1:1, o más preferiblemente 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 H_2 externo introducido a la materia prima está entre 0 - 100%, 0 - 95%, 0 - 90%, 0 - 85%, 0 - 80%, 0 - 75%, 0 - 70%, 0 - 65%, 0 - 60%, 0 - 55%, 0 - 50%, 0 - 45%, 0 - 40%, 0 - 35%, 0 - 30%, 0 - 25%, 0 - 20%, 0 - 15%, 0 - 10%, 0 - 5%, 0 - 2%, ó 0 - 1 % del número total de moles de los hidrocarburos oxigenados en la materia prima, incluyendo todos los intervalos entre estos. Cuando la solución de materia prima, o cualquier porción de los mismos, se hace reaccionar con hidrógeno APR y H_2 externo, la relación molar de hidrógeno APR al H_2 externo es al menos 1:20; 1:15, 1:10, 1:5; 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, y relaciones entre (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 vice-

versa). Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado se hace reaccionar con H_2 en presencia de una cantidad insignificamente efectiva del H_2 externo.

La cantidad del H_2 externo (o H_2 complementario) agregado
5 puede calcularse al considerar la concentración de los hidrocarburos oxigenados en la solución de materia prima. Preferiblemente, la cantidad del H_2 externo agregada debería proporcionar una relación molar de átomos de oxígeno en los hidrocarburos oxigenados para moles de átomos de hidrógeno
10 (esto es, 2 átomos de oxígeno por molécula de gas H_2) de menos de o igual a 1.0. Por ejemplo, donde la materia prima es una solución acuosa que consiste de glicerol (3 átomos de oxígeno), la cantidad del H_2 complemento agregado a la materia prima es preferiblemente no más de alrededor de 1.5
15 moles de H_2 por mole de glicerol ($C_3H_8O_3$), y preferiblemente no más de alrededor de 1.25, 1.0, 0.75, 0.50 ó 0.25. En general, la cantidad del H_2 complemento agregado es menos de 0.75 veces, y más preferiblemente no más de 0.67, 0.50, 0.33, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01 veces de la cantidad
20 del total H_2 (H_2 APR y H_2 externo) que proporcionaría una relación atómica de 1:1 átomos de oxígeno a hidrógeno.

La cantidad del H_2 APR dentro de reactor puede ser identificada o detectada por cualquier método adecuado. El H_2 APR puede determinarse con base en la composición de la
25 corriente del producto como una función de la composición de la corriente de la materia prima, las composiciones del catalizador y las condiciones de reacción, independientes del mecanismo de reacción actual que se presenta dentro de la corriente de materia prima. La cantidad del H_2 APR puede
30 calcularse basado en el catalizador, condiciones de reacción

(por ejemplo, relación de flujo, temperatura, presión, etc.) y el contenido de la materia prima y los productos de reacción. Por ejemplo, la materia prima puede ponerse en contacto con el catalizador APR (por ejemplo, platino) para generar el H_2 APR *in situ* y una primera corriente del producto de reacción en la ausencia de un catalizador de desoxigenación. La materia prima puede también ponerse en contacto con tanto el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación para producir una segunda corriente del producto de reacción. Al comparar la composición de la primera corriente del producto de reacción y la segunda corriente del producto de reacción en condiciones de reacción comparables, se puede identificar la presencia del H_2 APR y calcular la cantidad del H_2 APR producido. Por ejemplo, un incremento en la cantidad de los compuestos oxigenados con grados mayores de hidrogenación en el producto de reacción comparado a los componentes de la materia prima que pueden indicar la presencia del H_2 APR.

20 Producción de Hidrógeno *in situ*.

Una de las ventajas de la presente invención es que permite la producción y uso del H_2 generado *in situ*. El H_2 APR se produce de la materia prima bajo condiciones de reformación en fase acuosa usando un catalizador de reformación en fase acuosa (catalizador APR). El catalizador APR es preferiblemente un catalizador heterogéneo capaz de catalizar la reacción de agua e hidrocarburos oxigenados para formar el H_2 bajo las condiciones descritas a continuación. 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 puede también incluir al menos un material adicional de los metales del Grupo VIIIB, Grupo VIIB, Grupo VIB, Grupo VB, Grupo IVB, Grupo HB, Grupo IB, Grupo IVA o Grupo VA, tales como Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, aleaciones y combinaciones de los mismos. El metal del grupo VIIB preferido incluye Re, Mn, o combinaciones de los mismos. El metal del grupo VIB preferido incluye Cr, Mo, W, o una combinación de los mismos. Los metales del grupo VIIIB preferidos incluyen Pt, Rh, Ru, Pd, Ni, o combinaciones de los mismos. Los soportes pueden incluir cualquiera de los soportes del catalizador descritos a continuación, dependiendo en la actividad deseada del sistema catalizador.

El catalizador APR puede también ser atómicamente idéntico al catalizador de desoxigenación o el catalizador de condensación. Por ejemplo, el APR y el catalizador de desoxigenación pueden incluir la aleación Pt o mezcla con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos.

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

La carga preferida del metal del grupo VIIIB primario está en el intervalo de 0.25 % en peso hasta 25 % en peso en carbono, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% incrementos entre, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. La relación atómica

preferida del segundo material está en el intervalo de 0.25 a 1 hasta 10 a 1, incluyendo relaciones entre, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50 a 1.

Una composición del catalizador preferido se realiza además por la adición de los óxidos del Grupo IIIB, y óxidos de tierras raras asociadas. En tal caso, los compuestos preferidos serían óxidos de ya sea lantano o cerio. La relación atómica preferida de los compuestos del grupo IIIB al metal del grupo VIIIB primario está en el intervalo de 0.25 a 1 hasta 10 a 1, incluyendo relaciones entre, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50 a 1.

Otra composición del catalizador preferido es una que contiene platino y renio. La relación atómica preferida de Pt a Re está en el intervalo de 0.25 a 1 hasta 10 a 1, incluyendo relaciones entre estos, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.00 a 1. La carga preferida del Pt está en el intervalo de 0.25 % en peso hasta 5.0 % en peso, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% entre, tales como .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, y 4.0%.

Preferiblemente, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación son de la misma formulación atómica. Los catalizadores pueden también ser de diferentes formulaciones. En tal caso, la relación atómica preferida del catalizador APR al catalizador de desoxigenación está en el intervalo de 5:1 hasta 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, 1:3.5, 1:4.0, 1:4.5, y cualquiera entre estos.

Similar a las reacciones de desoxigenación, la temperatura y condiciones de presión se seleccionan preferiblemente para mantener al menos una porción de la

materia prima en la fase líquida en el reactor de entrada. Las condiciones de temperatura y presión de reformación pueden también seleccionarse para producir más favorablemente los productos deseados en la fase de vapor. En general, la
5 reacción APR debe llevarse a cabo a una temperatura donde la termodinámica es favorable. Por ejemplo, la presión mínima requerida para mantener una porción de la materia prima en la fase líquida varía con la temperatura de reacción. Como se incrementan las temperaturas, las presiones altas
10 generalmente se requieren para mantener la materia prima en la fase líquida. Cualquier presión por encima de la que se requiere para mantener la materia prima en la fase líquida (esto es, fase de vapor) también es una presión de operación adecuada. Para las reacciones de fase de vapor, la reacción
15 debe llevarse a cabo a una temperatura de reformación donde la presión del vapor del compuesto de hidrocarburo oxigenado es al menos alrededor de ~~0.1 atm~~ 10 kPa (0,1 atm) (y preferiblemente una buena parte superior), y la termodinámica de la reacción es favorable. La temperatura varía dependiendo
20 del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico usado, pero está generalmente en el intervalo desde alrededor de ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~450°C~~ 723,15° Kelvin (450°C), o desde alrededor de ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C), para las reacciones que se
25 producen en la fase de vapor. Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de reacción puede ser desde alrededor de ~~80°C~~ 353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C), y la presión de reacción desde alrededor de ~~72 psig~~ 496,42 kPa (72 psig) hasta ~~1300 psig~~ 8963 kPa (1300 psig)
30 (5.0616 hasta 91.39 kg/cm²).

En una modalidad, la temperatura de reacción está entre
alrededor de ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) y ~~400°C~~673,15°
Kelvin (400°C), o entre alrededor de ~~120°C~~393,15° Kelvin
(120°C) y ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C), o entre alrededor de
5 ~~200°C~~473,15° Kelvin (200°C) y ~~5280°C~~53,15° Kelvin (280°C), o
entre alrededor de 150°C y 270°C. La presión de reacción está
preferiblemente entre alrededor de 72 y ~~1300 psig~~8963 kPa
(1300 psig) (5.0616 hasta 91.39 kg/cm²), o entre alrededor de
72 y ~~1200 psig~~8273 kPa (1200 psig) (5.0616 hasta 84.36
10 kg/cm²), o entre alrededor de 145 y ~~1200 psig~~8273 kPa (1200
psig) (10.1935 hasta 84.36 kg/cm²), o entre alrededor de 200
y 725 psig (14.06 hasta 50.9675 kg/cm²), o entre alrededor de
365 y ~~700 psig~~4826 kPa (700 psig) (25.6595 hasta 49.21
kg/cm²), o entre alrededor de 600 y 650 psig (42.18 hasta
15 45.695 kg/cm²).

Un método de fase líquida condensada pueden también
realizarse usando un modificador que incrementa la actividad
y/o estabilidad del sistema del catalizador APR. Es preferido
que el agua y el hidrocarburo oxigenado se hagan reaccionar
20 en un pH adecuado desde alrededor de 1.0 hasta 10.0, o en un
pH desde alrededor de 4.0 hasta 10.0, incluyendo incrementos
en el valor del pH de 0.1 y 0.05 entre estos. Generalmente,
el modificador se agrega a la solución de materia prima en
una cantidad en el intervalo desde alrededor de 0.1% hasta
25 alrededor de 10% en peso como se compara al peso total del
sistema del catalizador usado, aunque las cantidades fuera
del intervalo se incluyen dentro de la presente invención.

Las sales alcalinas o alcalinotérreas pueden también
agregarse a la solución de materia prima para optimizar la
30 proporción de hidrógeno en los productos de reacción. Los

ejemplos de las sales solubles en agua adecuadas incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste de un hidróxido de metal alcalinotérreo o alcalino, carbonato, nitrato, o sal de cloruro. Por ejemplo, se agregan sales alcalinas (básicas) para proporcionar un pH de alrededor de pH 4.0 hasta alrededor de pH 10.0 que puede mejorar la selectividad del hidrógeno de las reacciones de reformación.

La adición de los compuestos ácidos puede también proporcionar incremento en la selectividad para los productos de reacción deseados en las reacciones de hidrogenación descritas a continuación. Se prefiere que el ácido soluble en agua se seleccione del grupo que consiste de sales de nitrato, fosfato, sulfato, cloruro, y mezclas de los mismos. Si un modificador ácido se usa, es preferible que se presente en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la corriente de alimentación acuosa a un valor entre alrededor de pH 1.0 y alrededor de pH 4.0. La disminución del pH de una corriente de alimentación en esta manera puede incrementar la proporción de oxigenados en los productos de reacción finales.

En general, la reacción debe llevarse a cabo bajo condiciones donde el tiempo de residencia de la solución de materia prima sobre el catalizador APR es apropiado para generar una cantidad del hidrógeno APR suficiente para hacerse reaccionar con una segunda porción de la solución de materia prima sobre el catalizador de desoxigenación para proporcionar los oxigenados deseados. Por ejemplo, el WHSV para la reacción puede ser al menos alrededor de 0.1 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador APR, y preferiblemente entre alrededor de 1.0 hasta 40.0 gramos de

hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador APR, y más preferiblemente entre alrededor de 0.5 hasta 8.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo del catalizador APR. En los términos de producción en escala, después del encendido, el sistema del reactor APR debe ser un proceso controlado de modo que las reacciones procedan en un estado de equilibrio.

Etapa de Condensación.

Los oxigenados producidos luego se convierten en los compuestos C_{4+} por condensación. Sin limitarse a cualquier teoría específica, se cree que las reacciones de condensación ácidas generalmente consisten de una serie de etapas que involucran: (a) la deshidrogenación de oxigenados a olefinas; (b) oligomerización de las olefinas; (c) reacciones de craqueo; (d) ciclización de las olefinas grandes para formar los aromáticos; (e) isomerización de parafina; y (f) reacciones de transferencia de hidrógeno para formar las parafinas. Las reacciones de condensación básicas se cree que generalmente consisten de una serie de etapas que involucran: (1) condensación de aldol para formar una β -hidroxicetona o β -hidroxialdehído; (2) deshidratación de la β -hidroxicetona o β -hidroxialdehído para formar una enona conjugada; (3) hidrogenación de la enona conjugada para formar una cetona o aldehído, los cuales pueden participar en reacciones de condensación o conversión adicionales para un alcohol o hidrocarburo; y (4) hidrogenación de los carbonilos a alcoholes, o viceversa. Las reacciones de condensación de base ácida se cree que generalmente involucran cualquiera de las etapas ácidas previas y/o de reacciones básicas.

La producción de los compuestos C_{4+} se presenta por la condensación de los oxigenados en presencia de un catalizador de condensación. El catalizador de condensación generalmente es un catalizador capaz de formar los compuestos de cadena larga por ligar dos especies que contienen oxígeno a través de un nuevo enlace carbono-carbono y convertir el compuesto resultante a un hidrocarburo, alcohol o cetona, tal como un catalizador ácido, catalizador básico o un catalizador multifuncional que tiene tanto la funcionalidad ácido y base. El catalizador de condensación pueden incluir, sin limitación, carburos, nitruros, zirconia, alúmina, sílice, aluminosilicatos, fosfatos, zeolitas, óxidos de titanio, óxidos de zinc, óxidos de vanadio, óxidos de lantano, óxido de itrio, óxidos de escandio, óxidos de magnesio, óxidos de cerio, óxidos de bario, óxidos de calcio, hidróxidos, heteropoliácidos, ácidos inorgánicos, resinas modificadas por ácido, resinas modificadas por base, y combinaciones de los mismos. El catalizador de condensación puede incluir solo uno de los anteriores o en combinación con un modificador, tal como Ce, La, Y, Sc, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, y combinaciones de los mismos. El catalizador de condensación puede también incluir un metal, tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de los mismos, para proporcionar una funcionalidad del metal. El catalizador de condensación puede también ser atómicamente idéntico al catalizador APR y/o el catalizador de desoxigenación.

El catalizador de condensación puede auto soportarse (esto es, el catalizador no necesita otro material para servir como un soporte), o puede requerir un soporte separado

adecuado para suspender el catalizador en la corriente del reactivo. Un soporte particularmente benéfico es sílice, especialmente sílice que tiene un área de superficie alta (más de 100 metros cuadrados por gramo), obtenida por la síntesis de gel sol, precipitación o fumante. En otras modalidades, particularmente cuando el catalizador de condensación es un polvo, el sistema catalizador puede incluir un aglutinante para ayudar en la formación del catalizador en una forma del catalizador deseable. Los procesos formadores aplicables incluyen la extrusión, peletización, goteo de aceite, u otros procesos conocidos. El óxido de zinc, alúmina, y un agente peptizante puede también mezclarse junto y extruirse para producir un material formado. Después del secado, este material se calcina a una temperatura apropiada para la formación de la fase catalíticamente activa, la cual usualmente requiere temperaturas en excesos de 450°C $723,15^{\circ}$ Kelvin (450°C). Otros soportes del catalizador pueden incluir aquellos descritos en detalle adicional a continuación.

20

Catalizadores ácidos

La reacción de condensación ácida se realiza usando catalizadores ácidos. Los catalizadores ácidos pueden incluir, sin limitación, aluminosilicatos (zeolitas), fosfato de alúmina de sílice (SAPO), fosfatos de aluminio (ALPO), alúmina de sílice amorfo, zirconia, zirconia sulfatada, zirconia de tungsteno, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, dióxido de titanio, alúmina ácida, alúmina fosfatada, sílice fosfatado, carbonos sulfatados, carbonos fosfatados, resinas ácidas, heteropoliácidos, ácidos

30

inorgánicos, y combinaciones de los mismos. En una modalidad, el catalizador puede también incluir 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 puede también modificarse por la adicción 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 la funcionalidad del metal, y/o sulfuros y óxido de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, y combinaciones de los mismos. El Galio también se encuentra que es particularmente útil como un promotor para el proceso actual. El catalizador ácido puede ser homogéneo, auto soportable o adherirse a cualquiera de los soportes descritos a continuación, incluyendo soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, pentóxido de vanadio, 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 lantánidos pueden también intercambiarse en zeolitas para proporcionar un catalizador de zeolita que tiene actividad. El término "zeolita" como se usa en la presente no se refiere solamente a aluminosilicato cristalino microporoso pero también a estructuras de aluminosilicato que contiene metal cristalino microporoso, tal como galoaluminosilicatos y galosilicatos. La funcionalidad del metal puede proporcionarse por metales tales como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de los 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 la preparación convencional del mismo, se describe en las Patentes de E.U.A Nos. 3,702,886; Re. 29,948 (ZSM-5 que tiene altamente sílice); 4,100,262 y 4,139,600, todas se incorporan en la presente para
5 referencia. La Zeolita ZSM-11, y la preparación convencional del mismo, se describe en la Patente de E.U.A No. 3,709,979, la cual también se incorpora en la presente para referencia. La Zeolita ZSM-12, y la preparación convencional del mismo, se describe en la Patente de E.U.A No. 3,832,449, se
10 incorpora en la presente para referencia. La Zeolita ZSM-23, y la preparación convencional del mismo, se describe en la Patente de E.U.A No. 4,076,842, se incorpora en la presente para referencia. La Zeolita ZSM-35, y la preparación convencional del mismo, se describe en la Patente de E.U.A
15 No. 4,016,245, se incorpora en la presente para referencia. Otra preparación del ZSM-35 se describe en la Patente de E.U.A No. 4,107,195, la descripción de la cual se incorpora en la presente para referencia. El ZSM-48, y la preparación convencional del mismo, se muestra por la Patente de E.U.A
20 No. 4,375,573, se incorpora en la presente para referencia. Otros ejemplos de los catalizadores de zeolita se describen en Patente de E.U.A 5,019,663 y la Patente de E.U.A 7,022,888, también se incorporan en la presente para referencia.

25 Como se describe en la Patente de E.U.A 7,022,888, el catalizador ácido puede ser un catalizador de zeolita de pentasiló bifuncional incluyendo 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
30 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 preferiblemente tiene un sitio de deshidrogenación y ácido fuerte y puede usarse con corrientes de reactivos que contienen y un hidrocarburo oxigenado en una temperatura debajo de 500°C $773,15^{\circ}\text{Kelvin}$ (500°C). La zeolita de pentasiló bifuncional puede tener la estructura de cristal tipo ZSM-5, ZSM-8 o ZSM-11 que consiste de un número largo de anillo de oxígeno de 5 miembros, esto es, anillos de pentasiló. La zeolita con la estructura tipo ZSM-5 es un catalizador particularmente preferido. El catalizador de zeolita de pentasiló bifuncional es preferiblemente Ga y/o las zeolitas tipo ZSM-5 modificadas tales como Ga y/o H-ZSM-5 impregnados, Ga y/o H-ZSM-5 intercambiados, galosilicato H de la estructura tipo ZSM-5 y galoaluminosilicato H de la estructura tipo ZSM-5. La zeolita de pentasiló tipo ZSM-5 bifuncional puede contener tetrahedral aluminio y/o galio presentes en la estructura de la zeolita o celosía y galio octaédrico o indio. Los sitios octaédricos no se presentan preferiblemente en la estructura de la zeolita pero se presentan en los canales de zeolita en una cercanía de los sitios de ácido protónico zeolítico, los cuales se atribuyen a la presencia del aluminio tetraédrico y galio en la zeolita. El Al y/o Ga tetraédrico o la estructura se cree que responden a la función del ácido de zeolita y el Ga y/o In tetraédrico o la estructura se cree que responden a la función de deshidrogenación de la zeolita.

En una modalidad, el catalizador de condensación puede ser un galoaluminosilicato H de zeolita de pentasiló bifuncional tipo ZSM-5 que tiene una estructura (tetraédrica) Si/Al y Si/Ga relación molar de alrededor de 10-100 y 15-150,

respectivamente, y sin estructura (octaédrica) Ga de
alrededor de 0.5-5.0% en peso. Cuando esta zeolita de
galoaluminosilicato H de pentasil se usa como un catalizador
de condensación, la densidad de los sitios de ácido fuerte
5 puede controlarse por la estructura de relación molar Al/Si:
la alta relación Al/Si, la alta densidad de los sitios de
ácido fuerte. Las especies de óxido de galio sin estructura
altamente dispersada pueden obtenerse por desgaliación de
zeolita por su pre-tratamiento con H₂ y corriente. La zeolita
10 que contiene sitios de ácido fuerte son alta densidad y
también especies de óxido de galio que no contienen
estructura altamente dispersable en la cercanía del sitio de
ácido de zeolita se prefiere. El catalizador puede
opcionalmente contener cualquier aglutinante tal como
15 alúmina, sílice o material de arcilla. El catalizador puede
usarse en la forma de peletizados, extruidos y partículas de
diferentes formas y tamaños.

Los catalizadores ácidos pueden incluir una o más
estructuras de zeolita que comprenden estructuras tipo jaula
20 de alúmina de sílice. Las zeolitas son materiales
microporosos cristalinos con estructura de poro bien
definida. Las zeolitas que contienen sitios activos
usualmente sitios de ácidos, los cuales puede generarse en la
estructura de zeolita. La fuerza y concentración de los
25 sitios activos pueden adaptarse para las aplicaciones
particulares. Los ejemplos de las zeolitas adecuadas para
condensar los alcoholes secundarios y alcanos pueden
comprender aluminosilicatos opcionalmente modificados con
cationes, tales como Ga, In, Zn, Mo, y mezclas de tales
30 cationes, como se describe, por ejemplo, en la Patente de

E.U.A No. 3,702,886, la cual se incorpora en la presente para referencia. Como se reconoce en la técnica, la estructura de la zeolita o zeolitas particulares pueden alterarse para proporcionar diferentes cantidades de diversas especies de hidrocarburos en la mezcla del producto. Dependiendo en la estructura del catalizador de zeolita, la mezcla del producto puede contener diversas cantidades de hidrocarburos aromáticos y cíclicos.

Alternativamente, los catalizadores de ácido sólidos tales como alúmina modificada con fosfatos, cloruro, sílice, y otros óxidos ácidos podrían usarse en la práctica de la presente invención. También, ya sea zirconia sulfatada o zirconia de tungsteno puede proporcionar la acidez necesaria. Los catalizadores Re y Pt/Re son también útiles para promover la condensación de oxigenados a hidrocarburos C_{5+} y/o mono-oxigenados C_{5+} . El Re es suficientemente ácido para promover la condensación catalizada del ácido. La acidez puede también agregar al carbono activado por la adición de ya sea sulfatos o fosfatos.

20

Catalizadores base

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

30

modalidad, el catalizador de condensación además incluye 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. Los materiales del grupo IA
5 preferidos incluyen Li, Na, K, Cs y Rb. Los materiales del grupo IIA preferidos incluyen Mg, Ca, Sr y Ba. Los materiales del grupo IIB preferidos incluyen Zn y Cd. Los materiales del grupo IIIB preferidos incluyen Y e La. Las resinas básicas incluyen aquellas que exhiben funcionalidad básica, tales
10 como Amberlyst. El catalizador base puede auto soportarse o adherirse a cualquiera de los soportes descritos a continuación, incluyendo los soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, pentóxido de vanadio, ceria, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos,
15 aleaciones y mezclas de los mismos.

El catalizador base puede también incluir zeolitas y otros soportes microporosos que contienen los compuestos del grupo IA, tales como Li, Na, K, Cs y Rb. Preferiblemente, el material del grupo IA se presenta en una cantidad mayor que
20 la requerida para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Estos materiales pueden usarse en combinación, y también en combinación con alúmina o sílice. Una función del metal puede también proporcionarse por la adición de los metales del grupo VIIIB, o Cu, Ga, In, Zn o Sn.

25 En una modalidad, el catalizador de condensación se deriva de la combinación del MgO y Al₂O₃ para formar un material de hidrotalcita. Otro material preferido contiene ZnO y Al₂O₃ en la forma de una espinela de aluminato de zinc. Aun otro material preferido es una combinación de ZnO, Al₂O₃,
30 y CuO. Cada uno de estos materiales puede también contener

una función de metal adicional proporcionada por un grupo de metal VIIIB, tal como Pd or Pt. En una modalidad, el catalizador base es un óxido de metal que contiene Cu, Ni, Zn, V, Zr, o mezclas de los mismos. En otra modalidad, el catalizador base es un metal de aluminato de zinc que contiene Pt, Pd Cu, Ni, o mezclas de los mismos.

La carga preferida del metal primario está en el intervalo de 0.10 % en peso hasta 25 % en peso, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% incrementos entre, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. La relación atómica preferida del segundo metal, si cualquiera, está en el intervalo de 0.25 a 1 hasta 10 a 1, incluyendo relaciones entres ellos, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y 7.50 a 1.

15

Catalizadores de base ácida

La reacción de condensación de base ácida se realiza usando un catalizador multi-funcional que tiene tanto funcionalidad de ácido y base. El catalizador ácido-base puede incluir hidrotalcita, aluminato de zinc, fosfato, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Si, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, y combinaciones de los mismos. En modalidades adicionales, el catalizador ácido-base puede también incluir uno o más óxidos del grupo 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 ácido-base puede también incluir una funcionalidad del metal proporcionada por Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones o combinaciones de los mismos. En una modalidad, el catalizador además incluye Zn,

30

Cd o fosfato. En una modalidad, el catalizador de condensación es un óxido de metal que contiene Pd, Pt, Cu o Ni, y aun más preferiblemente un óxido de metal de aluminato o zirconio que contiene Mg y Cu, Pt, Pd o Ni. El catalizador ácido-base puede también incluir un hidroxiapatita (HAP) combinada con cualquiera de uno o más de los metales anteriores. El catalizador ácido-base puede auto soportarse o adherirse a cualquiera de los soportes descritos a continuación, incluyendo soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, pentóxido de vanadio, ceria, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos.

El catalizador de condensación puede también incluir zeolitas y otros soportes microporosos que contienen los compuestos del grupo IA, tales como Li, Na, K, Cs y Rb. Preferiblemente, el material del grupo IA se presenta en una cantidad menos que la requerida para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Una función del metal puede también proporcionarse por la adición de los metales del grupo VIIIB, o Cu, Ga, In, Zn o Sn.

En una modalidad, el catalizador de condensación se deriva de la combinación de MgO y Al₂O₃ para formar un material de hidrotalcita. Otro material preferido contiene una combinación de MgO y ZrO₂, o una combinación de ZnO y Al₂O₃. Cada uno de estos materiales puede también contener una función de metal adicional proporcionada por cobre o un metal del grupo VIIIB, tal como Ni, Pd, Pt, o combinaciones de los anteriores.

Si un metal del grupo HB, VIB, VIIB, VIIIB, HA o IVA se incluye, la carga del metal está en el intervalo de 0.10 % en

peso hasta 10 % en peso, con porcentajes en peso de 0.10% y 0.05% incrementos entre, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00% y 7.50%, etc. Si un segundo metal se incluye, la relación atómica preferida del segundo metal está en el intervalo de 0.25 a 1 hasta 5 a 1, incluyendo relaciones entre estos, tales como 0.50, 1.00, 2.50 y 5.00 a 1.

Reacciones de condensación

Los compuestos C₄+ específicos producidos dependerán de diversos factores, incluyendo, sin limitación, el tipo de los oxigenados en la corriente del reactivo, temperatura de condensación, presión de condensación, la reactividad del catalizador, y la relación de flujo de la corriente del reactivo ya que afecta la espacio velocidad, GHSV y WHSV. Preferiblemente, la corriente del reactivo se pone en contacto con el catalizador de condensación en un WHSV que es apropiado para producir los productos de hidrocarburo deseados. El WHSV es preferiblemente al menos alrededor de 0.1 gramos del oxigenado en la corriente del reactivo por hora, más preferiblemente el WHSV está entre alrededor de 0.1 hasta 40.0 g/g hr, incluyendo un WHSV de alrededor de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35 g/g hr, y incrementos entre estos.

En general, la reacción de condensación debe llevarse a cabo a una temperatura en la cual la termodinámica de la reacción propuesta es favorable. Para las reacciones de fase líquida condensadas, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener al menos una porción de los reactivos en la fase líquida condensada en el reactor de

entrada. Para las reacciones de fase de vapor, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura donde la presión del vapor de los oxigenados es al menos alrededor de ~~0.1 atm~~ 10 kPa (0,1 atm) (y preferiblemente una buena parte superior), y los termodinámicos de la reacción son favorables. La temperatura de condensación varía dependiendo del oxigenado específico usado, pero está generalmente en el intervalo desde alrededor de ~~80°C~~ 353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~500°C~~ 773,15° Kelvin (500°C) para las reacciones que toman lugar en la fase de vapor, y más preferiblemente desde alrededor de ~~125°C~~ 398,15° Kelvin (125°C) hasta ~~450°C~~ 723,15° Kelvin (450°C). Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de condensación puede ser desde alrededor de ~~80°C~~ 353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~500°C~~ 773,15° Kelvin (500°C), y la presión de condensación desde alrededor de ~~0 psig~~ 0 kPa (0 psig) hasta ~~1200 psig~~ 8273 kPa (1200 psig) (0 hasta 84.36 kg/cm²). Preferiblemente, la temperatura de condensación está entre alrededor de ~~125°C~~ 398,15° Kelvin (125°C) y ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C), o entre alrededor de ~~125°C~~ 398,15° Kelvin (125°C) y ~~250°C~~ 523,15° Kelvin (250°C), o entre alrededor de ~~250°C~~ 523,15° Kelvin (250°C) y ~~425°C~~ 698,15° Kelvin (425°C). La presión de reacción es preferiblemente al menos alrededor de ~~0.1 atm~~ 10 kPa (0,1 atm), o entre alrededor de 0 y ~~1200 psig~~ 8273 kPa (1200 psig) (0 hasta 84.36 kg/cm²), o entre alrededor de 0 y 1000 psig (0 hasta 70.3 kg/cm²), o entre alrededor de 0 y ~~700 psig~~ 4826 kPa (700 psig) (0 hasta 49.21 kg/cm²).

Al variar los factores anteriores, así como otros, generalmente resulta en una modificación para la composición específica y los rendimientos de los compuestos C₄₊. Por

ejemplo, variar la temperatura y/o presión del sistema del reactor, o las formulaciones del catalizador particular, pueden resultar en la producción de los alcoholes C_4+ y/o cetonas en lugar de los hidrocarburos C_4+ . El producto de hidrocarburo C_4+ pueden también contener una variedad de olefinas, y alcanos de diversos tamaños (alcanos típicamente ramificados). Dependiendo del catalizador de condensación usado, el producto del hidrocarburo puede también incluir los compuestos de hidrocarburo aromáticos y cíclicos. El producto del hidrocarburo C_4+ puede también contener niveles altos no deseable de olefinas, la cuales llevan a coques o depósitos en motores de combustión u otros productos de hidrocarburo no deseables. En tal caso, las moléculas de hidrocarburo producidas pueden ser opcionalmente hidrogenadas para reducir las cetonas a alcoholes e hidrocarburos, mientras los alcoholes e hidrocarburos no saturados pueden reducirse a alcanos, por ello formando un producto de hidrocarburo más deseable que tiene niveles bajos de olefinas, aromáticos o alcoholes.

La etapa final generalmente es una reacción de hidrogenación que remueve el grupo carbonilo restante o grupo hidroxilo. En tal caso, cualquiera de los catalizadores de hidrogenación descritos arriba puede usarse. Tales catalizadores pueden incluir cualquiera de uno o más de los siguientes metales, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, 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, pueden usarse en diversas cargas en el intervalo desde alrededor de 0.01 hasta alrededor de 20 % en peso en un soporte como se describe arriba.

En general, la etapa de acabado se realiza en a temperaturas de acabado de entre alrededor de ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~250°C~~523,15° Kelvin (250°C), y presiones finales en el intervalo de alrededor de ~~100 psig~~de 689 kPa (100 psig) hasta ~~2000 psig~~hasta 13789 kPa (2000 psig) (7.03 hasta 140.6 kg/cm²). La etapa final puede realizarse en la fase de vapor o fase líquida, y puede usarse el H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado, o combinaciones de los mismos, como es necesario.

Otros factores, tales como la concentración de agua u oxigenados no deseados, pueden también efectuar la composición y rendimiento de los compuestos C₄₊, así como la actividad y estabilidad del catalizador de condensación. En tal caso, el proceso puede incluir una etapa de eliminación de agua que remueve una porción del agua previo a la condensación, o una unidad de separación para el removido de los oxigenados no deseados. Por ejemplo, una unidad separadora, tal como un separador de fase, extractor, purificador o columna de destilación, puede instalarse previo a la etapa de condensación a fin de remover una porción del agua de la corriente del reactivo que contiene los oxigenados. Una unidad de separación puede también instalarse para remover los oxigenados específicos para permitir la producción de una corriente del producto deseada que contiene los hidrocarburos dentro de un intervalo de carbono particular, o para uso como los productos finales o en otros sistemas o procesos.

Compuestos C₄₊

La práctica de la presente invención resulta en la producción de alcanos C_{4+} , alquenos C_{4+} , cicloalcanos C_{5+} , cicloalquenos C_{5+} , arilos, arilos fusionados, alcoholes C_{4+} , cetonas C_{4+} , y mezclas de los mismos. Los alcanos C_{4+} y alquenos C_{4+} tienen desde 4 hasta 30 átomos de carbono (alcanos C_{4-30} y alquenos C_{4-30}) y pueden ser alcano o alquenos de cadena recta o ramificada. Los alcanos C_{4+} y alquenos C_{4+} pueden también incluir fracciones de los alcanos y alquenos C_{4-9} , C_{7-14} , C_{12-24} , respectivamente, con la fracción C_{4-9} dirigida a la gasolina, la fracción C_{7-14} dirigida a los combustibles de avión, y la fracción C_{12-24} dirigida al combustible diesel y otras aplicaciones industriales. Los ejemplos de diversos alcanos C_{4+} y alquenos C_{4+} incluyen, sin limitación, butano, pentano, penteno, 2-metilbutano, hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, hepteno, octano, octeno, 2,2,4-trimetilpentano, 2,3-dimetilhexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, nonano, noneno, decano, deceno, undecano, undeceno, dodecano, dodeceno, tridecano, trideceno, tetradecano, tetradeceno, pentadecano, pentadeceno, hexadecano, hexadecano, heptildecano, heptildeceno, octildecano, octildeceno, nonildecano, nonildeceno, eicosano, eicoseno, uneicosano, uneicoseno, doeicosano, doeicoseno, trieicosano, trieicoseno, tetraeicosano, tetraeicoseno e isómeros de los mismos.

Los cicloalcanos C_{5+} y cicloalquenos C_{5+} tienen desde 5 hasta 30 átomos de carbono y pueden ser no sustituidos, mono-sustituidos o multi-sustituidos. En el caso de los compuestos mono-sustituidos y multi-sustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena

recta, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{1+} de cadena recta, un alquileo C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. En una modalidad, al menos uno de los grupos sustituidos incluyen un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquileo C_{3-12} ramificado, un alquileo C_{1-12} de cadena recta, un alquileo C_{2-12} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. En aun otra modalidad, al menos uno de los grupos sustituidos incluyen un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileo C_{3-4} ramificado, alquileo C_{1-4} de cadena recta, alquileo C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. Los ejemplos de los cicloalcanos C_{5+} y cicloalquenos C_{5+} deseables incluyen, sin limitación, ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano, ciclohexeno, metil-ciclopentano, metil-ciclopenteno, etil-ciclopentano, etil-ciclopenteno, etil-ciclohexano, etil-ciclohexeno, e isómeros de los mismos.

Los arilos generalmente consisten de un hidrocarburo aromático en ya sea una forma (fenilo) no sustituida, mono-sustituida o multi-sustituida. En el caso de los compuestos mono-sustituidos y multi-sustituidos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. En una modalidad, al menos uno de los grupos sustituidos incluyen un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquileo C_{3-12} ramificado, un alquileo C_{2-12} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. En aun otra modalidad, al menos uno de los grupos sustituidos incluyen un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena

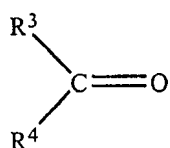
recta, un alquileo C_{3-4} ramificado, alquileo C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. Los ejemplos de diversos arilos incluyen, sin limitación, benceno, tolueno, xileno (dimetilbenceno), etil benceno, para
5 xileno, meta xileno, orto xileno, aromáticos C_9 .

Los arilos fusionados generalmente consisten de hidrocarburos aromáticos bicíclicos y policíclicos, en ya sea una forma no substituida, mono-substituida o multi-substituida. En el caso de los compuestos mono-sustituídos y
10 multi-sustituídos, el grupo sustituido puede incluir un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. En otra modalidad, al menos uno de los grupos sustituidos incluye un alquilo C_{3-4}
15 ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileo C_{3-4} ramificado, alquileo C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. Los ejemplos de diversos arilos fusionados incluyen, sin limitación, naftaleno, antraceno, tetrahidronaftaleno, y decahidronaftaleno, indano, indeno, e
20 isómeros de los mismos.

Los alcoholes C_{4+} pueden también ser cadenas cíclicas, ramificadas o rectas y tienen desde 4 hasta 30 átomos de carbono. En general, los alcoholes C_{4+} puede ser un compuesto de acuerdo a la fórmula R^1-OH , en donde R^1 es un miembro
25 seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{4+} ramificado, alquilo C_{4+} de cadena recta, un alquileo C_{4+} ramificado, un alquileo C_{4+} de cadena recta, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no
30 sustituido, un arilo, un fenilo y combinaciones de los

mismos. Los ejemplos de los alcoholes C_{4+} deseables incluyen, sin limitación, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptildecanol, 5 octildecanol, nonildecanol, eicosanol, uneicosanol, doeicosanol, trieicosanol, tetraeicosanol, e isómeros de los mismos.

Las cetonas C_{4+} pueden también ser cadenas cíclicas, ramificadas o rectas y tienen desde 4 hasta 30 átomos de 10 carbono. En general, la cetona C_{4+} puede ser un compuesto de acuerdo a la fórmula



15

en donde R^3 y R^4 son independientemente un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileo C_{3+} ramificado, un alquileo C_{2+} de cadena recta, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un 20 cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo y una combinación de los mismos. Los ejemplos de las cetonas C_{4+} deseables incluyen, sin limitación, butanona, pentanona, hexanona, heptanona, 25 octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, tridecanona, tetradecanona, pentadecanona, hexadecanona, heptildecanona, octildecanona, nonildecanona, eicosanona, uneicosanona, doeicosanona, trieicosanona, tetraeicosanona, e isómeros de los mismos.

Las fracciones más ligeras anteriores, principalmente C_4-C_9 , pueden separarse por el uso de la gasolina. Las fracciones moderadas, tales como C_7-C_{14} , pueden separarse por combustible de aviones, mientras las fracciones más pesadas, esto es, $C_{12}-C_{24}$, pueden separarse para uso en diesel. Las fracciones más pesadas pueden usarse como lubricantes o gasolina para producir gasolina adicional y/o fracciones de diesel. Los compuestos C_4+ pueden también encontrar uso como productos químicos industriales, ya sea como un producto intermediario o final. Por ejemplo, los arilos, tolueno, xileno, etil benceno, para xileno, meta xileno, orto xileno pueden encontrar uso como intermediarios químicos para el producto de plástico y otros productos. Mientras tanto, los aromáticos C_9 y arilos fusionados, tales como naftaleno, antraceno, tetrahidronaftaleno, y decahidronaftaleno, pueden encontrar uso como solventes en procesos industriales.

Soportes del catalizador

En diversas modalidades anteriores, los sistemas del catalizador incluyen un soporte adecuado para suspender el catalizador en la solución de materia prima. El soporte debe ser uno que proporcione una plataforma estable para el catalizador elegido y las condiciones de reacción. El soporte puede tomar cualquier forma la cual es estable en las condiciones de reacción elegidas para la función en los niveles deseados y específicamente estables en las soluciones de materia prima acuosas. Tales soportes incluyen, sin limitación, carbono, sílice, alúmina de sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, ceria, pentóxido de vanadio, nitruro, nitruro de boro, heteropoliácidos, hidroxiapatita, óxido de zinc, cromo, y mezclas de los mismos. Los soportes

nanoporosos tales como zeolitas, nanotubos de carbono, o fullereno de carbono pueden también usarse.

Un soporte del catalizador particularmente preferido es carbono, especialmente los soportes de carbono tienen áreas
5 superficiales relativamente altas (más de 100 metros cuadrados por gramo). Tales carbonos incluyen el carbono activado (granulado, en polvo o peletizado), tela de carbono activado, fieltros o fibras, nanotubos de carbono o nanocuernos, fullereno de carbono, panales de carbono de área
10 de superficie alta, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas), y bloques de carbono. El carbono puede producirse por medio de ya sea activación de corriente o química de turba, madera, lignito, carbón vegetal, cáscaras de coco, cepas de olivo, y carbono basado en aceite. Otro
15 soporte preferido es carbono activado granulado producido de coco. En una modalidad, el APR y el sistema del catalizador de desoxigenación consisten de Pt en carbono, con el Pt que es la aleación o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos.

20 Otro soporte del catalizador preferido es zirconia. La zirconia puede producirse por la precipitación de hidróxido de zirconio de sales de zirconio, a través del proceso del gel sol o cualquier otro método. La zirconia está presente preferiblemente en una forma cristalina realizada a través de
25 la calcinación del material precursor en temperaturas que exceden 400°C $673,15^{\circ}$ Kelvin (400°C) y pueden incluir tanto fases cristalinas tetragonales y monoclinicas. Un agente modificante puede agregarse para mejorar las propiedades texturales o catalíticas de la zirconia. Tales agentes
30 modificantes incluyen, sin limitación, sulfato, tungsteno,

fosfato, dióxido de titanio, sílice, y óxidos de metales del grupo IIIB, especialmente Ce, La, o Y. En una modalidad, el catalizador de desoxigenación y APR consiste de Pt en una zirconia modificada de sílice de fase tetragonal principalmente, con el Pt que es la aleación o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos.

Aun otro soporte del catalizador preferido es dióxido de titanio. El dióxido de titanio puede producirse por medio de la precipitación de las sales de titanio, a través del proceso del gel sol o cualquier otro método. El dióxido de titanio está presente preferiblemente en una forma cristalina y puede incluir ambas fases cristalinas de anatasa y rutilo. Un agente modificante puede agregarse para mejorar las propiedades de textura o catalíticas del dióxido de titanio. Tales agentes modificantes incluyen, sin limitación, sulfato, sílice, y óxidos de los metales del grupo IIIB, especialmente Ce, La, o Y. En una modalidad, el APR y el oxigenado forman el sistema catalizador que consiste de Ru en un dióxido de titanio de fase principalmente de rutilo, con el Ru que es la aleación o mezclado con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Re, Rh, Pt, aleaciones y combinaciones de los mismos.

Otro soporte del catalizador preferido es sílice. La sílice puede opcionalmente combinarse con alúmina para formar un material de alúmina de sílice. En una modalidad, el sistema del catalizador APR es Pt en alúmina de sílice o sílice, con el Pt que es la aleación o mezclado con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos. En otra modalidad, el sistema del catalizador APR es Ni en alúmina de sílice o sílice, con el níquel que es la aleación

o mezclado con Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones y combinaciones de los mismos.

El soporte puede también tratarse o modificarse para aumentar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte puede 5 tratarse como por la modificación de la superficie, para moridicar las porciones de la superficie, tales como hidrógeno e hidroxilo. Los grupos de hidrógeno e hidroxilo pueden causar las variaciones del pH local que afectan la eficiencia catalítica. El soporte puede también modificarse, 10 por ejemplo, por tratarse con sulfatos, fosfatos, tungstenos, silanos, lantánidos, compuestos alcalinos o compuestos alcalinotérreos. Para los soportes de carbono, el carbono puede pretratarse con corriente, oxígeno (de aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más 15 sitios de oxígeno de la superficie. El pre-tratamiento preferido debería ser para usar el oxígeno o peróxido de hidrógeno. El carbono pretratado puede también modificarse por la adición de óxidos del Grupo IVB y Grupo VB. Se prefieren para uso los óxidos de Ti, V, Zr y mezclas de los 20 mismos.

Los sistemas del catalizador, ya sea solos o mezclados juntos, pueden prepararse usando los métodos convencionales conocidos por aquellos de habilidad en la técnica. Tales métodos incluyen humectación de incipientes, impregnación 25 evaporativa, deposición de vapor química, lavado de recubrimiento, técnicas de pulverización de magnetron, y similares. El método elegido para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para la función de la invención, con la condición de que diferentes catalizadores proporcionan 30 diferentes resultados, dependiendo durante las

consideraciones tales como área de superficie general porosidad, etc.

Materiales suplementarios

5 Los materiales suplementarios y composiciones ("suplementos") pueden agregarse a la solución de materia prima en diversas etapas del proceso con objeto de aumentar la reacción o para manejar a la producción de los productos de reacción deseados. Los suplementos pueden incluir, sin
10 limitación, ácidos, sales e hidrógeno adicional o materia prima. Tales suplementos puede agregarse directamente a la corriente de la materia prima previo a o continuo con poner en contacto el catalizador relevante o directamente al lecho de la reacción para las reacciones apropiadas.

15 En una modalidad, el suplemento puede incluir una solución de materia prima adicional para proporcionar los hidrocarburos oxigenados adicionales para la formación del oxigenado. La materia prima puede incluir cualquiera de uno o más hidrocarburos oxigenados enlistados arriba, incluyendo
20 cualquiera de uno o más alcoholes de azúcar, glucosa, polioles, glicerol o sacáridos. Por ejemplo, el material de suplemento puede incluir glicerol. En esta modalidad, el glicerol crudo se usa para iniciar la reacción y para producir hidrógeno a fin de evitar la contaminación del
25 catalizador de desoxigenación con contaminantes del glicerol crudo. El glicerol purificado luego se agrega a la solución de materia prima previo a o al mismo tiempo que la solución de materia prima original se coloca en contacto con el catalizador de desoxigenación para incrementar los
30 hidrocarburos oxigenados disponibles para el proceso. Se

preve que lo opuesto puede emplearse con el glicerol crudo que sirve como el suplemento dependiendo en las características del catalizador APR y el catalizador de desoxigenación.

5 En otra modalidad, el suplemento puede incluir los oxigenados adicionales para la reacción de condensación. Los oxigenados pueden incluir cualquiera de uno o más oxigenados enlistados arriba. Por ejemplo, el material de suplemento puede incluir un alcohol propílico. En esta modalidad, el
10 alcohol propílico puede producirse en un sistema paralelo de una materia prima de glicerol y luego se combina con los oxigenados producidos por el proceso de una materia prima de sorbitol con objeto para proporcionar una corriente del reactivo más efectiva para producir un producto que contiene
15 una combinación de los hidrocarburos C₆₋₁₂.

En aun otra modalidad, el material de suplemento puede incluir los oxigenados reciclados y/o hidrocarburos oxigenados que no se hacen reaccionar completamente durante el proceso de producción. Los oxigenados e hidrocarburos
20 oxigenados pueden incluir cualquiera de uno o más de los oxigenados e hidrocarburos oxigenados enlistados arriba.

En todavía otra modalidad, el material de suplemento puede incluir ácidos y sales agregadas al proceso. La adición de los compuestos ácidos puede proporcionar incrementar la
25 selectividad a los oxigenados deseados y, últimamente a los compuestos C₄₊. Los ácidos solubles en agua pueden incluir, sin limitación, nitrato, fosfato, sulfato, sales de cloruro, y mezclas de los mismos. Si un modificador ácido opcional se usa, se prefiere que se presente en una cantidad suficiente
30 para disminuir el pH de la corriente de alimentación acuosa

hasta un valor entre alrededor de pH 1.0 y alrededor de pH 4.0. La disminución del pH de una corriente de alimentación durante la formación del oxigenado en esta manera puede incrementar la proporción de dioles, polioles, cetonas o alcoholes para condensación adicional.

Sistema de reactor

Las reacciones descritas en la presente pueden realizarse en cualquier reactor del diseño adecuado, incluyendo el flujo continuo, lote, reactores del semi-lote o multi-sistema, sin limitar al diseño, tamaño, geometría, relación de flujo, etc. El sistema del reactor puede también usarse para fluidizar el sistema del lecho catalítico, un sistema de lecho oscilante, sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, o una combinación de los anteriores. Preferiblemente, la presente invención se practica utilizando un sistema de flujo continuo en el estado de equilibrio.

En un sistema de flujo continuo, el sistema del reactor incluye al menos un lecho de reformación adaptado para recibir una solución de materia prima acuosa para producir hidrógeno, un lecho de desoxigenación adaptado para producir los oxigenados del hidrógeno y una porción de la solución de materia prima, y un lecho de condensación para producir los compuestos C₄₊ de los oxigenados. El lecho de reformación se configura por poner en contacto la solución de materia prima acuosa en una fase de vapor o fase líquida con el catalizador APR para proporcionar hidrógeno en una corriente del reactivo. El lecho de desoxigenación se configura para recibir la corriente del reactivo por ponerse en contacto con el catalizador de desoxigenación y producción de los

oxigenados deseados. El lecho de condensación se configura para recibir la corriente del reactivo por ponerse en contacto con el catalizador de condensación y la producción de los compuestos C_{4+} deseados. Para los sistemas que no involucran una etapa de producción de hidrógeno APR, el lecho de reformación puede removerse. Para los sistemas que no involucran una etapa de producción de hidrógeno u oxigenado, los lechos de reformación y de desoxigenación pueden removerse. Debido a que el catalizador APR, catalizador de desoxigenación y catalizador de condensación pueden también ser atómicamente idénticos, los catalizadores pueden existir como el mismo lecho. Para los sistemas con una etapa de hidrogenación o hidrogenólisis, un lecho de reacción adicional puede incluirse previo al lecho de desoxigenación y/o reformación. Para sistemas con una etapa final, un lecho de reacción adicional para conducir el proceso final puede incluirse después del lecho de condensación.

En los sistemas que producen tanto hidrógeno como oxigenados, el lecho de condensación puede colocarse dentro del mismo recipiente del reactor junto con el lecho de reformación o en un segundo recipiente del reactor en comunicación con un primer recipiente del reactor que tiene el lecho de reformación. El lecho de condensación puede estar dentro del mismo recipiente del reactor junto con el lecho de reformación o de desoxigenación o en un recipiente del reactor separado en comunicación con el recipiente reactor que tiene el lecho de desoxigenación. Cada recipiente del reactor preferiblemente incluye una salida adaptada para remover la corriente del producto del recipiente del reactor. En los sistemas se incluye una etapa de hidrogenación o etapa

de hidrogénolisis, el lecho de reacción de hidrogenación o hidrogénolisis puede estar dentro del mismo recipiente del reactor a lo largo con el lecho de reformación o de desoxigenación o en un recipiente del reactor separado en comunicación con el recipiente del reactor que tiene el lecho de reformación y/o lecho de desoxigenación. Para los sistemas con una etapa final, el lecho de reacción final puede estar dentro del mismo recipiente del reactor junto con el lecho de condensación o en un recipiente del reactor separado en comunicación con el recipiente del reactor que tiene el lecho de condensación.

El sistema del reactor puede también incluir salidas adicionales para permitir el removido de las porciones de la corriente del reactivo para el avance adicional o directo de la reacción a los productos de reacción deseados y se permite para la colección y reciclado de los subproductos de reacción para uso en otras porciones del sistema. El sistema del reactor puede también incluir entradas adicionales para permitir la introducción de los materiales suplementos para avance adicional o directo a la reacción a los productos de reacción deseados, y para permitir el reciclado de los subproductos de reacción para uso en los procesos de reformación. Por ejemplo, el sistema puede designarse tal que el exceso de hidrógeno se produce sobre el catalizador APR, con una porción del exceso de hidrógeno removido y reintroducido en dirección descendente en el proceso para suplementar la reacción de los oxigenados sobre el catalizador de condensación o el final del producto de condensación para llegar a los compuestos C_{4+} deseados. Alternativamente, el sistema puede designarse tal que el

exceso de hidrógeno se produce sobre el catalizador APR, con una porción del exceso de hidrógeno removido y usado en otros procesos en dirección ascendente, tal como los procesos del pretratamiento de la materia e hidrogenación o reacción de
5 hidrogenólisis.

El sistema del reactor puede también incluir elementos los cuales permiten la separación de la corriente del reactivo en diferentes componentes los cuales pueden encontrar uso en diferentes esquemas de reacción o
10 simplemente promover las reacciones deseadas. Por ejemplo, una unidad separadora, tal como un separador de fase, extractor, purificador o columna de destilación, puede instalarse previo a la etapa de condensación para remover el agua de la corriente del reactivo para propósitos de ventaja
15 de la reacción de condensación para favorecer la producción de hidrocarburos. Una unidad de separación puede también instalarse para remover los oxigenados específicos para permitir la producción de una corriente del producto deseada que contiene hidrocarburos dentro de un intervalo de carbono
20 particular, o para uso como productos finales o en otros sistemas o procesos.

En una modalidad, el sistema de reacción se configura tal que la dirección de flujo de la solución de materia prima acuosa se establece para asegurar la máxima interacción con
25 el H_2 generado *in situ*. El reactor puede designarse de manera que la corriente del reactivo fluye horizontalmente, verticalmente o diagonalmente al plano gravitacional de manera que maximiza la eficacia del sistema. En los sistemas donde la corriente del reactivo fluye verticalmente o
30 diagonalmente al plano gravitacional, la corriente puede

fluir ya sea contra la gravedad (sistema de flujo ascendente), con gravedad (sistema de flujo descendente) o una combinación de ambos. En una modalidad preferida, el recipiente del reactor de APR y/o de desoxigenación se designa como un sistema de flujo ascendente mientras el recipiente del reactor de condensación se designa como un sistema de flujo descendente. En esta modalidad, la solución de materia prima primero se pone en contacto a un lecho de reformación que contiene el catalizador APR para producir el H_2 generado *in situ*. Debido a la configuración del reactor, el H_2 APR luego es capaz para, bajo ciertas condiciones, filtrarse a través de un segundo lecho de reacción que contiene el catalizador de desoxigenación a una relación más del o igual a la solución de materia prima para maximizar la interacción de la solución de materia prima con el H_2 y el catalizador de desoxigenación. La corriente del reactivo resultante luego se alimenta en el reactor de condensación en una configuración de flujo descendente para el procesamiento.

Si el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación están dentro de una cámara sencilla, el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación pueden colocarse en una configuración apilada para permitir que la solución de materia prima primero se ponga en contacto con el catalizador APR y luego el catalizador de desoxigenación, o una serie de los catalizadores de desoxigenación depende de los productos de reacción deseados. Los lechos de reacción para el catalizador APR y el catalizador de desoxigenación, o catalizadores, pueden también colocarse lado a lado dependiendo del mecanismo de flujo particular empleado. En ya sea el caso, la solución de materia prima puede introducirse

en el recipiente de reacción a través de una o más entradas, y luego se dirige a través de los catalizadores para el procesamiento. En otra modalidad, la solución de materia prima se dirige a través del catalizador APR para producir el H_2 APR, y luego tanto el H_2 APR y la solución de materia prima restante se dirigen a través del catalizador de desoxigenación, o catalizadores, para producir los oxigenados deseados. En una configuración paralela, la solución de materia prima puede separarse para dirigir una primera porción de la solución de materia prima al lecho de reformación donde el H_2 APR se produce, y una segunda porción a un lecho de desoxigenación donde los oxigenados deseados se producen usando el H_2 APR generado *in situ*. Alternativamente, el reactor puede configurarse para acomodar el uso de dos soluciones de materia prima separadas, con la primera solución de materia prima dirigida al recipiente del reactor APR y la segunda solución de materia prima dirigida al recipiente del reactor de desoxigenación. En una configuración secuencial, el reactor puede diseñarse de tal manera que la solución de materia prima fluye a través del recipiente del reactor APR y en el recipiente del reactor de desoxigenación. En las modalidades empleadas una combinación del APR/catalizador de desoxigenación, la generación del H_2 APR y los oxigenados se presenta simultáneamente. Ya sea en estos sistemas, debido a que el H_2 APR se produce *in-situ*, la presión se proporciona un mecanismo de bombeo que también maneja la solución de materia prima a través de las cámaras del reactor.

La Figura 6 es un diagrama del proceso que ilustra un sistema del reactor potencial útil en la práctica de la

invención. Una corriente de alimentación de los hidrocarburos oxigenados 1 (con o sin agua) se mezcla con una corriente de agua reciclada y oxigenados reciclados en el 2 para proporcionar una solución de materia prima acuosa 3. La solución de materia prima 3 luego se hidrogena en una etapa de pretratamiento 4 para proporcionar una solución de materia prima 5 que se convierte más fácilmente a los oxigenados deseados. El H_2 para la etapa de hidrogenación puede derivarse de una fuente externa 22 o hidrógeno reciclado del sistema como se ilustra en las etapas 13 - 21 a continuación. La solución de materia prima 5 se hace reaccionar en un recipiente del reactor 8 que contiene un catalizador APR y un catalizador de desoxigenación para producir la corriente del producto 7 que contiene agua, H_2 , dióxido de carbono, hidrocarburos y oxigenados. El agua en la corriente del producto 7 luego se remueve en 8 para proporcionar una corriente del producto 10 que contiene oxigenados, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos. El agua de la etapa de eliminación de agua 8 luego se recicla en 9 y 15 por mezclarse con la corriente de hidrocarburos oxigenados en 2. La corriente del producto 10 luego se pasa a través del recipiente del reactor 11, el cual incluir un catalizador de condensación para producir la corriente del producto 12 que contiene los compuestos C_{4+} , agua, H_2 y dióxido de carbono. La corriente del producto 12 luego se pasa a través de un separador de fase tres 13 para separar los gases no condensables 16 (esto es, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, y propano) de la corriente del producto de hidrocarburo 14 que contiene los compuestos C_{4+} y agua 15. El agua 15 del separador puede ya sea reciclarse o exportarse

del sistema. La corriente del gas no condensable 16 puede pasarse a través de una unidad de separación 17 para proporcionar una corriente H_2 purificada 19 y una corriente refinada 18 que contiene dióxido de carbono, metano, etano, propano, y algo de hidrógeno. El H_2 19 purificado puede luego ya sea exportarse del sistema en 20 o pasarse a través de un compresor reciclado 21 para proporcionar la corriente de hidrógeno reciclada 23.

En otro sistema del reactor preferido, ilustrado en la Figura 7, un primer sistema del reactor se proporciona para convertir la solución de material prima deseada a los compuestos C_{4+} . La solución de materia prima se almacena en la cisterna 1 y luego se pasa a través de la línea de alimentación 2 en la bomba de carga 3. La bomba de carga 3 incrementa la presión de la solución de materia prima a la presión de reacción deseada, por ejemplo, 600 psi (42.18 kg/cm^2), y luego se descarga la solución a través de la línea 4 en un precalentador eléctrico 5 que calienta la alimentación a la temperatura de entrada deseada. La solución caliente 6 luego se pasó en el proceso lateral de un reactor que tiene esencialmente una configuración tubo dentro del tubo (tubo 7 dentro del tubo 8). Dependiendo de la presión del reactor y las temperaturas en las cuales las diversas etapas se operan, el flujo de la corriente del reactivo a través del tubo del reactor 7 generalmente se mantiene substancialmente en la fase líquida completamente, pero puede vaporizarse debido al calor de la condensación de la porción distal 7b de tal manera que la mayoría del producto sale en la salida final del reactor a través de la línea 15 en forma de vapor.

Las etapas y regiones de las etapas del tubo del reactor 7 incluyen un catalizador de APR/desoxigenación (combinado) y un catalizador de condensación, cada empaquetado en los lechos catalíticos sucesivos (esto es uno en la superficie del otro). En este ejemplo, el tubo reactor 7 contiene un catalizador APR/de desoxigenación en la porción próxima 7a del tubo del reactor 7 y un catalizador de condensación en la porción distal 7b. El sistema catalizador se soporta en el fondo con esferas de acero inoxidable de malla establecidas en una frita de acero inoxidable. Las esferas de acero inoxidable también se colocan en la superficie del lecho catalizador. Para facilitar la separación del catalizador agotado para reciclado o regeneración, los lechos catalizadores se separan por medio de un material poroso, tal como lana de vidrio. El reactor puede también separarse físicamente en tubos separados con conductos que conectan los tubos para permitir flujo continuo. Tal configuración puede permitir un mejor manejo térmico, permitiendo la optimización de la temperatura de acuerdo a los requerimientos de las reacciones en las diversas etapas del reactor.

La reacción APR es típicamente endotérmica, mientras la reacción de condensación es típicamente altamente exotérmica. Preferiblemente, el sistema del reactor permite que el calor generado en la reacción de condensación se utilice para calentar las reacciones APR y de desoxigenación. Una de las ventajas para realizar ambas de estas reacciones juntas es que el calor se transfiere inmediatamente de la reacción de condensación exotérmica a las reacciones de reformación endotérmica/de desoxigenación.

El tubo de proceso 7 se forma preferiblemente de un material que conduce el calor configurado para transferir el calor de la porción distal 7b a la porción próxima 7a. Además, el tubo del proceso puede calentarse con aceite caliente o aire caliente que fluye a través de un espacio anular entre el tubo del proceso 7 y tubo de salida 8. El aire caliente puede generarse por calentar el aire del ambiente de un ventilador 10 con un calentador eléctrico 12 y se envía al reactor a través de la línea 13. El aceite caliente puede también usarse y generarse por un calentador y una bomba (no se muestran) y enviarse al reactor a través de la línea 13 también. La configuración del flujo para este sistema es tal que el aire caliente (o aceite) en el tubo 8 fluye en contracorriente al proceso de fluido en el tubo 7. En consecuencia, el tubo del reactor 7 es preferiblemente calido en el fondo que en la parte superior.

Alternativamente, el tubo del proceso 7 puede separarse en dos tubos separados o regiones para facilitar la optimización de las condiciones de reacción separadamente por el APR y las reacciones de desoxigenación y para la reacción de condensación. Por ejemplo, la separación del catalizador gastado para la regeneración puede simplificarse en esta manera. En una segunda etapa de dos regiones en un reactor vertical, el calor generador por la condensación en la región inferior puede permitirse para remover la convección a la región superior para eluso en la reacción de reformación. La segunda región puede también configurarse para proporcionar un gradiente continuo o en etapas de los catalizadores de reformación y de condensación, con más catalizador de

reformación en el extremo superior y más catalizador de condensación en el exterior inferior.

El efluente 15 del tubo del reactor 7 incluye los productos gaseosos (tales como hidrógeno, CO y CO₂) así como
5 productos líquidos acuosos y orgánicos. El efluente se enfría a temperatura ambiente usando un tubo enfriador de agua en un tubo condensador 16. El efluente 17 del condensador 16 luego se dirige a un separador de fase tres al separador de las fases del producto: el gas no condensable 18 (fase superior),
10 una fase líquida orgánica de baja densidad 19 (fase media) y una fase líquida acuosa de densidad alta 20 (fase inferior). La presión del sistema se mantiene por controlar el flujo del gas no condensable a través de la línea 21. El nivel del líquido se mantiene por controlar el flujo de los componentes
15 de fase acuosa a través de la línea 23. La fase líquida orgánica luego se desnata en la parte superior de la fase acuosa a través de la línea 22.

La fase acuosa 20 se retira a través de la línea 23. Si la fase acuosa 20 contiene niveles significantes de los
20 residuos oxigenados (esto es, los productos de la reformación incompleta) la fase acuosa 20 puede realizarse a través de línea 23 que vuelve al recurso de alimentación 6 donde se usa la materia prima dirigida de regreso en el reactor. De esta manera, el carbono contenido y el valor energético de los
25 procesos del intermediario se recuperan.

La fase media 19 contiene los compuestos C₅₊. Típicamente, esta fase contiene los hidrocarburos y mono-oxigenados en el intervalo principalmente desde C₄ hasta C₃₀. Las fracciones más ligeras, principalmente C₄-C₉, pueden
30 separarse por el uso de la gasolina. La fracción moderada,

esto es, $C_{12}-C_{24}$, puede separarse por el uso como combustible de aviones. Las fracciones pesadas, esto es, $C_{12}-C_{24}$, pueden separarse para uso en diesel. Las fracciones más pesadas pueden usarse como lubricantes o gasolina para producir gasolina adicional y/o fracciones de diesel. Cada uno de los anteriores puede también usarse para aplicaciones de sustancias químicas industriales.

La fase de vapor 18 contiene hidrógeno y otros productos de reacción APR, tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, y/o gas de hexano. Parte de este gas se purga del sistema para prevenir la acumulación de los hidrocarburos ligeros y CO_2 en el sistema a través de la línea 22. Los gases pueden también usarse como un recurso del combustible para propósitos para proporcionar calor al sistema del reactor. En los términos de producción en escala, después del encendido, los sistemas del reactor podrían ser procesos controlados y las reacciones podrían procesarse en equilibrio en régimen permanente.

Los siguientes ejemplos se incluyen solamente para proporcionar una descripción más completa de la invención sujeta. Así, los siguientes ejemplos sirven para iluminar la naturaleza de la invención, pero no limitar el alcance de la invención descrita y reivindicada en la presente en cualquier manera.

EJEMPLOS

Sistemas de Reactor Ejemplares

Ejemplo 1

La Figura 8 muestra un diagrama del proceso que ilustra un sistema del reactor útil en la práctica de la presente

invención. Un tanque de alimentación 1 actúa como un recipiente para mantener las soluciones de materia prima. La solución de materia prima se libera a partir de un tanque de alimentación 1 a la bomba de alimentación 3 a través de la línea de alimentación 2, donde luego se pasa a través de la línea de descarga 4 al precalentador 5. El precalentador 5 puede ser un calentador de intercambio de calor por un calentador de resistencia eléctrica, o cualquier otro intercambiador de calor conocido en la técnica. La alimentación del precalentador luego se pasa a través de línea 6 y, algunas veces, se combina con el hidrógeno 7 antes de entrar al reactor 9 a través de línea 8. Una ilustración de un reactor potencial 9 se establece en la Figura 11 y se describe más completamente en el Ejemplo 4 a continuación.

La temperatura de las paredes del reactor 9 se mantiene para bloquear los calentadores, 10a, 10b, 10c, y 10d, en este caso, calentadores de resistencia eléctricos. Sobre la salida del reactor 9, los productos de reacción entran en la línea de salida del reactor 11 y se enfrían cerca de temperatura ambiente en el enfriador del producto del reactor 12, resultando en una corriente del producto de fase tres potencial. A partir del enfriador del producto del reactor 12, los productos de reacción se procesaron a través de línea 13 para presionar la válvula reguladora 14, la cual se usa para controlar la presión en la salida del reactor si se requiere.

Después de la válvula 14, los productos entran en un separador de fases 16 a través de la línea 15 donde se agregan en tres fases separadas: (1) componentes de gas no condensable 17 que contienen predominantemente hidrógeno,

dióxido de carbono, metano, etano, y propano; (2) una fracción líquida orgánica 18 que contiene tanto hidrocarburos y alcoholes C_{3-30} , cetonas y ácidos carboxílicos; y (3) una capa acuosa 19 que contiene la mayoría de agua y compuestos oxigenados solubles en agua, tales como etanol, isopropanol, acetona, propanol y ácido acético. La fracción de gas no condensable 17 puede llegar a través de la línea del producto de gas 20 a la válvula de reducción de presión 21. La presión del separador 16 se mantiene por la válvula de reducción de presión 21. En un modo alternativo de la operación, el separador 16 puede mantenerse en una presión cercana a la misma como el reactor de salida por abrir o eliminar la válvula 14. En el modo alternativo de la operación, la presión de salida del reactor luego se controla por la acción de reducir la presión de la válvula 21. La relación del flujo de gas y la composición se midieron durante la salida del sistema a través de línea 22.

La fracción líquida orgánica 18 sale del separador a través de línea 23 antes de entrar a la válvula de extracción orgánica 24. El nivel de la fase orgánica dentro del separador se controla por el ajustado de la válvula 24. La relación de flujo y composición de la fracción orgánica se determinaron después de que la fracción orgánica sale del sistema a través de línea 25. La fracción líquida acuosa 19 sale del separador a través de línea 26 antes de entrar al fondo de la válvula de extracción 27. El nivel de la fase acuosa dentro del separador se controla por el ajuste de la válvula 27.

La relación de flujo y composición de la fracción acuosa puede determinarse después de que la fracción acuosa sale del

sistema a través de la línea 28. En un modo alternativo de la operación, tanto la fracción líquida orgánica 18 y la fracción líquida acuosa 19 salen del sistema a través del fondo de la válvula de extracción 27 del separador y la línea 28 antes de separarse en un decantador por la medición de las composiciones de fase individuales y la relación de flujos.

En todos los casos, los modos alternativos de operación no afectan los procesos catalíticos que se investigan. Los modos alternativos de la operación pueden emplearse cuando se consideran prudentes para realizar el control óptimo del proceso, dependiendo en la relación de flujo relativa de la fase gaseosa 17, fase líquida orgánica 18, y fase acuosa 19.

Previo a iniciar un flujo de alimentación a los reactores, a menos de que se indique de otra manera, los catalizadores se reducen en una corriente de flujo de hidrógeno a 400°C $673,15^{\circ}$ Kelvin (400°C), con respecto de si una reducción se completó previo a la carga del catalizador en los reactores.

Ejemplo 2

La Figura 9 muestra un diagrama del proceso que ilustra otro sistema del reactor útil en la práctica de la presente invención. Esta configuración del reactor contiene dos reactores separados con la capacidad de operar ambos reactores en series u operar solamente el primer reactor. Además, esta configuración permite que el catalizador en el segundo reactor se tome en la línea y se regenere *in situ*. Después de la regeneración, el segundo reactor puede regresarse para servir sin afectar la primera operación del reactor.

El reactor es similar al reactor del Ejemplo 1, excepto que los productos de reacción del enfriador del producto del reactor 12 podrían desviarse al segundo reactor a través de la línea 14 o desviarse para evitar el segundo reactor por pasarse en la línea 44. Cuando se utiliza el segundo reactor, el flujo avanzaría de la línea 14 a la válvula que regula la presión 15. La válvula que regula la presión 15 puede usarse para controlar la presión en la salida del primer reactor. De la válvula que regula la presión 15 al flujo procede a la segunda válvula de aislado de entrada del reactor 17 y en la línea 18. De la línea 18 al flujo continuo a la línea 19 y en el segundo precalentador del reactor 20. En la modalidad ilustrada, el precalentador 20 es un intercambiador de calor calentado por un calentador de resistencia eléctrica.

La alimentación del precalentador luego se pasa a través de la línea 19 en el segundo reactor 22, el cual se describe más completamente en el ejemplo 4. La temperatura de la pared del reactor 22 se mantiene para bloquear los calentadores 23a, 23b, 23c, y 23d, en este caso, los calentadores de resistencia eléctricos. En la salida del reactor, los productos de reacción entran en la segunda línea de salida del reactor 24 y luego se enfrían en un segundo enfriador del producto del reactor 25. Del segundo enfriador del producto del reactor 26 al proceso de flujo podría llegarse a través de las líneas 26 y 27 a la segunda válvula de aislado de salida del reactor 28, en las líneas 29 seguidas por 30 y luego en el producto separador 31.

Cuando la operación del segundo reactor se desea, la válvula 17 y válvula 28 se abren mientras la segunda válvula de desviación del reactor 45 se cierra para prevenir el flujo

por desviar el segundo reactor. Cuando la operación de solamente el primer reactor se desea, o cuando el segundo reactor se regenera, la válvula 17 y la válvula 28 se cierran mientras la válvula 45 se abre. Cuando el segundo reactor se desvía, el primer producto del reactor fluye directamente de la línea 13 en la línea 44, a través de la válvula de desviación 45, en la línea 46 y en la línea 30. En ambos casos, si el segundo reactor está en operación o desviación, el flujo procederá de la línea 30 en el producto separador.

En el separador de fases 31, los productos de reacción se separaron en una fracción gaseosa 32, una fracción orgánica 33, y una fracción acuosa 34 como se describe arriba en el ejemplo 1. La fracción gaseosa 32 se dirige a través de la línea del producto de gas 35 a la válvula de reducción de presión 36. La presión del separador 31 se mantiene por la válvula de reducción de presión 36. Cuando el segundo reactor 22 está en servicio, la presión en el segundo reactor 22 de salida se controla por la acción de la válvula de reducción de presión 36. Cuando el segundo reactor 22 se desvía, la presión en la salida del primer reactor 9 se controla por la acción de la válvula de reducción de presión 36.

La relación del flujo de gas y composición se midieron durante la salida del sistema a través de línea 37. La fracción líquida orgánica 33 sale del separador a través de línea 38 antes de la entrada de la válvula de extracción orgánica 39. El nivel de la fase orgánica dentro del separador se controla por el ajuste de la válvula 39. La relación de flujo y composición de la fracción orgánica se determinaron después de la fracción orgánica que sale del sistema a través de la línea 40. La fracción líquida acuosa

34 sale del separador a través de la línea 41 antes de entrar a la válvula de extracción del fondo del separador 42. El nivel de la fase acuosa dentro del separador se controla por el ajuste de la válvula 42. La relación de flujo y composición de la fracción acuosa se determinaron después de que la fracción acuosa sale del sistema a través de la línea 43. En un modo alternativo de la operación, tanto la fracción líquida orgánica 33 y la fracción líquida acuosa 34 salen del sistema a través de la válvula de extracción del fondo del separador 42 y la línea 43 antes de separarse en un decantador para la medición de las composiciones de fase individuales y la relación de flujo. En todos los casos, los modos alternativos de operación no afectan los procesos catalíticos que se investigan. Los modos alternativos de la operación se emplean como se considera prudente para realizar el control óptimo del proceso, dependiendo de la relación de flujo de la fase gaseosa 35, fase líquida orgánica 33, y fase acuosa 34.

20 Ejemplo 3

La Figura 10 muestra un diagrama del proceso que ilustra un sistema del reactor de bomba de alimentación dual útil en la práctica de la presente invención. Un sistema de bomba de alimentación dual se usa cuando la mezcla deseada de los componentes de alimentación no existiría en una fase líquida sencilla. Por ejemplo, cuando una mezcla de 50% en peso de 2-pentanol y 50% en peso de agua es la alimentación deseada, dos bombas de alimentación se usan, para liberar 2-pentanol y la otra liberar agua. Un sistema similar puede también usarse para mezcla la materia prima derivada de dos recursos

reparados, tales como una materia prima virgen y una materia prima de hidrocarburo oxigenado derivada de una corriente efluente del sistema del reactor por el mismo.

El primer tanque de alimentación 1 actúa como un
5 recipiente para una primera solución de materia prima, mientras el segundo tanque de alimentación 40 actúa como un recipiente para una segunda solución de materia prima. Una primera alimentación se libera del primer tanque de alimentación 1 a la primera bomba de alimentación 3 a través
10 de la primera línea de alimentación 2. La primera alimentación luego se pasa a través de la primera línea de descarga de bomba de alimentación 4 para combinar la línea de alimentación 44. La segunda alimentación se libera de la segunda tanque de alimentación 40 a la segunda bomba de
15 alimentación 42 a través de la segunda línea de alimentación 41. La segunda alimentación luego se pasa a través de la segunda línea de descarga de bomba de alimentación 43 para combinar línea de alimentación 44. De la línea de alimentación combinada 44 la alimentación combinada se pasa
20 en el precalentador 5. Todos los otros elementos se establecen en el Ejemplo 1, excepto que la fase acuosa 19 puede reciclar a la cisterna de la materia prima 40 por procesamiento adicional o en otros procesos usados.

25 Ejemplo 4

La Figura 11 muestra una ilustración esquemática de un tipo de reactor el cual puede emplearse en los sistemas de reactor como se describen en los Ejemplos 1, 2 y 3. El tubo del reactor 1 se compone de acero inoxidable 316 con ya sea
30 un diámetro interior de 8.5 mm o un diámetro interior de 21.2

mm, dependiendo del experimento. La línea de entrada 2 se proporciona para permitir la materia prima o producto intermediario, tales como oxigenados, para entrar al reactor. La línea de salida 3 se proporciona para remover el producto del reactor. La frita de entrada 4, se compone de acero inoxidable, actúa para asegurar los lechos del medio de precalentamiento y el catalizador en el lugar. El medio de precalentamiento 5, que consiste de perlas de acero inoxidable, actúa como una zona para permitir la transferencia de calor de las paredes del reactor de modo que la alimentación está en la temperatura deseada durante la entrada al catalizador 7. Una pared protectora de acero inoxidable puede colocarse entre el medio de precalentamiento 5 y el catalizador 7 para prevenir la mezcla de los materiales. El catalizador 7 puede soportarse en la posición por una segunda frita de acero inoxidable 8.

Un termopar 9 puede instalarse algunas veces para permitir la medición de las temperaturas dentro del catalizador 7 y la zona de precalentamiento 5. El control de la temperatura en el reactor de entrada se completa por el uso de un precalentador externo previo a la alimentación que entra en el reactor a través de la línea 2, y puede además ajustarse por el control de la transferencia de calor que se presentan en el medio de precalentamiento. Algunas veces, el medio de precalentamiento no se requiere para realizar el perfil de temperatura deseado. El control de la temperatura de la pared del reactor se realiza por el uso de calentadores externos en contacto con la pared exterior del reactor. Las zonas de calentamiento independientemente controladas pueden

usarse para controlar la temperatura del reactor como se desea.

Ejemplo 5 - Técnicas de Análisis

5 Las corrientes del producto de los ejemplos descritos a continuación se analizó como sigue. La fase líquida orgánica se colectó y analizó usando ya sea cromatografía de gas con detección de espectrometría de masas o detección de ionización de flama. La separación
10 del componente se realizó usando una columna con una fase estacionaria de dimetil polisiloxano enlazada al 100%. Las concentraciones relativas de los componentes individuales se estimaron por medio de la integración del pico y se dividieron por la suma del área del pico
15 para un cromatograma completo. Los compuestos se identificaron por comparación a los tiempos de retención estándar y/o comparación del espectro de masa a una base de datos del espectro de masa compilado. Las composiciones de fase de gas se determinaron por
20 cromatografía de gas con un detector de conductividad térmico e ionización de flama o detectores de espectrometría de masas para otros componentes de fase de gas. La fracción acuosa se analizó por cromatografía de gas con y sin una derivación de los componentes
25 orgánicos de la fracción usando un detector de ionización de flama. Los rendimientos del producto se presentaron por la alimentación de carbono presente en cada fracción del producto. El espacio velocidad por hora en peso (WHSV) se definió como el peso de la
30 alimentación introducida en el sistema por peso del

catalizador por hora, y se basa en el peso de la alimentación del hidrocarburo oxigenado solamente, excluyendo el agua presente en la alimentación.

5

Producción de Oxigenados

Ejemplo 6 - Catalizador de Hidrogenación

Un catalizador de hidrogenación se preparó por agregar una solución acuosa de nitrito de nitrosil rutenio disuelto a un soporte catalizador de carbono (Carbono UU, Calgon, con tamaños de partículas restringidos a aquellos que se mantuvieron en una pared protectora de 120 mallas después de pasar través de una pared protectora de 60 mallas) a una carga objetivo de rutenio al 2.5%. El agua se agregó en exceso del volumen de poro y evaporó bajo vacío hasta que el catalizador fluyó libre. El catalizador luego se secó durante la noche a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) en un horno al vacío.

Ejemplo 7 - Catalizador APR/de desoxigenación

Un catalizador APR combinado y de desoxigenación se preparó por disolver ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico en agua y luego se agrega la mezcla a un soporte de catalizador de zirconia monoclinico (NorPro Saint-Gobain, Código del producto SZ31164, con el tamaño de las partículas restringido a aquellas que se mantuvieron en una pared protectora de 60 mallas después de pasarse a través de una pared protectora de 18 mallas) usando una técnica de humedad incipiente para llegar a una carga de platino de 1.8% y un carga de renio de 6.3% en el catalizador después de la

descomposición posterior de los precursores de metal. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y calcinó posteriormente en una corriente de aire fluido a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

5

Ejemplo 8 - Conversión de Sacarosa a Oxigenados

Los sistemas del catalizador referenciados en los Ejemplos 6 y 7 se investigaron por la conversión de sacarosa a un producto intermediario que contiene
10 oxigenados usando el sistema del reactor descrito en el Ejemplo 1. El estudio se realizó usando un reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 21.2 mm mostrado en el Ejemplo 4, con un análisis completo como se describe en el Ejemplo 5.

15 31 gramos del catalizador de hidrogenación del Ejemplo 6 y 76 gramos de catalizador APR del Ejemplo 7 se cargaron en el reactor, con el catalizador de hidrogenación en la parte superior del catalizador APR, se separaron por una pared protectora de acero inoxidable. El hidrógeno externo se
20 combinó con la alimentación previa a la alimentación completa del reactor. Los calentadores externos del reactor, mostrados en la Figura 8 como 10a, 10b, 10c, 10d, se mantuvieron en las siguientes temperaturas de la pared del reactor; 10a -
25 ~~125°C~~398,15° Kelvin (125°C), 10b - ~~200°C~~473,15° Kelvin (200°C), 10c - 265°C, 10d - 265°C, resultando en las temperaturas del lecho del reactor de aproximadamente ~110-150°C durante la hidrogenación, y 150-265°C durante el catalizador APR/de desoxigenación. Los intervalos indican las temperaturas de la pared del reactor aproximadamente en la
30 entrada y salida de cada lecho del catalizador,

respectivamente. Los resultados del experimento durante 39 horas de operación se muestran en la tabla 1. El WHSV se basa en el peso del catalizador APR/de desoxigenación. Los mono-oxigenados totales incluyen alcoholes, cetonas, tetrahidrofuranos y mono-oxigenados cíclicos. Los mono-oxigenados cíclicos incluyen los compuestos en los cuales el anillo no incluye oxígeno, tal como ciclopentanona y ciclohexanona. La fracción de la alimentación de carbono contenida dentro de los componentes desconocidos en la fase acuosa se determinó como la diferencia del carbono contado por los componentes medidos conocidos y el carbono orgánico total.

Tabla 1
 Conversión de Sacarosa a Oxigenados a través de un catalizador de hidrogenación y APR

	Hora de corriente		5	16	27	39
	WHSV	Alimentación en peso/(catalizador en peso hr)	1.8	1.8	1.7	1.5
	Hidrógeno agregado	mol _{H2} /mol _{alimentación}	3.4	3.4	3.6	4.0
	Rendimiento de fase orgánica	% de alimentación de carbono	27	25	20	22
	Rompimiento de la composición de salida del reactor					
20	Dióxido de carbono	% de alimentación de carbono	19.4	21.2	18.1	17.7
	Parafinas	% de alimentación de carbono	14.1	13.5	9.2	10.8
	Mono-oxigenados	% de alimentación de carbono	31.5	30.6	27.5	30.8
	Alcoholes	% de alimentación de carbono	11.1	11.8	11.2	11.6
	Cetonas	% de alimentación de carbono	8.2	7.0	7.1	9.0
	Tetrahidrofuranos	% de alimentación de carbono	10.6	10.7	8.1	8.6
25	Mono-oxigenados cíclicos	% de alimentación de carbono	1.6	1.1	1.1	1.5
	Especies acuosas desconocidas	% de alimentación de carbono	21.2	27.8	28.3	32.0

Ejemplo 9 - Catalizador APR/de desoxigenación

Un catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 7, excepto que el soporte del catalizador fue una zirconia tetragonal (NorPro Saint-Gobain, Código del producto SZ61152) con el tamaño de las partículas restringido a aquellas que se mantuvieron en una pared protectora de 60 mallas después de pasar a través de una pared protectora de 18 mallas.

Ejemplo 10 - Catalizador APR/de desoxigenación

El ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico que se disuelven en agua se agregaron a un soporte de catalizador de zirconia monoclinico (NorPro Saint-Gobain, Código del producto SZ61164, con el tamaño de las partículas restringido a aquellas que se mantuvieron en una pared protectora de 60 mallas después de pasar a través de una pared protectora de 18 mallas) usando una técnica de humedad incipiente para llegar a una carga de platino de 1.9% y una carga de renio de 1.8% en el catalizador después de la descomposición posterior de los precursores de metal. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y calcinó posteriormente en una corriente de aire fluido a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

Ejemplo 11 - Catalizador APR/de desoxigenación

Un catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 7 excepto que el soporte fue un carbono activado con funcionalidad de peróxido de hidrógeno. El soporte se preparó primero por agregar carbono activado (Calgon UU 60x120 malla de carbono) lentamente a una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, con la mezcla luego se deja durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres

veces con agua desionizada, y luego se secó bajo vacío a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C). Una solución de ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico en agua luego se agregó al soporte usando una técnica de humedad incipiente para
5 llegar a una carga de platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% después de la descomposición posterior de los precursores de metal. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C).

10 Ejemplo 12 - Conversion de Sorbitol y Glicerol

Los sistemas del catalizador referenciados en el Ejemplo 9, Ejemplo 10, y Ejemplo 11, se investigaron por la conversión de sorbitol o glicerol a un producto intermediario que contiene oxigenados usando la configuración del reactor
15 descrita en el Ejemplo 1, con un análisis completo como se describe en el ejemplo 5. El estudio se realizo usando el reactor de tubo de acero inoxidable de diámetro interno de 8.5 mm mostrado en el Ejemplo 4. En todos los casos, la presión del reactor se mantuvo a 625 psig (43.9375 kg/cm²).
20 Las temperaturas del reactor de entrada y salida, mostradas en la Tabla 2 se controlaron usando calentadores externos al reactor como se muestran en la Figura 8 como 10a, 10b, 10c, 10d. Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 2.

25 La Tabla 2 muestra el impacto de la composición del catalizador, composición de la materia prima, y condiciones que operan en el desempeño de la conversión. La Figura 12 muestra la distribución del número de carbonos de los mono-oxigenados producidos en el Experimento D y Experimento E. La
30 primera diferencia entre estos dos experimentos fue la

temperatura de reacción. Para el experimento D, los mono-oxigenados que contienen tres o menos átomos de carbono mientras se predominaron para el experimento E, una fracción significativa de los mono-oxigenados contiene cuatro o más átomos de carbono, indicando que las reacciones de condensación se presentan dentro de la misma zona de reacción como la generación de hidrógeno y reacciones de desoxigenación. El WHSV se basa en el peso del Catalizador APR/de desoxigenación. El hidrógeno puro producido es el hidrógeno presente en la salida del reactor como el H_2 , el cual no incluye hidrógeno producido y consumado *in situ*. Los mono-oxigenados totales incluyen alcoholes, cetonas, tetrahidrofuranos y mono-oxigenados cíclicos. Los mono-oxigenados cíclicos incluyen los compuestos en los cuales el anillo no incluye oxígeno, tales como ciclopentanona y ciclohexanona. La fracción de la alimentación de carbono contenida dentro de los componentes desconocidos en la fase acuosa se determinó como la diferencia del carbono contado por los componentes medidos conocidos y el carbono orgánico total.

Tabla 2

Conversión de Polioles a Oxigenados a través de un Catalizador APR/de desoxigenación

5	Experimento		A	B	C	D	E
	Alimentación		Sorbitol al 50%	Sorbitol al 50%	Sorbitol al 65%	Glicerol al 50%	Glicerol al 50%
	Composición del catalizador	Ejemplo No.	11	9	10	10	10
	WHSV	Alimentación en peso/(catalizador en peso hr)	2.1	1.8	1.7	1.5	1.5
	Temp. de entrada del catalizador	°C	241	240	240	260	310
10	Temp. de salida del catalizador	°C	240	241	321	260	350
	Hidrógeno neto producido	mol _{H2} /mol _{alimentación}	0.6	0.9	0.7	1.2	0.7
	Rendimiento de fase orgánica	% de alimentación de carbono	17	24	38	0	38
Distribución de la composición de salida del reactor							
15	Dióxido de carbono	% de alimentación de carbono	32.4	34.0	23.5	31.3	16.0
	Parafinas	% de alimentación de carbono	37.4	25.3	7.8	6.6	7.4
	Mono-oxigenados totales	% de alimentación de carbono	33.9	32.9	40.0	45.9	41.0
	Alcoholes	% de alimentación de carbono	6.3	8.5	2.6	40.6	4.6
20	Cetonas	% de alimentación de carbono	23.5	16.9	15.2	5.2	24.1
	Tetrahidrofuranos	% de alimentación de carbono	4.1	7.2	10.7	0.1	2.7
	Mono-oxigenados cíclicos	% de alimentación de carbono	0.0	0.4	11.6	0.0	9.7
25	Especies acuosas desconocidas	% de alimentación de carbono	1.2	7.8	15.8	30.4	10.7

Condensación de los Oxigenados usando Catalizadores Básicos

Ejemplo 13

Un soporte del catalizador de aluminato de zinc se preparó por mezclar polvo de óxido de zinc y polvo de alúmina (Dispall 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) a una

relación objetivo de 1.0 moles de ZnO hasta 1 mol de Al_2O_3 . El ácido nítrico diluido luego se agregó a un nivel de 1% en peso HNO_3 a alúmina. La consistencia de la masa de la mezcla se ajustó con adición de agua para formar una masa viable, la cual luego se extruyó usando un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C), luego se secaron además a ~~200°C~~ 473,15° Kelvin (200°C) durante una hora bajo aire fluido, y luego se calcinó secuencialmente a 750°C durante 4 horas bajo aire fluido. El material resultante luego se agrupó y tamizó. El material que se mantuvo en una pared protectora de 60 mallas después de pasar a través de una pared protectora de 18 mallas se recuperó.

15 Ejemplo 14

El ácido hexacloroplatínico se agregó al material calcinado del Ejemplo 13 usando una técnica de impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga de platino objetivo de 1.0 % en peso. El catalizador se secó durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) y calcinó a ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C) bajo aire fluido.

Ejemplo 15

El nitrato de paladio se agregó al material calcinado del Ejemplo 13 usando una técnica de impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga de paladio objetivo de 0.5 % en peso. El catalizador se secó durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) y calcinó a ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C) bajo aire fluido.

30

Ejemplo 16

Un catalizador de aluminato de zinc de cobre se preparó por mezclar óxido de zinc, óxido de cobre (I), y polvo de alúmina (Dispall 18N4-80) en una relación objetivo de 0.11 moles de CuO y 0.9 moles de ZnO a un molde Al₂O₃. El ácido nítrico diluido luego se agregó a un nivel de 1% en peso de HNO₃ a alúmina. La consistencia de la masa de la mezcla se ajustó con adición de agua para formar una masa viable, la cual luego se extruyó usando un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C), luego se secaron además ~~200°C~~473,15° Kelvin (200°C) durante una hora bajo aire fluido, y luego calcinaron posteriormente a 750°C durante 4 horas bajo aire fluido. El material resultante luego se agrupó y tamizó. El material que se mantuvo en una pared protectora de 60 mallas después de pasar a través de una pared protectora de 18 mallas se recuperó.

20

Ejemplo 17

Un catalizador de alúmina de sílice modificado de cesio se preparó por agregar carbonato de cesio disuelto en agua a un soporte del catalizador de alúmina de sílice Siralox (Sasol North America, Houston, Texas). La carga objetivo de cesio fue 25% en peso basado en el peso del catalizador de acabado. Este material se secó durante 24 horas bajo vacío a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) y calcinó a ~~500°C~~773,15° Kelvin (500°C) durante 6 horas bajo aire fluido. Después de la calcinación, el platino se agregó usando una técnica de impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga de platino final de 1% en peso. Después de la

30

impregnación, el catalizador se secó y luego calcinó a ~~500°C~~773,15° Kelvin (500°C) durante 6 horas bajo aire fluido.

Ejemplo 18

5 Una sílice modificada por cerio se preparó por agregar una solución de nitrato de cerio a un gel de sílice (Davisil grade 636, WR Grace Company) a una carga final de 25% en peso de CeO_2 . El material resultante luego se secó a ~~120°C~~393,15° Kelvin (120°C) durante seis horas y además calcinó a 550°C
10 durante seis horas bajo aire fluido. El nitrato de paladio se agregó al material calcinado usando una técnica de impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga de paladio objetivo de 0.5 % en peso. Este material luego se
15 secó a ~~120°C~~393,15° Kelvin (120°C) durante seis horas y además se calcinó a 550°C durante seis horas bajo aire fluido.

Ejemplo 19

Los sistemas del catalizador referenciados en los Ejemplos 14-18 se investigaron por la condensación de fase de vapor de
20 diversos oxigenados. Los estudios se realizaron usando reactores de tubo de acero inoxidable de tamaño de diámetro interno de 8.5 mm y 21.2 mm como se describe en el ejemplo 4 y en los sistemas del reactor ilustrados por las Figuras 8 y 10. Entre 15 y 18 mililitros del catalizador se cargaron en el reactor pequeño,
25 con entre 50 y 70 mililitros de la carga del catalizador en el reactor grande. En todos los casos el catalizador se redujo a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) bajo hidrógeno fluido previo al uso.

La fase líquida orgánica se colectó y analizó como se describe en el ejemplo 5. La Tabla 3 muestra los rendimientos
30 del producto orgánico y la composición como una función de las

condiciones de operación, composición de la materia prima, y
agregar el componente de metal para los catalizadores descritos
en los Ejemplos 14 - 18 anteriores. Más del 100% de los
rendimientos de fase orgánica reportados contenidos de la
5 incertidumbre experimental en la medición de las relaciones de
flujo de la corriente del proceso o composición. Los componentes
no condensados son aquellos componentes que no requieren la
formación de nuevos enlace de carbono-carbono producidos de la
alimentación dada. Para simplificar, todos los compuestos que
10 contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran
componentes no condensados. Los productos de condensación total
son aquellos compuestos que contienen seis o más átomos de
carbono, los cuales requieren la formación de nuevos enlaces de
carbono-carbono formados de las materiales primas dadas.

15 Los experimentos F y G demuestran que la selectividad del
producto puede afectarse por la elección de la función de
hidrogenación, por ejemplo, Pt o Pd. Las parafinas se producen a los
largo de la extensión sobre el catalizador que contiene platino al 1%
comparado al catalizador que contiene paladio al 0.5%. El último
20 favorece la producción de mono-oxigenados, principalmente cetonas.
Los experimentos H y I además refuerzan este concepto. El experimento
H muestra que los componentes mono-oxigenados condensados pueden
obtener un alto rendimiento con alcohol isopropílico como una
alimentación, el conteo para >97% del producto orgánico y que
25 contiene >90% del carbono general en la salida del reactor. Para
aumentar la temperatura de reacción y usando cobre para manejar las
reacciones de hidrogenación, la selectividad puede cambiarse para
obtener un rendimiento significativo de las olefinas (Experimento I).
Los experimentos J, K y L muestran que un número de otros
30 catalizadores heterogéneos puede usarse para promover la condensación

de los oxigenados seguido por la hidrogenación de los productos de condensación iniciales. Los experimentos K y L muestran que la temperatura se disminuye desde 300°C $573,15^{\circ}$ Kelvin (300°C) hasta 250°C $523,15^{\circ}$ Kelvin (250°C), la relación de las gotas de condensación de modo que la conversión a las gotas de los productos condensados desde 81 % en peso hasta 18 % en peso en la fase orgánica resultante.

Tabla 3

Condensación de fase de vapor de los oxigenados sobre los catalizadores básicos

Catalizador		Pt al 1%/ ZnO/Al ₂ O ₃	Pd al 0.5%/ ZnO/Al ₂ O ₃	Pd al 0.5%/ ZnO/Al ₂ O ₃	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	J	K	L
Experimento		F	G	H	I	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	Alcohol isopropílico al 100%	Alcohol isopropílico al 100%
Alimentación		2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	Alcohol isopropílico al 100%	Alcohol isopropílico al 100%	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	Alcohol isopropílico al 100%	Alcohol isopropílico al 100%
WHSV	peso de alimentación/ (peso en catalizador hr)	1	1.5	1.5	2	1.1	1.9	1.9
Hidrógeno agregado	mol _{H₂} /mol _{alimentación}	1	1	0	0	1	0	0
Temperatura	°C	375	375	300	375	325	300	250
Presión	Psig (kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	625 (43.9375 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)
Rendimiento de fase orgánica	% de la alimentación de carbono	75	99	95	55	107	74	98
Descomposición de la composición de fase orgánica								
Hidrocarburos C ₅	% en peso	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
Oxigenados C ₅	% en peso	6.2	20.9	1.9	14.6	75.8	18.5	81.8
Componentes no condensados totales	% en peso	15.8	28.2	1.9	16.9	77.4	18.5	81.8
Parafinas C ₆ +	% en peso	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
Olefinas C ₆ +	% en peso	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
Otros hidrocarburos C ₆ +	% en peso	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
Mono-oxigenados C ₆ +	% en peso	30.2	51.8	97.3	64.5	22.6	61.0	18.0
Productos Cond. totales	% en peso	84.2	70.7	97.6	82.5	22.6	81.1	18.2

Condensación de Oxigenados usando Catalizadores con base
ácida

Ejemplo 20

5 Un catalizador de hidrotalcita se preparó de un soporte
de hidrotalcita comercialmente disponible (ESM-350,
Catalizadores ASM, Baton Rouge, LA) por moler el material y
pasarlo a través de una pared protectora granulada para
llegar el tamaño de partículas mayor de 60 mallas y menos de
10 18 mallas. La material luego se calcinó en un reactor de tubo
de cuarzo a ~~450°C~~ 723,15° Kelvin (450°C) durante 6 horas bajo
nitrógeno fluido.

Ejemplo 21

15 El platino se agregó al catalizador de hidrotalcita
del Ejemplo 20 usando una técnica de impregnación de
humedad incipiente para llegar a la carga de platino
objetivo final de 1% en peso. El platino que contiene el
precursor fue ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 . El
20 material impregnado se secó durante la noche bajo vacío a
~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) y calcinó posteriormente a
~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C) durante 2 horas bajo aire
fluido.

Ejemplo 22

25 El platino y estaño se agregaron al catalizador de
hidrotalcita del Ejemplo 20 usando una técnica de
impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga
objetivo final de 1% en peso Pt y 0.2 % en peso Sn. El
30 platino que contiene el precursor fue ácido

hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 mientras el estaño se derivó de cloruro de estaño, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El material impregnado se secó durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~ $373,15^\circ$ Kelvin (100°C) y calcinó posteriormente a ~~450°C~~ $723,15^\circ$ Kelvin (450°C) durante 8 horas bajo nitrógeno fluido.

Ejemplo 23

Un soporte del catalizador de óxido de magnesio al 5% en zirconio granular se preparó usando una técnica de impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga objetiva final de 5 % en peso Mg. El magnesio se agregó como nitrato de magnesio y secó durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~ $373,15^\circ$ Kelvin (100°C) y calcinó posteriormente a ~~450°C~~ $723,15^\circ$ Kelvin (450°C) durante 8 horas bajo aire fluido. Una solución que contiene nitrato de paladio acuoso se agregó al material calcinado para llegar a la carga de paladio objetivo de 0.5 % en peso usando una técnica de impregnación de humedad incipiente. El catalizador se secó en un segundo tiempo y calcinó a ~~400°C~~ $673,15^\circ$ Kelvin (400°C) durante seis horas bajo aire fluido.

Ejemplo 24

Un soporte del catalizador de aluminato de zinc se preparó por mezclar polvo de óxido de zinc y polvo de alúmina (Dispall 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) a una relación objetivo de 0.85 moles de ZnO a 1 mole de Al_2O_3 . El ácido nítrico diluido se agregó a un nivel de 1% en peso HNO_3 a sólidos totales. La consistencia de la masa se ajustó con una adición de agua para formar

una masa viable adecuada para extrusión y la mezcla se extruyó usando un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) y calcinaron posteriormente a 750°C durante 8 horas bajo aire fluido. La material luego fue de 18 por 60 mallas de tamaño. Una solución que contiene nitrato de paladio acuoso se agregó al material calcinado para llegar a una carga de paladio objetivo de 0.5 % en peso usando una técnica de impregnación de humedad incipiente. Este catalizador luego se secó en un segundo tiempo y calcinó a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) durante seis horas bajo aire fluido.

Ejemplo 25

Los sistemas del catalizador referenciados en los Ejemplos 21-24 se usaron para realizar las reacciones de condensación de fase de vapor con diversos oxigenados. Los estudios se realizaron usando reactores de tubo de acero inoxidable de tamaño de diámetro interno de 8.5 mm y 21.2 mm como se describe en el ejemplo 4 y los sistemas de reactor como se ilustran en los Ejemplos 1 y 3. Entre los 15 y 18 mililitros del catalizador se cargó en el reactor pequeño, con entre 50 y 70 mililitros de la carga del catalizador en el reactor grande. En todos los casos el catalizador se redujo a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) bajo hidrógeno fluido previo al uso.

La fase líquida orgánica se colectó y analizó como se describe en el ejemplo 5. La Tabla 4 mostró los rendimientos del producto orgánico y la composición como una función de las condiciones de operación, composición

de la materia prima, y el componente de metal agregado para los catalizadores de hidrotalcito descritos en los Ejemplos 21 y 22 anteriores. Los datos de los experimentos mostraron que un producto de hidrocarburo principalmente puede formarse de acetona y alcohol isopropílico en la ausencia de un componente de hidrogenación de metal agregado. En el Experimento M, el producto de fase orgánica que contiene principalmente nueve ciclohexanos sustituidos con metilo de carbono, categorizados como otros hidrocarburos C_6+ en la tabla 4. La adición del platino (experimento N) para este catalizador favorece la formación de los productos mono-oxigenados condensados, principalmente cetonas y alcoholes, y la formación de algunas parafinas como un resultado de la desoxigenación de las cetonas y alcoholes. La selectividad se cambió además a favor de los mono-oxigenados condensados por atenuar el platino con estaño y operarse a una presión alta (Experimento O). Los experimentos P, Q, R y S ilustran el impacto de la temperatura de reacción para la condensación de una alimentación mezclada que contiene pentanol y pentanona. Como la temperatura de reacción se elevó desde 300°C $573,15^{\circ}$ Kelvin (300°C) hasta 375°C , un cambio gradual en la composición del producto se volvió aparente, con la selectividad para condensar los mono-oxigenados disminuidos y la selectividad para condensar las parafinas incrementadas como la temperatura se elevó.

La Tabla 5 muestra el impacto de los componentes de materia prima y la temperatura de reacción en los rendimientos de los productos orgánicos y la composición para los catalizadores de los Ejemplos 23 y 24. Los

experimentos T y U comparan la condensación de la 2-pentanona y el 2-metiltetrahidrofurano. En general, la condensación de la 2-pentanona es más rápida que la del 2-metiltetrahidrofurano. Sin embargo, alrededor de 30% del tetrahidrofurano se convirtió a los productos de condensación bajo estas condiciones. Los experimentos 10 y 11 muestran el impacto de la temperatura de reacción cuando se usa una alimentación de alcohol isopropílico puro. A ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C) (Experimento V), los productos de condensación mono-oxigenados predominan, mientras a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C) (Experimento W) una porción significativa de los productos consiste de los hidrocarburos. Como se compara a los otros experimentos enlistados en las tablas 4 y 5, el experimento W es notable que el producto orgánico que contiene un nivel alto de las olefinas. La adición del ácido valérico a la alimentación (experimento X) suprime los intervalos de condensación generales y cambia las distancias de la selectividad de las parafinas y hacia otros hidrocarburos, principalmente compuestos de arilo sustituidos.

Más del 100% de los rendimientos de fase orgánica reportados contenidos de la incertidumbre experimental en la medición de las relaciones de flujo de la corriente del proceso o composición. Los componentes no condensados son aquellos componentes que no requieren la formación de nuevos enlaces de carbono-carbono que se producen de la alimentación dada. Para simplificar, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no condensados. Los productos de condensación totales son aquellos compuestos que contienen

seis o más átomos de carbono, los cuales requieren la formación de nuevos enlaces de carbono-carbono que se formo de las materias primas dadas.

Tabla 4

5 Condensación de fase de vapor de los oxigenados sobre el catalizador de hidrotalcita

Función del metal		Ninguno	N	O	P	Q	R	S
Experimento		M						
Alimentación								
WHSV	peso de alimentación/ (peso en catalizador hr)	1.0	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Hidrógeno agregado	mol _{h₂} /mol _{alimentación}	0.5	0	0	1	1	1	1
Temperatura	°C	350	350	350	300	325	350	375
Presión	Psig (kg/cm ²)	100 (7.03 kg/cm ²)	100 (7.03 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)
Rendimiento de fase orgánica	% de la alimentación de carbono	61	95	91	108	104	108	85
Descomposición de la composición de fase orgánica								
Hidrocarburos C5	% en peso	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4	20.0
Oxigenados C5	% en peso	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7	8.8
Componentes no condensados totales	% en peso	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1	28.8
Parafinas C6+	% en peso	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6	53.0
Olefinas C6+	% en peso	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Otros hidrocarburos C6+	% en peso	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mono-oxigenados C6+	% en peso	5.7	54.3	80.4	51.4	60.1	47.8	18.2
Productos Cond. totales	% en peso	83.5	68.6	89.0	53.6	71.6	76.5	71.2

Tabla 5

Condensación de fase de vapor de los oxigenados sobre zirconio
impregnasa de magnesio y catalizador de aluminato de zinc

5

10

15

20

Función del metal	Pd al 0.5%/zirconia Mg al 5%	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)
Experimento	T	U	V	W	X
Alimentación	2-pentanona al 100%	2-metiltetrahidrofurano al 100%	alcohol isopropilico al 100%	alcohol isopropilico al 100%	alcohol isopropilico al 90%, ácido valérico al 10%
WHSV	2	2	1	1	1
Hidrógeno agregado	1	1	0	0	0
Temperatura	400	400	300	400	400
Presión	600 (42.18 kg/cm ²)	625 (43.9375 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)	600 (42.18 kg/cm ²)
Rendimiento de fase orgánica	85	76	104	58	53
Descomposición de la composición de fase orgánica					
Hidrocarburos C5	7.4	4.0	0.4	2.8	2.0
Oxigenados C5	21.4	66.5	5.2	6.9	17.3
Componentes no condensados totales	28.8	70.6	5.6	9.7	19.3
Parafinas C6+	22.1	10.9	3.4	17.1	5.6
Olefinas C6+	0.0	2.8	0.0	23.8	13.6
Otros hidrocarburos C6+	1.3	0.3	0.0	8.1	19.8
Mono-oxigenados C6+	46.5	14.7	90.8	41.2	38.6
Productos Cond. totales	69.9	28.8	94.2	90.1	77.7

25

Condensación base de los oxigenados seguido por
desoxigenación

Ejemplo 26

Un soporte del catalizador de aluminato de zinc se preparó similar a aquel en el Ejemplo 13 excepto que la

cantidad del óxido de zinc se redujo a una relación objetivo de 0.85 moles de ZnO a 1 mol de Al₂O₃.

Ejemplo 27

5 El ácido hexacloroplatínico se agregó al material calcinado del Ejemplo 26 usando una técnica de impregnación de humedad incipiente para llegar a una carga de platino objetiva de 1.0 % en peso. El catalizador se
10 secó durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) y calcinó a ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C) bajo aire fluido.

Ejemplo 28

Los sistemas del catalizador referenciados en los
15 Ejemplos 27 y 15 se investigaron por la condensación de fase de vapor de diversos oxigenados y la conversión posterior a hidrocarburos. Los estudios se realizaron usando reactores de tubo de acero inoxidable de tamaño de diámetro interno de 21.2 mm como se describe en el
20 ejemplo 4, y los sistemas de reactor como se ilustra por los Ejemplos 2 y 3. Aproximadamente 100 mililitros de cada catalizador se cargaron en dos reactores separados. Los dos reactores se configuraron de manera que el efluente del primer reactor fluyo en el segundo reactor.
25 El primer reactor que contiene el catalizador del ejemplo 15 y el segundo reactor que contiene el catalizador de Ejemplo 27. El catalizador se redujo a ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C) bajo hidrógeno fluido previo al uso. En todos los casos, el hidrógeno se combinó con la
30 alimentación previa para entrar al reactor.

Los productos se separaron y analizaron como se describe en el ejemplo 5. La Tabla 6 muestra los rendimientos de los productos orgánicos y la composición como una función de las condiciones de operación y la composición de la materia prima obtenida de las reacciones consecutivas. Los componentes no condensados son aquellos componentes que no requieren la formación de nuevos enlaces de carbono-carbono para producir la alimentación dada. Para simplificar, todos los compuestos que contienen cinco o menos átomos de carbono se consideran componentes no condensados. Los productos de condensación totales son aquellos compuestos que contienen seis o más átomos de carbono, los cuales requieren la formación de nuevos enlaces de carbono-carbono que se forman de las materias primas dadas.

Los experimentos AA, BB, CC, y DD demuestran que diversos oxigenados pueden emplearse en la condensación consecutiva y las reacciones de desoxigenación para proporcionar un producto que contiene principalmente los alcanos C_6+ . Los productos que contienen una fracción larga de alcanos y niveles bajos de los compuestos oxigenados comparados a los resultados mostrados en la tabla 3. Estos demuestran que el uso de los catalizadores con diferentes funcionalidades (esto es, un catalizador de hidrogenación básica+ en un primer reactor seguido por el catalizador de hidrogenación+básica+ácido en el segundo reactor) pueden ser más efectivas para la producción de hidrocarburos de los compuestos oxigenados que el uso de un catalizador que contiene solamente la funcionalidad básica e hidrogenación. En el experimento EE, el producto orgánico

producido en los experimentos AA hasta DD se recicló a través del sistema de reacción. Después de este tratamiento, el producto final que contiene principalmente alcanos con solamente rastros de oxígeno contenido en los componentes. Los hidrocarburos así producidos deberían ser útiles para el uso como combustibles líquidos tales como gasolina, diesel y combustible de aviones.

Tabla 6. Condensación en fase de vapor y desoxigenación de oxigenados

Experimento		AA	BB	CC	DD	EE
Alimentado		Alcohol de isopropilo al 100%	Alcohol de isopropilo al 50% + 2-pentanona al 50%	2-pentanona + al 100%	Acetona al 50% + 2-pentanona al 50%	Fase orgánica de AA-DD
WHSV	$P_{\text{alimentado}} / (P_{\text{catalizador}} \text{ hr})$	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
Hidrógeno agregado	$\text{mol}_{\text{H}_2} / \text{mol}_{\text{alimentado}}$	1.5	1.7	2	2	>2
Temperatura del reactor 1	°C	300	300	300	300	325
Temperatura del reactor 2	°C	350	375	375	375	375
Presión	psig (kg/cm ²)	625 (43.9375)	625 (43.9375)	625 (43.9375)	625 (43.9375)	625 (43.9375)
Proporcionar fase orgánica	% de carbono alimentado	81	76	80	93	87
Composición del Producto Descompuesta						
hidrocarburos C5-	% de carbono alimentado	8	11	15	33	15
oxigenados C5-	% de carbono alimentado	3	2	2	4	0
Componentes no condensados totales	% de carbono alimentado	11	13	18	37	15
alcanos C6+	% de carbono alimentado	71	71	65	56	74
alquenos C6+	% de carbono alimentado	0	0	0	0	0
Otros hidrocarburos	% de carbono alimentado	0	0	0	0	0
mono-oxigenados C ₆ +	% de carbono alimentado	6	5	3	2	0
Productos totales	% de carbono alimentado	77	76	68	58	74

147
124

Fraccionamiento del producto.

Ejemplo 29

El material del Experimento EE del Ejemplo 28 se recolectó y sometió a una etapa de destilación. La destilación se condujo a presión atmosférica usando un aparato de destilación de lote de laboratorio de etapa sencilla, simple. 2.950 litros de producto líquido se agregaron a un matraz de fondo redondo caliente que se acciona en el rehervidor al inicio del experimento. El producto elevado se condensó y segregó en muestras separadas con base en la temperatura de la fase de vapor en equilibrio con el líquido en ebullición, con un análisis de las fracciones completadas como se describe en el Ejemplo 5. La distribución del número de carbono de las fracciones del producto se muestra en la Tabla 7. Todas las fracciones contienen principalmente alcanos.

Las fracciones recuperadas con un punto de ebullición menor que 150°C contienen alcanos principalmente en el intervalo C₅₋₁₀ y deben ser adecuadas como un componente mezclado de gasolina. Los materiales en el intervalo del punto de ebullición superior pueden ser potencialmente útiles para la incorporación en combustibles, queroseno y diesel destilados.

25

Ejemplo 30

La ebullición del producto destilado en el intervalo de 150°C hasta ~~250°C~~ 523,15° Kelvin (250°C) se analizó para adecuación como un combustible de aviones por un servicio de prueba comercial (Intertek Testing Services, Illinois) de

30

acuerdo con el método de prueba ASTM D1655. La muestra pasa todas las especificaciones requeridas con la excepción de las especificaciones de densidad y punto de vaporización. Es probable que la especificación de punto de vaporización pueda cumplirse a través de la adopción de la destilación del producto mejorada, mientras que la densidad baja puede atribuirse a los niveles altos de alcanos en la muestra.

Tabla 7. Resultados de la Destilación del Producto del
Ejemplo 30

Rango de ebullición	°C	Material de partida	Menos de 100	100 hasta 150	150 hasta 250	Mayor de 250
Volumen recuperado	mililitros	2950	750	750	1300	180
Alcanos totales	% en p	99.8	100.0	100.0	99.4	91.4
Número del carbono	Descomposición por el número del carbono en especie					
C ₄ -	% en p	0.2	0.4			
C ₅₋₉	% en p	52.6	96.0	78.1	13.7	
C ₁₀₋₁₄	% en p	41.3	3.6	21.9	78.3	29.9
C ₁₅₊	% en p	5.7			7.4	61.5

Producción de los Compuestos C₅+ de Glicerol Usando un
Sistema Catalítico Sencillo

Ejemplo 31

Un sistema de catalizador bimetálico que contiene platino y renio (platino al 5% en peso con una relación molar de Pt:Re de 1:2.5) soportado en el carbono activado (carbono de malla Calgon UU 60x120) se preparó usando técnicas de humedad incipiente. El carbono activado se agregó lentamente a una solución de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de que la adición del carbono se completó, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con agua desionizada, y luego se secó bajo vacío a ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C). Una solución acuosa, con un volumen igual

al volumen de humedad incipiente para el carbono a impregnarse, 10.4mL, y que contiene hexahidrato de hexacloroplatinato de dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar, 89.85% Pt) y solución de ácido perrémico (Alfa Aesar, 76.41% HReO₄) se aplicó gota a gota, mientras se agita, para el carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno. El carbono húmedo se secó a ~~100°C~~ 373,15° Kelvin (100°C) bajo vacío.

10 Ejemplo 32

104.4 gramos del catalizador Pt/Re 1:2.5 se cargaron en un tubo de reactor grande de 63.5 cm como se describe en el Ejemplo 4 y Ejemplo 1, excepto que el perfil de la temperatura se controló al cambiar el calor con una corriente de aire caliente proporcionada por un soplador y calentador como se ilustra en la Figura 7. El catalizador se redujo con hidrógeno que fluye a 350°C durante dos horas antes de que la alimentación de líquido se introdujera al lecho catalizador. Un glicerol al 50% en peso (Colgate Palmolive USP Grade) que contiene alrededor de 20ppm de sulfato en solución de agua se alimentó en flujo descendente a través del reactor después se precalienta hasta 182°C a una espacio velocidad por hora en peso de 0.97 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. El aire caliente se alimentó en flujo ascendente a través de un espacio anular a 409°C. El perfil de la temperatura axial dentro del centro del lecho catalizador se midió usando un termopar de deslizamiento como se muestra en el Ejemplo 4, y se ilustra en la Figura 13. La presión separadora se mantuvo a 600 psig (42.18 kg/cm²). El efluente

del reactor se enfrió completamente con un condensador enfriado con agua y separado en un separador de tres fases. Los productos en fase de gas se analizaron con una cromatografía de gas que permite el análisis del hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, y hexano. Una fase orgánica se recolectó, pesó, y envió al Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) para el análisis de la gasolina. La fase acuosa se recolectó y pesó, y luego analizó usando tanto un GCMS, así como GC-FID. En este sistema, existió la conversión completa del glicerol. La Tabla 8 a continuación muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos del producto que contienen carbono.

Tabla 8. Rendimientos para la Conversión de Glicerol a partir del 32

	Productos	
	moles de H ₂ /mol del glicerol alimentado	1.03
		% de carbono/carbono en alimentación
20	CO ₂	31.79
	Metano	7.35
	Etano	7.28
	Propano	5.25
	Butano	0.56
	Pentano	1.40
	Hexano	2.05
	Normal C ₇ - C ₁₃	0.87
	Iso C ₄ - C ₁₃	2.87
25	Aromático C ₆ - C ₁₂	3.87
	Naftaleno/naptenos C ₈ - C ₁₁	1.89
	Olefinas C ₅ - C ₁₀	5.67
	Compuestos oxigenados C ₄ -C ₆ en fase orgánica	1.86
	Etanol en fase acuosa	0.39
	Acido acético en fase acuosa	1.33
	Acetona en fase acuosa	13.19
	Acido propiónico en fase acuosa	4.69
30	Propilen glicol en fase acuosa	2.79
	1-propanol en fase acuosa	1.71
	Alcohol de isopropilo en fase acuosa	1.28
	C ₄ /C ₅ /C ₆ en fase acuosa	2.20

Producción de compuestos C5+ a partir de Alcoholes de
azúcar

5

Ejemplo 33

Los experimentos se condujeron con soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados (por ejemplo, mezcla de glicerol/agua al 50% en peso o mezcla de sorbitol/agua al 50 % en peso) introducidas en el sistema del reactor del
10 Ejemplo 1. La carga de alimentación se modificó además por la adición de K_2SO_4 en varias concentraciones (1, 20, ó 50 ppm).

Ejemplo 34

15 Un total de 10.61 gramos del catalizador Pt/Re 1:2.5 se cargaron en el tubo de reactor de acero inoxidable de 8.5 mm descrito en el Ejemplo 4. El catalizador se redujo con hidrógeno que fluye a 350°C durante dos horas antes de que la alimentación de líquido se introdujera al lecho catalizador.
20 Una solución de glicerol al 50% en peso que contiene alrededor de 1 ppm de sulfato en solución de agua se alimentó en flujo descendente a través del reactor en un WHSV de 1.24 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Las pruebas posteriores se realizaron con 20 ppm y 50 ppm de
25 sulfato agregado como K_2SO_4 . Los calentadores de bloque se controlaron a 260°C y la presión separadora se mantuvo a 600 psig (42.18 kg/cm²).

Una fase orgánica se recolectó de la fase separada, pesada, y analizada con un GC-MS como se describe en el
30 Ejemplo 5. La Tabla 9 a continuación muestra los rendimientos

de hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos del producto que contienen carbono con las diferentes cantidades de sulfato agregado al sistema. En este sistema, existió la conversión completa del glicerol. La tabla muestra que una
5 fase orgánica líquida se generó con la adición de sulfato mayor que 20 ppm.

Tabla 9. Rendimientos de los Productos que contienen
Hidrógeno y Carbono del Ejemplo 34

10	Sulfato cargado K ₂ SO ₄	1	20	50
	Temperatura de bloque 1 (°C) (Figura 8, 10a)	260	260	260
	Temperatura de bloque 2 (°C) (Figura 8, 10b)	260	260	260
	Temperatura de bloque 3 (°C) (Figura 8, 10c)	260	260	260
	Temperatura de bloque 4 (°C) (Figura 8, 10d)	260	260	260
	H ₂ producido/mol de glicerol alimentado	1.67	1.26	0.72
	% de carbono/carbono en alimentación			
15	CO ₂	48.9%	44.4%	27.4%
	CH ₄	14.5%	12.7%	6.1%
	C ₂ H ₆	18.9%	16.0%	6.0%
	C ₃ H ₈	9.4%	7.4%	4.8%
	C ₄ H ₁₀	0.6%	0.7%	0.2%
	C ₅ H ₁₂	1.0%	1.0%	0.3%
	C ₆ H ₁₄	1.1%	0.7%	0.1%
	Hidrocarburos C ₆ ⁺ en fase orgánica	0.0%	0.4%	5.4%
20	Oxigenados C ₂ - C ₆ en fase orgánica	0.0%	1.7%	7.9%
	Oxigenados C ₂ - C ₆ en fase acuosa	6.9%	13.3%	42.6%

Ejemplo 35

Un total de 10.61 gramos del catalizador Pt/Re 1:2.5 se cargaron en el tubo de reactor de acero inoxidable de 8.5 mm
25 descrito en el Ejemplo 4 y el sistema del reactor ilustrado en el Ejemplo 1. El catalizador se redujo con hidrógeno que fluye a 350°C durante dos horas antes de que la alimentación de líquido se introdujera al lecho catalizador. Una solución de glicerol al 50% en peso que contiene ya sea 1 ppm o 20 ppm
30 de sulfato en agua se alimentó en flujo descendente a través

del reactor en un WHSV de 1.24 gramos de glicerol por gramo de catalizador por hora. Los calentadores de bloque se controlaron de manera que los primeros 10.1 cm del reactor se mantuvieron a 260°C, los segundos 10.1 cm del reactor fueron a aproximadamente 306°C, los siguientes 10.1 cm del reactor fueron a aproximadamente 355°C, y los últimos 10.1 cm del reactor a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C). La presión separadora se mantuvo a 600 psig (42.18 kg/cm²).

El efluente del reactor se enfrió completamente con un condensador enfriado con agua, separado en un separador de tres fases, y luego analizado como se describe en el Ejemplo 5. En este sistema, existió la conversión completa del glicerol. La Tabla 10 a continuación muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos de producto que contienen carbono.

Tabla 10. Rendimientos de los Productos que Contienen Hidrógeno y Carbono del Ejemplo 35

Sulfato cargado K ₂ SO ₄	1	20
Temperatura de bloque 1 (°C)	260	260
Temperatura de bloque 2 (°C)	307	305
Temperatura de bloque 3 (°C)	354	356
Temperatura de bloque 4 (°C)	400	400
H ₂ producido/mol de glicerol alimentado	1.01	0.83
	% de carbono/carbono en alimentación	
CO ₂	42.8%	41.7%
CH ₄	15.7%	16.1%
C ₂ H ₆	15.8%	11.9%
C ₃ H ₈	19.9%	18.2%
C ₄ H ₁₀	1.8%	3.0%
C ₅ H ₁₂	2.3%	3.4%
C ₆ H ₁₄	1.0%	1.7%
Hidrocarburos C ₆ ⁺ en fase orgánica	0.0%	1.1%
Oxigenados C ₂ – C ₆ en fase orgánica	0.0%	0.7%
Oxigenados C ₂ – C ₆ en fase acuosa	0.2%	0.1%

Ejemplo 36

Un sistema catalizador bimetálico que contiene platino y renio (platino al 5% en peso con una relación molar de Pt:Re de 1:5) soportado en carbono activado (carbono de malla Calgon UU 60x120) se preparó usando una técnica de humedad incipiente. El carbono activado se agregó lentamente a una solución de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de que la adición del carbono se completó, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con agua desionizada, y luego se secó bajo vacío a 100°C/373,15° Kelvin (100°C). Una solución acuosa, con un volumen igual al volumen de humedad incipiente para el carbono a impregnarse y que contiene hexahidrato de hexacloroplatinato de dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar, Pt al 39.85%) y solución de ácido perrémico (Alfa Aesar, HReO_4 al 76.41%) se aplicó gota a gota, mientras se agita, al carbono funcionalizado con peróxido de hidrógeno. El carbono húmedo luego se secó a 100°C/373,15° Kelvin (100°C) bajo vacío.

20 Ejemplo 37

11.97 gramos del catalizador Pt/Re 1:5 descrito en el Ejemplo 36 se cargaron en el tubo de acero inoxidable de 8.5 mm de diámetro como se describe en el Ejemplo 4 y el sistema del reactor ilustrado en el Ejemplo 1. El catalizador se redujo con hidrógeno que fluye a 350°C durante dos horas antes de que la alimentación de líquido se introdujera al lecho catalizador. Una solución de sorbitol al 57.2% en peso que contiene 0 ppm de sulfato en solución de agua se alimentó en flujo descendente a través del reactor en un WHSV de 1.20 gramos de sorbitol por gramo de catalizador por hora. Los calentadores de bloque se

controlaron de manera que los primeros 10.1 cm del reactor se mantuvieron a 260°C, los segundos 10.1 cm del reactor fueron a 260°C, los siguientes 10.1 cm del reactor fueron a 360°C, y los últimos 10.1 cm del reactor a 410°C. La presión separadora se mantuvo a 600 psig (42.18 kg/cm²). El efluente del reactor se enfrió completamente con un condensador enfriado con agua y separado en un separador de tres fases. Las fracciones del producto se analizaron como se describe en el Ejemplo 5. Además, la fase orgánica se recolectó, separó, y pesó, con una muestra enviada a Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) para el análisis de la gasolina. En este sistema, existió la conversión completa del glicerol. La Tabla 11 a continuación muestra los rendimientos de hidrógeno así como los rendimientos de los compuestos del producto que contienen carbono.

Tabla 11. Rendimientos de Productos que Contienen Hidrógeno y Carbono del Ejemplo 37

Temperatura de bloque 1 (°C) (Figura 8, 10a)	260
Temperatura de bloque 2 (°C) (Figura 8, 10b)	260
Temperatura de bloque 3 (°C) (Figura 8, 10c)	360
Temperatura de bloque 4 (°C) (Figura 8, 10d)	410
Productos	
moles de H ₂ /mol de Sorbitol alimentado	1.36
% de carbono/carbono en alimentación	
CO ₂	44.37
Metano	9.24
Etano	8.25
Propano	11.74
Butano	6.53
Pentano	5.66
Hexano	3.79
Normal C ₇ – C ₁₃	0.08
Isoparafina C ₄ – C ₁₃	0.99
Aromático C ₆ – C ₁₂	2.45
Naftaleno/naptenos C ₈ – C ₁₁	0.93
Olefinas C ₅ – C ₁₀	0.45
Compuestos oxigenados C ₄ – C ₆ en fase orgánica	1.68
Oxigenados en fase acuosa	3.83

Conversión de Oxigenados para Compuestos C5+ Usando
Catalizadores ácidos

Ejemplo 38

Una solución de nitrato de lantano 1.0 molar acuosa se
5 preparó y agregó a los extruidos de H-mordenita (BASF 712A-5-
2641-1) para un objetivo de La al 3% en peso en el
catalizador después de la descomposición posterior del
precursor de metal. La solución se mezcló brevemente con el
catalizador y luego se remojó a ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C)
10 durante 6 horas. El líquido en exceso luego se removió y el
catalizador se enjuagó con agua desionizada. El catalizador
luego se secó en un horno al vacío y se calcinó en aire a
55°C. Después de esto, el catalizador se molió y tamizó para
limitar los tamaños de las partículas a aquellos que se
15 mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través
de un tamiz de malla 18.

Ejemplo 39

El agua desionizada se agregó a los extruidos de H-
20 mordenita (BASF 712A-5-2641-1, con tamaños de partículas
limitados con aquellos que se mantuvieron en un tamiz de
malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18)
hasta que el agua extra cubrió el soporte. Una solución de
nitrato de níquel 0.36 molar acuosa luego se agregó al
25 soporte húmedo para el Ni al 1% en peso objetivo después de
la descomposición del precursor de metal. El catalizador se
mezcló brevemente y se dejó remojar durante 48 horas. El
catalizador luego se secó en un horno al vacío y se calcinó
en aire a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

30

Ejemplo 40

Una solución de cloruro de europio 1.0 molar acuosa se preparó y agregó a H-Mordenita (BASF 712A-5-2641-1, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18) para un objetivo de Eu al 3% en peso en el catalizador después de la descomposición posterior de los precursores de metal. La solución de Eu se mezcló brevemente con el catalizador y luego se remojó a ~~80°C~~353,15° Kelvin (80°C) durante 6 horas. El líquido en exceso luego se removió y el catalizador se enjuagó con agua desionizada. El catalizador luego se secó en un horno al vacío y se calcinó en aire a 550°C. Después de esto el catalizador se molió y tamizó para limitar los tamaños de las partículas para aquellos que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18.

Ejemplo 41

Los extruidos de H-Beta zeolita (extruidos de 1.6mm de diámetro) se molieron y tamizaron para limitar los tamaños de las partículas para aquellos que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18. Una solución de nitrato de galio acuosa se agregó por humedad incipiente para el Ga al 1.2% en peso objetivo en el catalizador después de la descomposición del precursor de metal. El catalizador luego se secó en un horno al vacío y se calcinó en aire a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

Ejemplo 42

El ácido fosfórico se diluyó con agua desionizada y se

agregó por humedad incipiente a un soporte de Davicat $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Grace-Davis, con tamaños de partícula limitados para aquellos que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18) para el fósforo al 5% en peso objetivo en el catalizador. El catalizador luego se secó en un horno al vacío durante la noche y posteriormente se calcinó en una corriente de aire que fluye a ~~500°C~~773,15° Kelvin (500°C).

Ejemplo 43

Una solución de nitrato de níquel acuosa se agregó a una preparación de zeolita ZSM de enlace de alúmina ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 30:1, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18) usando una técnica de humedad incipiente para dirigir una carga de níquel de 1.0% en peso. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y posteriormente se calcinó en una corriente de aire que fluye a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

Ejemplo 44

Una solución de nitrato de galio acuosa se agregó a una preparación de zeolita ZSM-5 de enlace de alúmina ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 80:1, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18) usando una técnica de humedad incipiente para dirigir una carga de galio de 1.2% en peso. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y posteriormente se calcinó en una corriente de aire que fluye a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

Ejemplo 45

Los sistemas del catalizador producidos usando los métodos de los Ejemplos 38 hasta 44 se investigaron para la condensación de fase de vapor de varios oxigenados a una temperatura desde 325°C hasta 375°C y una presión total entre 200 psig (14.06 kg/cm²) y 625 psig (43.9375 kg/cm²), y con WHSV en el intervalo desde 1.9 hasta 42.8. En estas investigaciones, dos diferentes reactores de tamaño se usaron; 15 y 18 mililitros del catalizador se cargaron en un reactor de tubo de acero inoxidable de 8.5 mm de diámetro interno o entre 50 y 70 mililitros del catalizador se cargaron en un reactor de tubo de acero inoxidable de 21.2 mm (Ejemplo 4). El flujo del proceso de reacción como se describió en el Ejemplo 1 o Ejemplo 3 dependiendo de la carga de alimentación, con un análisis completado como se describe en el Ejemplo 5.

Las condiciones de operación y los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 12. Donde las composiciones de alimentación agregan hasta menos de 100%, el balance fue agua. Como estos resultados muestran una variedad de oxigenados, incluyendo alcoholes y cetonas, tanto el carbono 3 como el carbono 5, son substratos que se pueden convertir en hidrocarburos C5+ a través de un intervalo amplio de condiciones. Las zeolitas son particularmente útiles en estas conversiones, como se muestra por los experimentos FF, GG, HH, II, JJ, LL, y MM. Los experimentos FF, GG, HH, II, y JJ muestran que los productos principales de la conversión de alcohol a través de mordenita y zeolitas beta fueron productos de condensación olefínicos. El

catalizador de alúmina de sílice impregnado con fosforo, el experimento KK, demuestran un perfil de selectividad de producto similar. En contraste, los catalizadores con base en ZSM-5, los experimentos LL y MM, producen fracciones importantes componentes aromáticos y parafínicos.

Tabla 12. Condensación de la Fase de Vapor de Oxigenados Sobre Catalizadores Acidos

Catalizador Experimento		La/mordenito FF	Ni/mordenito GG	Eu/mordenito HH	Eu/mordenito II	Ga/Beta JJ	Fosforo/silice- alúmina al 5%	Ni / 30:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5	Ga/ 80:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5
Alimentación		2-pentanol al 50%	Alcohol de isopropilo al 50%	Alcohol de isopropilo al 50%	Alcohol de isopropilo al 50%	Alcohol de isopropilo al 50%	Alcohol de isopropilo al 90%	Alcohol de isopropilo al 50%	Acetona al 89.6%
WHSV	P _{alimentado} (P _{catalizador} hr)	1.9	2.1	2.2	1.9	3.1	2.7	42.8	2.1
Temperatura del reactor	°C	325	350	325	375	375	375	375	375
Presión	psig (kg/cm ²)	625 (43.9375)	625 (43.9375)	600 (42.18)	600 (42.18)	600 (42.18)	600 (42.18)	200 (14.06)	625 (43.9375)
Distribución del Rendimiento de Salida del Reactor									
Alcanos C ₄	% de p del carbono alimentado	2.9	0.7	3.9	3.6	1.2	1.6	9.6	7.0
Olefinas C ₄	% de p del carbono alimentado	19.5	47.7	11.3	32.9	32.5	73.5	10.8	0.5
Hidrocarburos C ₄ totales	% de p del carbono alimentado	22.3	48.4	15.3	36.5	33.7	75.1	20.5	7.5
Parafinas C ₅₊	% de p del carbono alimentado	6.6	0.8	16.9	3.1	4.3	1.9	29.6	8.5
Olefinas C ₅₊	% de p del carbono alimentado	56.2	46.9	43.1	56.6	52.0	18.4	21.7	0.1
Naftalenos	% de p del carbono alimentado	0.0	2.5	1.5	5.6	3.2	3.4	2.7	1.0
Aromáticos	% de p del carbono alimentado	0.0	0.0	1.4	0.0	2.0	0.0	18.0	79.1
Otros hidrocarburos C ₅₊	% de p del carbono alimentado	0.8	0.1	5.7	1.5	0.2	0.0	7.1	0.0
Hidrocarburos C ₅₊ totales	% de p del carbono alimentado	63.6	50.3	68.6	66.7	61.8	23.7	79.2	88.6

Producción de los Compuestos C₅+ de Hidrocarburos oxigenados.

Ejemplo 46

Una técnica de preparación del catalizador idéntica a la
5 del Ejemplo 44 se siguió con la excepción de que el material
ZSM-5 de enlace de alúmina tiene una relación SiO₂:Al₂O₃ de
30:1.

Ejemplo 47

10 Un catalizador producido usando el método del Ejemplo 46
se investigó para la condensación de la fase de vapor de una
mezcla de oxigenados a 375°C y 200 psig (14.06 kg/cm²). En
esta investigación, 11.3 gramos del catalizador se cargaron
en un reactor de tubo de acero inoxidable de 8.5 mm de
15 diámetro interno como se describe en el Ejemplo 4. El flujo
del proceso de reacción fue como se describe en el Ejemplo 3.
La mezcla del oxigenado incluye, en peso, 2-pentanona al 25%,
3-pentanona al 20%, 2-pentanol al 20%, alcohol de isopropilo
al 10%, ácido valérico al 10%, tetrahidrofurano de 2-metilo
20 al 5%. Esta mezcla se agregó usando una bomba en el sistema
de reactor del Ejemplo 3 mientras que la segunda bomba agrega
agua de manera que la alimentación combinada total contiene
agua al 60% en peso y 40% en peso de oxigenados mezclados.

El proceso se observó durante un periodo de 128 horas,
25 con muestras periódicamente removidas del sistema para
analizar el desempeño del proceso. Cada análisis se completó
como se describe en el Ejemplo 5. La Figura 15 muestra la
fracción de carbono alimentado que sale del sistema del
reactor como compuestos C₅+ como una función de tiempo. La
30 Figura 16 muestra la fracción de carbono alimentado que sale

del sistema del reactor como un hidrocarburo aromático como una función de tiempo. La Figura 14 muestra la fracción del carbono alimentado que sale del sistema del reactor como oxigenados como una función de tiempo.

5 Como las Figuras 14, 15 y 16 muestran, el sistema catalizador es capaz de operar durante periodos extendidos de tiempo con una mezcla oxigenada que contiene una mezcla de oxigenados, incluyendo alcoholes, cetonas, un ácido, y un tetrahidrofurano. Durante el tiempo la producción de los
10 compuestos C_{5+} permanece relativamente estable, mientras que la cantidad de hidrocarburos aromáticos presente en el producto cae y la rotura a través de los compuestos oxigenados incrementa (Figura 14). Se considera que la desactivación del catalizador es principalmente debido a la
15 acumulación de depósitos carbonáceos que limitan la accesibilidad de los reactivos de los sitios activos.

Ejemplo 48

Una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico y ácido
20 perrénico se agregó a un soporte de catalizador de carbono (OLC-AW, Calgon, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 50 después de pasar a través de un tamiz de malla 120) usando una técnica de humedad incipiente para dirigir una carga de
25 platino de 1.8% y una carga de renio de 6.3% en el catalizador después de la descomposición posterior de los precursores de metal. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y posteriormente se redujo en una
30 corriente de hidrógeno que fluye a ~~400°C~~ 673,15° Kelvin
 (400°C). Después de reducirse el catalizador se almacenó en

una atmósfera de nitrógeno hasta que estuvo listo para uso.

Ejemplo 49

Una técnica de preparación del catalizador idéntica a la
5 del Ejemplo 44 se siguió con la excepción de que el material
ZSM-5 de enlace de alúmina tiene una relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de
150:1.

Ejemplo 50

10 El ácido hexacloroplatínico y ácido perrénico disuelto
en agua se agregaron a un soporte del catalizador de zirconio
monoclínico (NorPro Saint Gobain, código del producto
SZ31164, con tamaños de partículas limitados para aquellas
que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a
15 través de un tamiz de malla 18) usando una técnica de humedad
incipiente para dirigir una carga de platino de 1.8% y una
carga de renio de 6.3% en el catalizador después de la
descomposición posterior de los precursores de metal. La
preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y
20 posteriormente se calcinó en una corriente de aire que fluye
a ~~400°C~~ 673,15° Kelvin (400°C).

Ejemplo 51

El mismo procedimiento usado para preparar el
25 catalizador del Ejemplo 50 se siguió con la excepción de que
la carga de renio objetivo fue 1.8%.

Ejemplo 52

Una zeolita ZSM-5 con relación 80:1 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zeolyst
30 International, CBV 8014) se mezcló con una relación molar 1:1

de los polvos ZnO y Al_2O_3 de manera que el ZnO y Al_2O_3 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) combinados comprenden 30% en peso de los sólidos totales. El ácido nítrico diluido se agregó en un nivel de HNO_3 al 2% en peso para el ZnO y Al_2O_3 combinados. La consistencia de la masa se ajustó con la adición de agua para formar una masa factible adecuada para la extrusión y la mezcla se extrujo usando un extrudor a escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a ~~100°C~~373,15° Kelvin (100°C) y posteriormente se calcinaron a ~~600°C~~873,15° Kelvin (600°C) bajo aire que fluye.

Ejemplo 53

Una solución acuosa de nitrato de galio se agregó al material del Ejemplo 52, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18, usando una técnica de humedad incipiente para dirigir una carga de galio de 1.2% en peso. La preparación se secó durante la noche en un horno al vacío y posteriormente se calcinó en una corriente de hidrógeno que fluye a ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C).

Ejemplo 54

Una solución acuosa de nitrato de níquel se agregó al material del Ejemplo 52, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18, usando una técnica de humedad incipiente para dirigir una carga de níquel de 1.0% en peso. La preparación se secó durante la

noche en un horno al vacío y posteriormente se calcinó en una corriente de hidrógeno que fluye a ~~400°~~673,15° Kelvin (400°C).

5

Ejemplo 55

Los sistemas del catalizador con referencia en los Ejemplos 6, 46, 48, 49, 51, 53, y 54 se investigaron para la conversión de glicerol, sorbitol, sacarosa, y xilosa para hidrocarburos usando la configuración del reactor descrita en el Ejemplo 2. Los estudios se condujeron usando dos reactores de tubo de acero inoxidable de 21.2 mm de diámetro interno mostrados en el Ejemplo 4, con un análisis completado como se describe en el Ejemplo 5. La zirconia con tungsteno (NorPro-Saint Gobain, código del producto SZ61143, con tamaños de partículas limitados para aquellas que se mantuvieron en un tamiz de malla 60 después de pasar a través de un tamiz de malla 18) se colocó en la parte superior del catalizador de condensación instalado en el segundo reactor para proporcionar para una zona para vaporización del primer efluente de reactor previo a entrar al catalizador de condensación.

20

La Tabla 13 muestra los resultados de estas investigaciones. Para el Experimento NN (sacarosa al 38% + Xilosa al 7%), una corriente de hidrógeno con una relación de flujo dirigida igual a 3 veces los moles de sacarosa más 1.5 veces los moles de xilosa se combinó con la alimentación previa a entrar al reactor. Los otros experimentos se condujeron sin hidrógeno externamente suministrado. Los calentadores externos al reactor, mostrados en la Figura 9 como 10a, 10b, 10c, 10d, 23a, 23b, 23c, y 23d, se usaron para mantener las temperaturas de la pared del reactor, como se

30

indica en la Tabla 13. Los productos de hidrocarburo de estos estudios, descritos en la Tabla 13, se agruparon en una fracción C_4- , que están predominantemente presentes en la fase de gas a temperatura y presión ambiente, y una fracción C_{5+} ,
5 que son generalmente adecuados para la incorporación en combustibles líquidos. Los resultados muestran que una variedad de azúcares y alcoholes polihídricos pueden fácilmente convertirse a hidrocarburos C_{5+} por los procesos descritos aquí. Los productos contienen principalmente
10 parafina y constituyentes aromáticos. La descomposición de las parafinas y aromáticos dentro de esta muestra se muestra en la Figura 17.

Tabla 13. Conversión de Azúcares y Alcoholes Polihídricos para Hidrocarburos C5+

Experimento		NN	OO	PP	QQ
Descripciones del catalizador					
Hidrogenación		Ejemplo 6	Ninguno	Ninguno	Ninguno
APR/desoxigenación		Ejemplo 48	Ejemplo 51	Ejemplo 51	Ejemplo 50
Condensación		Ejemplo 49	Ejemplo 53	Ejemplo 46	Ejemplo 54
Cargas del catalizador					
Hidrogenación	gramos	10	-	-	-
APR/desoxigenación	gramos	40	52	60	60
Zirconia con tungsteno	gramos	71	60	~60	58
Condensación	gramos	62	60	60	60
Rangos de temperatura de bloque del calentador, entrada del lecho catalizador – salida del lecho catalizador					
Hidrogenación	°C	100-150	-	-	-
APR/desoxigenación	°C	245-265	250-270	335-365	275-285
Zirconia con tungsteno	°C	250-375	370-370	395-375	395-375
Condensación	°C	375-375	385-385	375-375	375-375
Presiones					
Primera salida del reactor	psig (kg/cm ²)	625 (43.9375)	625 (43.9375)	625 (43.9375)	625 (43.9375)
Segunda salida del reactor	psig (kg/cm ²)	625 (43.9375)	350 (21.09)	250 (17.575)	350 (24.605)
Alimentación		Sacarosa al 38% + xilosa al 7%	Glicerol al 50%	Glicerol al 50%	Sorbitol al 50%
Producción de hidrógeno	mol/mol alimentado	-2.85	0.73	0.57	0.50
WHSV	P _{alimentado} / (P _{catalizador} hr)	1.6	1.9	2.0	2.0

Distribución del rendimiento de salida del reactor					
Alcanos C ₄	% en peso del carbono alimentado	21.2	26.9	8.1	13.0
Olefinas C ₄	% en peso del carbono alimentado	1.1	1.4	1.3	5.2
Hidrocarburos totales C ₄	% en peso del carbono alimentado	22.3	28.3	9.4	18.1
Parafinas C ₅ +	% en peso del carbono alimentado	20.0	7.9	9.5	11.3
Olefinas C ₅ +	% en peso del carbono alimentado	0.8	1.9	1.2	7.8
Naftenos	% en peso del carbono alimentado	1.9	1.4	1.6	1.2
Aromáticos	% en peso del carbono alimentado	25.0	17.8	48.4	22.3
Otros hidrocarburos C ₅ +	% en peso del carbono alimentado	0.0	1.1	0.2	3.4
Hidrocarburos totales C ₅ +	% en peso del carbono alimentado	47.7	30.1	61.0	46.1

Ejemplo 56

El proceso descrito en el Ejemplo 55 y ejemplificado por el Experimento QQ en la Tabla 13 se operó durante un periodo de más de 400 horas. Después de un periodo inicial de tiempo en operación, la conversión de los componentes aromáticos y el rendimiento de los hidrocarburos caídos, mostrado en las Figuras 18 y 19 como Ciclo 1. En la Figura 18, el valor de calentamiento de los hidrocarburos C5+ presentes en la salida del segundo reactor, como un porcentaje del valor de calentamiento de la alimentación, se muestra. En la Figura 19, el carbono presente como hidrocarburos aromáticos en la salida del segundo reactor se muestra como un porcentaje del carbono presente en la alimentación. Después de aproximadamente 120 horas en la corriente, el segundo reactor se desvió mientras que el primer reactor continua operando. Una regeneración oxidativa del catalizador en el segundo reactor luego se realizó. Durante la regeneración, un flujo de nitrógeno y aire se inició de manera que la concentración de oxígeno objetivo en la segunda entrada del reactor fue 1% mol. Las segundas temperaturas del bloque de reactor luego se elevaron hasta 500°C $773,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (500°C) y el flujo de nitrógeno y oxígeno continúa hasta que el dióxido de carbono no se detectó por mucho tiempo en la segunda entrada del reactor. La concentración de oxígeno luego se elevó hasta un nivel objetivo de 5% mol. Este flujo se continuó hasta que el dióxido de carbono no se detectó por mucho tiempo en la segunda salida del reactor. En este tiempo el flujo de oxígeno se discontinuó mientras que el flujo de nitrógeno continuó. Las segundas temperaturas del bloque de reactor luego se redujeron hasta 400°C $673,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (400°C) mientras que la composición del gas que fluya a través del lecho

catalizador se cambió a hidrógeno. Las segundas temperaturas del bloque de reactor luego se ajustaron a aquellas mostradas para el Experimento QQ en la Tabla 13. El segundo reactor luego se volvió a colocar en línea, direccionando las condiciones mostradas para el Experimento QQ en la Tabla 13. El segundo reactor luego se sometió a ciclos múltiples de operación y regeneración, con los resultados durante el periodo de tiempo en operación m mostrado en las Figuras 18 y 19. Como estos resultados muestran que, la regeneración del catalizador de condensación resulta en una restauración de actividad, consistente con la teoría de que la deposición de los materiales carbonáceos donde la principal causa de una caída en el desempeño del catalizador durante el tiempo. Además, los resultados muestran que el catalizador de condensación puede regenerarse múltiples veces sin una pérdida importante de desempeño.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer un compuesto C_{4+} caracterizado porque comprende:

5 proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ en una fase líquida acuosa y/o una fase de vapor,

proporcionar H_2 ,

10 hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 en presencia de un catalizador de desoxigenación a una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción, y

15 hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación a una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} ,

20 en donde el compuesto C_{4+} comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos.

25 2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el H_2 comprende el H_2 generado *in situ* generado al hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o de vapor una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en presencia de
30 un catalizador de reformación en fase acuosa a una

temperatura de reformación y presión de reformación para producir el H_2 generado *in situ*.

4. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende un miembro
5 seleccionado del grupo que consiste de polisacáridos, disacáridos, monosacáridos, derivados de celulosa, derivados de lignina, hemicelulosa, azúcares, alcoholes de azúcar y una mezcla de los mismos.

5. El método de conformidad con la reivindicación 4, en
10 donde el hidrocarburo oxigenado comprende un hidrocarburo $C_{1-12}O_{1-11}$.

6. El método de conformidad con la reivindicación 5, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende un hidrocarburo $C_{1-6}O_{1-6}$.

15 7. El método de conformidad con la reivindicación 5, en donde el hidrocarburo $C_{1-12}O_{1-11}$ comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol de azúcar, alditol, derivado celulósico, derivado lignocelulósico, glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, manosa,
20 xilosa, arabitol, eritritol, glicerol, isomalta, lactitol, malitol, manitol, sorbitol, xilitol, y una mezcla de los mismos.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende además el
25 hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$ reciclado.

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el oxigenado comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alcohol, cetona, aldehído, furano, diol, triol, ácido hidroxí carboxílico, ácido carboxílico, y
30 una mezcla de los mismos.

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el oxigenado comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, pentanol, hexanol, 5 ciclopentanol, ciclohexanol, 2-metilciclopentanol, hidroxicetonas, cetonas cíclicas, acetona, propanona, butanona, pentanona, hexanona, 2- metil-ciclopentanona, etilen glicol, 1,3-propanodiol, propilen glicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, metilglioxal, butanodiona, 10 pentanodiona, dicetohexano, hidroxialdehídos, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido láctico, glicerol, furano, tetrahidrofurano, dihidrofurano, 2-furan metanol, 2- 15 metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-etil-tetrahidrofurano, 2-metil furano, 2,5-dimetil furano, 2- etil furano, hidroxilmetilfurfural, 3-hidroxitetrahidrofurano, tetrahydro-3-furanol, 5-hidroximetil-2(5H)-furanona, dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, ácido tetrahydro-2-furoico, 20 dihidro-5-(hidroximetil)-2(3H)-furanona, alcohol tetrahydrofurfurílico, 1-(2-furil)etanol, e hidroximetiltetrahydrofurfural, isómeros de los mismos, y combinaciones de los mismos.

11. El método de conformidad con la reivindicación 1, en 25 donde el oxigenado comprende además el hidrocarburo $C_{1+O_{1-3}}$ reciclado.

12. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el alcano C_{4+} comprende un alcano C_{4-30} de cadena recta o ramificada.

30 13. El método de conformidad con la reivindicación 1, en

donde el alcano C_{4+} comprende un alcano de cadena recta o ramificada seleccionado del grupo que consiste de C_{4-9} , C_{7-14} , C_{12-24} , y una mezcla de los mismos.

14. El método de conformidad con la reivindicación 1, en
5 donde el alqueno C_{4+} comprende un alqueno C_{4-30} de cadena recta o ramificada.

15. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el alqueno C_{4+} comprende un alqueno de cadena recta o ramificada seleccionado del grupo que consiste de C_{4-9} , C_{7-14} ,
10 C_{12-24} y una mezcla de los mismos.

16. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el cicloalcano C_{5+} comprende un cicloalcano C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido, y, en donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste
15 de un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{1+} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

17. El método de conformidad con la reivindicación 16, en donde el cicloalcano C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido
20 está sustituido con un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquileno C_{3-12} ramificado, un alquileno C_{1-12} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

18. El método de conformidad con la reivindicación 16, en donde el grupo sustituido es un miembro seleccionado del
25 grupo que consiste de un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, alquileno C_{1-4} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

30 19. El método de conformidad con la reivindicación 1, en

donde el cicloalqueno C_{5+} comprende un cicloalqueno C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido, y, en donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un
5 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

20. El método de conformidad con la reivindicación 19, en donde el cicloalqueno C_{5+} mono-sustituido o multi-sustituido está sustituido con un miembro seleccionado del
10 grupo que consiste de un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquileno C_{3-12} ramificado, un alquileno C_{2-12} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

21. El método de conformidad con la reivindicación 19, en donde el grupo sustituido es un miembro seleccionado del
15 grupo que consiste de un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, alquileno C_{2-4} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

20 22. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el arilo comprende un arilo no sustituido.

23. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el arilo comprende un arilo mono-sustituido o multi-sustituido, y, en donde al menos un grupo sustituido es un
25 miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

24. El método de conformidad con la reivindicación 23, en donde el grupo sustituido es un miembro seleccionado del
30

grupo que consiste de un alquilo C_{3-12} ramificado, un alquilo C_{1-12} de cadena recta, un alquileno C_{3-12} ramificado, un alquileno C_{2-12} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

5 25. El método de conformidad con la reivindicación 23, en donde el grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, un alquileno C_{2-4} de cadena recta, un fenilo y una combinación de
10 los mismos.

26. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el arilo fusionado comprende un arilo fusionado no sustituido.

27. El método de conformidad con la reivindicación 1, en
15 donde el arilo fusionado comprende un arilo fusionado mono-sustituido o multi-sustituido, y, en donde al menos un grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3+} ramificado, un alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena recta,
20 un fenilo y una combinación de los mismos.

28. El método de conformidad con la reivindicación 27, en donde el grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, un
25 alquileno C_{2-4} de cadena recta, un fenilo y una combinación de los mismos.

29. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el alcohol C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo a la fórmula R^1-OH , y, en donde R^1 es un miembro seleccionado del
30 grupo que consiste de un alquilo C_{4+} ramificado, alquilo C_{4+}

de cadena recta, un alquileo C₄₊ ramificado, un alquileo C₄₊ de cadena recta, un cicloalcano C₅₊ sustituido, un cicloalcano C₅₊ no sustituido, un cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo y una
5 combinación de los mismos.

30. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la cetona C₄₊ comprende un compuesto de acuerdo a la fórmula



en donde R³ y R⁴ son independientemente un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C₃₊ ramificado, alquilo C₁₊ de cadena recta, un alquileo C₃₊ ramificado, un alquileo C₂₊ de cadena recta, un cicloalcano C₅₊ sustituido, un cicloalcano C₅₊ no sustituido, un cicloalqueno C₅₊ sustituido, un cicloalqueno C₅₊ no sustituido, un arilo, un fenilo y una combinación de los
15 mismos.

31. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el catalizador de condensación comprende un miembro
20 seleccionado del grupo que consiste de un catalizador ácido, un catalizador base, y un catalizador ácido-base.

32. El método de conformidad con la reivindicación 31, en donde el catalizador de condensación comprende un miembro
25 seleccionado del grupo que consiste de carburo, nitruro, zirconia, alúmina, sílice, aluminosilicato, fosfato, zeolita, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de vanadio, óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de itrio, óxido de escandio, óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de calcio, hidróxido, heteropoliácido, ácido inorgánico, resina
30

modificada del ácido, resina modificada de base, y una combinación de los mismos.

33. El método de conformidad con la reivindicación 32, en donde el catalizador de condensación comprende además un
5 modificador seleccionado del grupo que consiste de Ce, La, Y, Sc, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, y una combinación de los mismos.

34. El método de conformidad con la reivindicación 32, en donde el catalizador de condensación comprende además un
10 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

35. El método de conformidad con la reivindicación 31,
15 en donde el catalizador ácido comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de una alúmina ácida, fosfato de aluminio, fosfato de sílice-alúmina, sílice-alúmina amorfa, aluminosilicato, zirconia, zirconia sulfatada, zirconia de tungsteno, carburo de tungsteno,
20 carburo de molibdeno, dióxido de titanio, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatada, alúmina fosfatada, resina ácida, heteropoliácido, ácido inorgánico, y una combinación de los mismos.

36. El método de conformidad con la reivindicación 35,
25 en donde el catalizador ácido 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 los mismos.

37. El método de conformidad con la reivindicación 35,
30 en donde el catalizador ácido comprende además un óxido

seleccionado 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 los mismos.

38. El método de conformidad con la reivindicación 35,
5 en donde el catalizador ácido 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

10 39. El método de conformidad con la reivindicación 31, en donde el catalizador ácido comprende una zeolita de aluminosilicato.

40. El método de conformidad con la reivindicación 39, en donde el catalizador ácido comprende además un modificador
15 seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido, y una combinación de los mismos.

41. El método de conformidad con la reivindicación 39, en donde el catalizador ácido comprende además un metal
20 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

42. El método de conformidad con la reivindicación 31 ó
25 39, en donde el catalizador ácido comprende una zeolita de aluminosilicato que contiene el anillo de pentasiló bifuncional.

43. El método de conformidad con la reivindicación 42, en donde el catalizador ácido comprende además un modificador
30 seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo,

Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido, y una combinación de los mismos.

44. El método de conformidad con la reivindicación 42, en donde el catalizador ácido comprende además un metal
5 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

45. El método de conformidad con la reivindicación 31,
10 en donde el catalizador base comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrotalcita, aluminato de zinc, fosfato, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, una aleación de los mismos, y una combinación de los mismos.

15 46. El método de conformidad con la reivindicación 45, en donde el catalizador base comprende además un óxido seleccionado del grupo que consiste de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Mg, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, y una combinación de los mismos.

20 47. El método de conformidad con la reivindicación 45, en donde el catalizador base 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 los mismos, y una combinación de los
25 mismos.

48. El método de conformidad con la reivindicación 45, en donde el catalizador base comprende un óxido de metal de un miembro seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ni, Zn, V, Zr, y una combinación de los mismos.

30 49. El método de conformidad con la reivindicación 31,

en donde el catalizador base comprende aluminato de zinc y un metal seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Ni, Cu, y una combinación de los mismos.

50. El método de conformidad con la reivindicación 31,
5 en donde el catalizador ácido-base comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrotalcita, aluminato de zinc, fosfato, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, una aleación de los mismos, y una combinación de los mismos.

10 51. El método de conformidad con la reivindicación 50, en donde el catalizador ácido-base comprende además un óxido seleccionado 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 los mismos.

15 52. El método de conformidad con la reivindicación 50, en donde el catalizador ácido-base 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 los mismos, y una combinación de los
20 mismos.

53. El método de conformidad con la reivindicación 31, en donde el catalizador ácido-base comprende un óxido binario seleccionado del grupo que consiste de una combinación de MgO y Al₂O₃, una combinación de MgO y ZrO₂, y una combinación de
25 ZnO y Al₂O₃.

54. El método de conformidad con la reivindicación 53, en donde el catalizador ácido-base comprende además un metal seleccionado del grupo que consiste de Cu, Pt, Pd, Ni, y una combinación de los mismos.

30 55. El método de conformidad con la reivindicación 1, en

donde el 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

5 56. El método de conformidad con la reivindicación 55, 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 los mismos.

10 57. El método de conformidad con la reivindicación 55, en donde el soporte comprende un miembro seleccionado de grupo que consiste de un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconia, dióxido de titanio, pentóxido de vanadio, ceria, nitruro de boro, heteropoliácido, kieselguhr, hidroxiapatita,
15 óxido de zinc, cromia, una mezcla de los mismos y una combinación de los mismos.

58. El método de conformidad con la reivindicación 55, en donde el soporte comprende un peróxido de hidrógeno tratado con carbono.

20 59. El método de conformidad con la reivindicación 57, en donde el soporte se modifica por tratar el soporte con un modificador seleccionado del grupo que consiste de silanos, compuestos alcalinos, compuestos alcalinotérreos, y lantánidos.

25 60. El método de conformidad con la reivindicación 55, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste de nanotubos de carbono, fulerenos de carbono, zeolitas y una combinación de los mismos.

30 61. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el catalizador de desoxigenación y el catalizador de

condensación son idénticos atómicamente.

62. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste
5 de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, una aleación de los mismos, y una combinación de los mismos.

63. El método de conformidad con la reivindicación 62, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa comprende además un miembro seleccionado del grupo que
10 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

64. El método de conformidad con la reivindicación 62, en donde el soporte comprende cualquiera de los soportes de
15 acuerdo a las reivindicaciones 57-60.

65. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde uno o más del catalizador de reformación en fase acuosa, catalizador de desoxigenación, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

20 66. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa y el catalizador de desoxigenación comprenden la aleación Pt o en mezcla con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones de los mismos, y una
25 combinación de los mismos.

67. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa y el catalizador de desoxigenación comprende una aleación de Ru o en mezcla con un miembro seleccionado del grupo que consiste
30 de Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones de los

mismos, y una combinación de los mismos.

68. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa comprende una aleación de Ni o en mezcla con un miembro seleccionado
5 del grupo que consiste de Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

69. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura de reformación está en el intervalo de
10 ~~alrededor de 100°C~~373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~alrededor de~~
~~450°C~~723,15° Kelvin (450°C), y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

70. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura de reformación está en el intervalo de
15 ~~alrededor de 100°C~~373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~alrededor de~~
~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C), y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

71. El método de conformidad con la reivindicación 3, en
20 donde la temperatura de reformación está en el intervalo de
~~alrededor de 80°C~~353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~400°C~~673,15° Kelvin (400°C), y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

25 72. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de
de ~~alrededor de 100°C~~373,15° Kelvin (100°C) hasta
~~600°C~~873,15° Kelvin (600°C), y, en donde la presión de desoxigenación es al menos ~~0.1 atmósfera~~10,13 kPa (10 kPa
30 (0,1 atm)ósfera).

73. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo ~~de alrededor de~~ 80°C353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~alrededor de~~ 300°C573,15° Kelvin (300°C), y, en donde la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

74. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo ~~de alrededor de~~ intervalo de 200°C473,15° Kelvin (200°C) hasta ~~alrededor de~~ hasta 280°C553,15° Kelvin (280°C), y, en donde la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

75. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo ~~de alrededor de~~ intervalo de 100°C373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~alrededor de~~ 600°C873,15° Kelvin (600°C), y, en donde la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

76. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo ~~de alrededor de~~ intervalo de 200°C473,15° Kelvin (200°C) hasta ~~alrededor de~~ 5280°C53,15° Kelvin (280°C), y, en donde la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

77. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura de reformación y temperatura de desoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde 100°C373,15° Kelvin (100°C) hasta ~~alrededor de~~ 450°C723,15° Kelvin (450°C), y, en donde la presión de reformación y presión de desoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde

~~72 psig~~ 496,42 kPa (72 psig) hasta ~~1300 psig~~ 8963 kPa (1300 psig) (5.06 hasta 91.39 kg/cm²).

78. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura de reformación y temperatura de desoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde ~~120°C~~ 393,15° Kelvin (120°C) hasta ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C), y, en donde la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde ~~72 psig~~ 496,42 kPa (72 psig) hasta ~~1200 psig~~ 8273 kPa (1200 psig) (5.06 hasta 84.36 kg/cm²).

79. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura de reformación y temperatura de desoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde ~~200°C~~ 473,15° Kelvin (200°C) hasta ~~5280°C~~ 53,15° Kelvin (280°C), y, en donde la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde ~~200 psig~~ 1378 kPa (200 psig) hasta ~~725 psig~~ 4998 kPa (725 psig) (14.06 hasta 50.97 kg/cm²).

80. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de condensación está en el intervalo ~~de~~ de ~~alrededor de~~ intervalo de ~~80°C~~ 353,15° Kelvin (80°C) hasta ~~500°C~~ 773,15° Kelvin (500°C), y, en donde la presión de condensación está en el intervalo ~~de~~ de ~~alrededor de~~ intervalo ~~0 psig~~ 0 kPa (0 psig) hasta ~~1200 psig~~ 8273 kPa (1200 psig) (0 hasta 84.36 kg/cm²).

81. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de condensación está en el intervalo ~~de~~ de ~~alrededor de~~ intervalo de ~~125°C~~ 398,15° Kelvin (125°C) hasta ~~450°C~~ 723,15° Kelvin (450°C), y, en donde la presión de condensación es al menos ~~0.1 atm~~ 10 kPa (0,1 atm).

82. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de condensación está en el ~~intervalo de~~ alrededor de intervalo de 125°C a $398,15^{\circ}\text{C}$ Kelvin (125°C) hasta 250°C a $523,15^{\circ}\text{C}$ Kelvin (250°C), y, en donde la presión de condensación está en el ~~intervalo de alrededor de intervalo~~ de 0 kPa (0 psig) hasta 700 psig a 4826 kPa (700 psig) (0 hasta 49.21 kg/cm^2).

83. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de condensación está en el ~~intervalo de~~ alrededor de intervalo de 250°C a $523,15^{\circ}\text{C}$ Kelvin (250°C) hasta 425°C a $698,15^{\circ}\text{C}$ Kelvin (425°C).

84. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la corriente de reacción comprende además agua, y, en donde el método comprende además la eliminación de agua de la corriente de reacción previa a hacer reaccionar el oxigenado en presencia del catalizador de condensación.

85. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con H_2 en presencia del catalizador de desoxigenación se conduce en presencia de una cantidad insignificante ~~insignificativamente efectiva~~ del H_2 externo.

86. El método de conformidad con la reivindicación 2, en donde la relación molar de los átomos oxigenados totales en los hidrocarburos oxigenados a los átomos de hidrógeno totales en el H_2 externo es menos de 1:1.

87. El método de conformidad con la reivindicación 1, que además comprende hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un azúcar, el alcohol de azúcar o alcohol polihídrico con H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenólisis en una temperatura de hidrogenólisis y presión

de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo oxigenado.

88. El método de conformidad con la reivindicación 87, en donde la temperatura de hidrogenólisis es al menos 110°C383,15° Kelvin (110°C) y la presión de hidrogenólisis está en el ~~intervalo de alrededor de~~intervalo de 10 psigde 68,95 kPa (10 psig) hasta ~~2400 psig~~16547 kPa (2400 psig) (0.703 hasta 168.72 kg/cm²).

89. El método de conformidad con la reivindicación 88, en donde la temperatura de hidrogenólisis está en el ~~intervalo de alrededor de~~intervalo de 110°C383,15° Kelvin (110°C) hasta ~~300°C~~573,15° Kelvin (300°C).

90. El método de conformidad con la reivindicación 87, en donde el catalizador de hidrogenólisis 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 los mismos, y una combinación de los mismos.

91. El método de conformidad con la reivindicación 90, en donde el catalizador de hidrogenólisis comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste de Au, Ag, Zn, Sn, Bi, B, Cr, Mn, O, aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

92. El método de conformidad con la reivindicación 90, en donde el catalizador de hidrogenólisis comprende además un óxido de metal alcalinotérreo.

93. El método de conformidad con la reivindicación 90, en donde el catalizador de hidrogenólisis comprende además un soporte, y, en donde el soporte comprende cualquiera de los soportes de acuerdo a las reivindicaciones 57-60.

94. El método de conformidad con la reivindicación 87, en donde el H₂ comprende el H₂ generado *in situ*, H₂ externo,

H₂ reciclado, o una combinación de los mismos.

95. El método de conformidad con la reivindicación 1, que además comprende hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un azúcar, furfural, ácido
5 carboxílico, cetona, o furano con H₂ en presencia de un catalizador de hidrogenación en una temperatura de hidrogenación y presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado.

96. El método de conformidad con la reivindicación 95,
10 en donde la temperatura de hidrogenación está en el ~~intervalo de alrededor de~~ intervalo de 80°C a 353,15° Kelvin (80°C) hasta 250°C a 523,15° Kelvin (250°C), y, en donde la presión de hidrogenación está en el ~~intervalo de alrededor de~~ intervalo de 100 psig a 689 kPa (100 psig) hasta 2000 psig hasta 13789 kPa
15 (2000 psig) (7.03 hasta 140.6 kg/cm²).

97. El método de conformidad con la reivindicación 95, en donde el catalizador de hidrogenación comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, aleaciones de los mismos,
20 y una combinación de los mismos.

98. El método de conformidad con la reivindicación 97, en donde el catalizador de hidrogenación comprende además un miembro seleccionado del grupo que consiste de Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, aleaciones de los mismos, y una
25 combinación de los mismos.

99. El método de conformidad con la reivindicación 97, en donde el soporte comprende cualquiera de los soportes de acuerdo a las reivindicaciones 57-60.

100. El método de conformidad con la reivindicación 97,
30 en donde el H₂ comprende el H₂ generado *in situ*, H₂ externo,

H₂ reciclado, o una combinación de los mismos.

101. El método de conformidad con la reivindicación 1, que además comprende hacer reaccionar catalíticamente el compuesto C₄₊ en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de acabado en una temperatura final y una presión final, en donde el catalizador de acabado comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, una aleación de los mismos, y una combinación de los mismos.

102. El método de conformidad con la reivindicación 101, en donde el catalizador de acabado comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Bi, aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

103. El método de conformidad con la reivindicación 101, en donde el soporte comprende cualquiera de los soportes de acuerdo a las reivindicaciones 57-60.

104. Un método para hacer un compuesto C₄₊, caracterizado porque comprende:

proporcionar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que comprende un hidrocarburo C₁O₁₊ en una fase líquida acuosa y/o una fase de vapor,

hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa en una temperatura de reformación y una presión de reformación para producir el H₂ generado *in situ*,

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H₂ generado *in situ* en presencia de un catalizador de desoxigenación en una

temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una corriente de reacción, y

5 hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} ,

10 en donde el compuesto C_{4+} comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos.

105. El método de conformidad con la reivindicación 104, que además comprende proporcionar el H_2 de complemento, y hacer reaccionar catalíticamente una porción del hidrocarburo
15 oxigenado con el H_2 complementario en presencia del catalizador de desoxigenación para producir el oxigenado.

106. El método de conformidad con la reivindicación 104, que además comprende hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un miembro seleccionado del grupo
20 que consiste de azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano y una mezcla de los mismos, con H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenación en una temperatura de hidrogenación y presión de hidrogenación para producir el hidrocarburo oxigenado.

25 107. El método de conformidad con la reivindicación 104, que además comprende hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor un miembro seleccionado del grupo que consiste de azúcar, alcohol de azúcar, alcohol polihídrico y una mezcla de los mismos, con H_2 en presencia
30 de un catalizador de hidrogenólisis en una temperatura de

hidrogenólisis y presión de hidrogenólisis para producir el hidrocarburo oxigenado.

108. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el hidrocarburo oxigenado soluble en agua comprende
5 cualquiera de los hidrocarburos oxigenados de acuerdo a las reivindicaciones 4-8.

109. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados de acuerdo con las reivindicaciones 9-11.

110. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} de acuerdo a las reivindicaciones 12-30.

111. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el catalizador de condensación comprende cualquiera
15 de los catalizadores de condensación de acuerdo a las reivindicaciones 31-54.

112. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación de acuerdo
20 a las reivindicaciones 55-60.

113. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa comprende cualquiera del catalizador de reformación en fase acuosa de acuerdo a las reivindicaciones 62-64.

114. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde uno o más de los catalizadores de desoxigenación, catalizador de reformación en fase acuosa, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

115. El método de conformidad con la reivindicación 104,
30 en donde el catalizador de reformación en fase acuosa y el

catalizador de desoxigenación comprenden la aleación Pt o en mezcla con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

5 116. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa y el catalizador de desoxigenación comprende una aleación Ru o en mezcla con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, aleaciones de los mismos, y una
10 combinación de los mismos.

117. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el catalizador de reformación en fase acuosa comprende una aleación Ni o en mezcla con un miembro seleccionado del grupo que consiste de Cu, Re, Ru, Fe,
15 aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

118. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde el catalizador de hidrogenación comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenación de acuerdo a las reivindicaciones 97-99.

20 119. El método de conformidad con la reivindicación 107, en donde el catalizador de hidrogenólisis comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenólisis de acuerdo a las reivindicaciones 90-93.

120. El método de conformidad con la reivindicación 104,
25 en donde la temperatura de reformación está en el ~~intervalo de alrededor de~~ intervalo de 100°C a $373,15^{\circ}\text{Kelvin}$ (100°C) hasta 450°C a $723,15^{\circ}\text{Kelvin}$ (450°C), y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

30 121. El método de conformidad con la reivindicación 104,

en donde la temperatura de reformación está en el ~~intervalo~~
~~de alrededor de~~ intervalo de 80°C a $353,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (80°C) hasta
 400°C a $673,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (400°C), y, en donde la presión de
5 reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo
oxigenado son líquidos.

122. El método de conformidad con la reivindicación 104,
en donde la temperatura de desoxigenación está en el
~~intervalo de alrededor de~~ intervalo de 100°C a $373,15^{\circ}\text{ Kelvin}$
(100°C) hasta 600°C a $873,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (600°C), y, en donde la
10 presión de desoxigenación es al menos ~~$0,1$ atmósfera~~ $10,13\text{ kPa}$
(10 kPa ($0,1\text{ atm}$) ósfera).

123. El método de conformidad con la reivindicación 104,
en donde la temperatura de reformación y temperatura de
desoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde
15 100°C a $373,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (100°C) hasta 450°C a $723,15^{\circ}\text{ Kelvin}$
(450°C), y, en donde la presión de reformación y presión de
deoxigenación están en el intervalo ~~desde alrededor de~~ desde
 72 psig a $496,42\text{ kPa}$ (72 psig) hasta 1300 psig a 8963 kPa (1300
 psig) (5.06 hasta 91.39 kg/cm^2).

124. El método de conformidad con la reivindicación 104,
en donde la temperatura de condensación está en el ~~intervalo~~
~~de alrededor de~~ intervalo de 80°C a $353,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (80°C) hasta
 500°C a $773,15^{\circ}\text{ Kelvin}$ (500°C), y, en donde la presión de
20 condensación es al menos ~~$0,1$ atm~~ 10 kPa ($0,1\text{ atm}$).

125. El método de conformidad con la reivindicación 104,
en donde la corriente de reacción comprende además agua, y,
en donde el método comprende además la eliminación de agua de
la corriente de reacción, previo a hacer reaccionar el
25 oxigenado en presencia del catalizador de condensación.

126. El método de conformidad con la reivindicación 104,

30

en donde la etapa de hacer reaccionar catalíticamente el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ* en presencia del catalizador de desoxigenación se conduce en presencia de una cantidad insignificante~~insignificativamente efectiva~~ del H_2 externo.

127. El método de conformidad con la reivindicación 105, en donde la relación molar de los átomos oxigenados totales en los hidrocarburos oxigenados a los átomos de hidrógeno totales en el H_2 externo es menos de 1:1.

128. El método de conformidad con la reivindicación 104, que además comprende hacer reaccionar catalíticamente el compuesto C_{4+} en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de acabado en una temperatura de acabado y una presión de acabado, en donde el catalizador de acabado comprende un soporte y un miembro seleccionado del grupo que consiste de Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, una aleación de los mismos, y una combinación de los mismos.

129. El método de conformidad con la reivindicación 128, en donde el catalizador de acabado comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi, aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

130. El método de conformidad con la reivindicación 128, en donde el soporte comprende cualquiera de uno de los soportes de acuerdo a las reivindicaciones 57-60.

131. Un sistema de reactor método para producir un compuesto C_{4+} a partir de una corriente de solución acuosa que contiene un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en donde el sistema es para llevar a cabo el~~El~~método de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 104, efectuado en un sistema del reactor

que comprende uno o más recipientes del reactor, en donde el sistema del reactor tiene una configuración ~~se adapta para~~ ~~deconfigurarse como~~ flujo, lote, semi-lote, multi-sistema o una combinación de los mismos.

5 | 132. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 131, en donde el sistema del reactor comprende además uno o más de un lecho catalítico fluidizado, un lecho oscilante, lecho fijo, lecho móvil o una combinación de los mismos, en donde cada lecho se adapta para alojarse dentro de
10 | un recipiente del reactor.

| 133. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 131, en donde se realiza en el sistema de reactor de flujo continuo en equilibrio en régimen permanente.

15 | 134. El ~~método~~sistema de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 131-133, que además comprende:

| un lecho de reformación adaptado para contener el catalizador de reformación en fase acuosa, un lecho de desoxigenación adaptado para contener el catalizador de
20 | desoxigenación, y, un lecho de condensación adaptado para contener el catalizador de condensación.

| 135. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 134, en donde el lecho de reformación y lecho de desoxigenación se orientan en una configuración en
25 | apilado, lado a lado o paralelo, y, en donde los lechos de reformación y de desoxigenación se alojan dentro de un recipiente de reactor sencillo.

| 136. El ~~método~~sistema de conformidad con las
30 | reivindicaciones ~~134—ó—135~~, en donde el lecho de reformación se aloja dentro de un recipiente de reactor de

reformación, y, en donde el lecho de desoxigenación se aloja dentro de un recipiente de reactor de desoxigenación.

137. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 136, en donde el lecho de condensación se aloja dentro de un recipiente de reactor de condensación.

138. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 135, en donde el recipiente de reactor sencillo se adapta además para alojar el lecho de condensación.

139. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 135, en donde el lecho de reformación, lecho de desoxigenación, y lecho de condensación se orientan en una configuración en apilado, lado a lado o paralelo dentro del recipiente de reactor sencillo.

140. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 133, en donde el sistema de reactor de flujo continuo se orienta para proporcionar el flujo horizontal, vertical o diagonal.

141. El ~~método~~sistema de conformidad con la reivindicación 134, en donde el lecho de desoxigenación se aloja dentro de un recipiente de reactor de desoxigenación que proporciona flujo ascendente, y, en donde el lecho de condensación se aloja dentro de un recipiente de reactor de condensación que proporciona flujo descendente.

142. El ~~método~~sistema de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 104, en donde cada reacción catalítica se presenta en equilibrio en régimen permanente.

143. El método de conformidad con la reivindicación 107, en donde la temperatura de hidrogenólisis está en el ~~intervalo de alrededor de~~intervalo de 110°C a $383,15^{\circ}$ Kelvin

(110°C) hasta ~~300°C~~ 573,15° Kelvin (300°C).

144. El método de conformidad con la reivindicación 107, en donde el H₂ comprende el H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado o una combinación de los mismos.

5 145. El método de conformidad con la reivindicación 106, en donde la temperatura de hidrogenación está en el ~~intervalo de alrededor de~~ intervalo de 80°C 353,15° Kelvin (80°C) hasta 250°C 523,15° Kelvin (250°C), y, en donde la presión de hidrogenación está en el ~~intervalo de alrededor de~~ intervalo
10 100 psig de 689 kPa (100 psig) hasta 2000 psig hasta 13789 kPa (2000 psig) (7.03 hasta 140.6 kg/cm²).

146. El método de conformidad con la reivindicación 106, en donde el H₂ comprende el H₂ generado *in situ*, H₂ externo, H₂ reciclado o una combinación de los mismos.

15 147. Un método para hacer un compuesto C₄₊, caracterizado porque comprende:

proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un miembro seleccionado del grupo que consiste de un azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano, y una mezcla de
20 los mismos;

hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o de vapor el azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano, o una mezcla de los mismos, con el H₂ en presencia de un catalizador de hidrogenación en una temperatura de
25 hidrogenación y presión de hidrogenación para producir un hidrocarburo oxigenado que comprende un hidrocarburo C_{1+O1+},

hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en la fase líquida y/o fase de vapor en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa
30 en una temperatura de reformación y una presión de

reformación para producir el H_2 generado *in situ*,

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ* en presencia de un catalizador de desoxigenación en una
5 temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+O_{1-3}}$, y,

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de
10 condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} ,

en donde el compuesto C_{4+} comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} ,
15 arilo, arilo fusionado, y, una mezcla de los mismos.

148. El método de conformidad con la reivindicación 147, en donde el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

149. El método de conformidad con la reivindicación 147,
20 en donde el hidrocarburo oxigenado comprende cualquiera de los hidrocarburos oxigenados de acuerdo a las reivindicaciones 4-8, el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados de acuerdo a las reivindicaciones 9-11, el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} de
25 acuerdo a las reivindicaciones 12-30, el catalizador de hidrogenación comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenación de acuerdo a las reivindicaciones 97-99, el catalizador de reformación en fase acuosa comprende cualquiera del catalizador de reformación en fase acuosa de
30 acuerdo a las reivindicaciones 62-64, el catalizador de

condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación de acuerdo a las reivindicaciones 31-54; y, el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación de acuerdo a las
5 reivindicaciones 55-60.

150. El método de conformidad con la reivindicación 147, en donde uno o más del catalizador de hidrogenación, catalizador de reformación en fase acuosa, catalizador de desoxigenación, y catalizador de condensación son idénticos
10 atómicamente.

151. Un método para hacer un compuesto C_{4+} , caracterizado porque comprende:

proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un miembro seleccionado del grupo que consiste de un
15 polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, y una mezcla de los mismos;

hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida y/o de vapor el azúcar, alcohol de azúcar, polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, o una mezcla
20 de los mismos, con el H_2 en presencia de un catalizador de hidrogenólisis en una temperatura de hidrogenólisis y presión de hidrogenólisis para producir un hidrocarburo oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1+}$,

hacer reaccionar catalíticamente una porción del agua e hidrocarburo oxigenado en la fase líquida y/o fase de vapor
25 en presencia de un catalizador de reformación en fase acuosa en una temperatura de reformación y una presión de reformación para producir el H_2 generado *in situ*,

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o
30 de vapor el hidrocarburo oxigenado con el H_2 generado *in situ*

en presencia de un catalizador de desoxigenación en una temperatura de desoxigenación y presión de desoxigenación para producir un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$, y,

5 hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} ,

10 en donde el compuesto C_{4+} comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} , arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos.

15 152. El método de conformidad con la reivindicación 151, en donde el H_2 se selecciona del grupo que consiste de H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, y una combinación de los mismos.

20 153. El método de conformidad con la reivindicación 151, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende cualquiera de los hidrocarburos oxigenados de acuerdo a las reivindicaciones 4-8, el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados de acuerdo a las reivindicaciones 9-11, el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} de acuerdo a las reivindicaciones 12-30, el catalizador de hidrogenólisis comprende cualquiera de los catalizadores de hidrogenólisis de acuerdo a las reivindicaciones 90-93, el catalizador de reformación en fase acuosa comprende cualquiera del catalizador de reformación en fase acuosas de acuerdo a las reivindicaciones 62-64, el catalizador de condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación de acuerdo a las reivindicaciones 31-54; y, el

25
30

catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación de acuerdo a las reivindicaciones 55-60.

154. El método de conformidad con la reivindicación 151,
5 en donde uno o más del catalizador de hidrogenólisis, catalizador de reformación en fase acuosa, catalizador de desoxigenación, y catalizador de condensación son idénticos atómicamente.

155. Un método para hacer un compuesto C_{4+} , caracterizado
10 porque comprende:

proporcionar un oxigenado que comprende un hidrocarburo $C_{1+}O_{1-3}$ en una fase líquida acuosa y/o una fase de vapor, y,

hacer reaccionar catalíticamente en la fase líquida y/o de vapor el oxigenado en presencia de un catalizador de
15 condensación en una temperatura de condensación y presión de condensación para producir el compuesto C_{4+} ,

en donde el compuesto C_{4+} comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de alcohol C_{4+} , cetona C_{4+} , alcano C_{4+} , alqueno C_{4+} , cicloalcano C_{5+} , cicloalqueno C_{5+} ,
20 arilo, arilo fusionado, y una mezcla de los mismos.

156. El método de conformidad con la reivindicación 155, en donde el oxigenado comprende cualquiera de los oxigenados de acuerdo a las reivindicaciones 9-11, el compuesto C_{4+} comprende cualquiera de los compuestos C_{4+} de acuerdo a las
25 reivindicaciones 12-30, y el catalizador de condensación comprende cualquiera de los catalizadores de condensación de acuerdo a las reivindicaciones 31-54; ~~y, el catalizador de desoxigenación comprende cualquiera de los catalizadores de desoxigenación de acuerdo a las reivindicaciones 55-60.~~

30 157. El método de conformidad con cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 156, en donde dicho ~~Una composición~~
~~caracterizada porque comprende uno o más compuestos C₄+ hechos~~
~~por cualquiera de los métodos de conformidad con las~~
~~reivindicaciones 1-156.~~

5 ~~158. La composición de conformidad con la reivindicación~~
~~157, en donde la composición comprende un miembro está~~
seleccionado del grupo de benceno, tolueno, xileno, etil
benceno, para xileno, meta xileno, orto xileno, aromáticos
C₉, isómeros de los mismos y mezclas de los mismos.

10

RESUMEN

Los procesos y sistemas del reactor se proporcionan para
5 la conversión de los hidrocarburos oxigenados a
hidrocarburos, cetonas y alcoholes útiles como combustibles
líquidos, tales como gasolina, combustibles de aviones o
combustible diesel, y productos químicos industriales. Los
procesos involucran la conversión de los hidrocarburos mono-
10 oxigenados tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos,
ácidos carboxílicos, dioles, trioles, y/o otros polioles, a
hidrocarburos C_{4+} , alcoholes y/o cetonas por condensación. Los
hidrocarburos oxigenados pueden originarse de cualquier
recurso, pero preferiblemente se derivan de la biomasa.