REPUBLICA DE COLOMBIA

Organizacion y Digitaliz... CSA Ltda

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

CSA296128

PCT

PATENTE DE INVENCION

09-111111

EXPEDIENTE No

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:

Titulo: SINTESIS DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y QUIMICOS DE HIDROCARBUROS OXIGENADOS.

Clase: de la Clasificación Internacional de Niza

Solicitante : VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

De WISCONSIN, USA.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO

Bogotá, D.C., Octubre de 2009

PETITOR

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-111111- -00000-0000
Fecha: 2009-10-07 16:13:32 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 404

FORMULARIO UNICO DE SO
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

(1) **SOLICITUD DE :**

[X] Patente de Invención. [ ] Patente de Modelo de Utilidad

[X] Capitulo I [ ] Capitulo II

(2) **SOLICITANTE (71)**	Nombre:	**VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.**	**IDENTIFICACION**
	Dirección:	3571 ANDERSON STREET MADISON, WISCONSIN 53704 ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	C.C. [ ] NIT [ ]
	Teléfono:	Fax:	C.E. [ ] Otro [ ]
	E-Mail:		
	Domicilio:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Número
(3) **REPRESENTANTE O APODERADO**	Nombre:	MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO	**IDENTIFICACIÓN**
	Dirección:	CALLE 67 No. 7-35 BOGOTA COLOMBIA	C.C. [X] NIT [ ]
	Teléfono:	3192900 Fax: 3210295	C.E. [ ] Otro [ ]
	E-Mail:	mjaramillo@gpzlegal.com	Número 80.421.942 TP 74.555 C.S.J.
(4) **INVENTOR (ES) (72)**	**Nombre:**	**CORTRIGHT, Randy D.** **BLOMMEL, Paul G.**	
	Dirección:	202 N. Allen Street, Madison, WISCONSIN 53726, EUA 6651 County Road K, Blue Mounds, WISCONSIN 53517, EUA	**C.C.** [ ] **NIT.** [ ]
	Domicilio:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	

(5) **PTC (86)**

Solicitud internacional No. PCT/US2008/056330 Fecha 07.03.2008
Publicación Internacional No. WO/2008/109877 A1 Fecha 12.09.2008

(6) **TITULO (54)**

SINTESIS DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y QUIMICOS DE HIDROCARBUROS OXIGENADOS

(7) **Clasificación Internacional (51)** ***C10G 3/00*** (2006.01), ***C01B 3/38*** (2006.01), ***C07C 1/20*** (2006.01)

(8) **Prioridad**

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	08/03/2007	60/905,703
	07/05/2007	11/800,671
	05/11/2007	60/985,500
	05/11/2007	60/985,475
	20/12/2007	11/961,280
	20/12/2007	PCT/US2007/088417

SI [X] **NO** [ ]

(9) **Comprobante de pago No.** _____ **Fecha:** _____

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(10) **Anexos**

- [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- [X] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- [X] Poderes, si fuere el caso
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- [ ] Declaraciones
- [X] Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [X] Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- [ ] Arte final 12 x 12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional

(11) **FIGURA CARACTERISTICA:**

(12) solicito la concesión de la patente

NOMBRE: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

FIRMA:

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

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO** **DIVISION DE NUEVAS CREACIONES** **EXTRACTO PARA PUBLICACION** **SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT**
(21) N. De solicitud : **(22) fecha de solicitud :** **(30) prioridad (31)** ***No. Prioridad*** **(32)** ***fecha*** 60/905,703 - 08/03/2007 - US 11/800,671 - 07/05/2007 - US 60/985,500 - 05/11/2007 - US 60/985,475 - 05/11/2007 - US 11/961,280 - 20/12/2007 - US PCT/US2007/088417 - 20/12/2007 - US **(33) país** ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	**(51) Int. Cl:** ***0G 3/00*** (2006.01), ***C01B 3/38*** (2006.01), ***C07C 1/20*** (2006.01) **(71) Solicitante (s)** **VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.** **(72) Inventor (es)** CORTRIGHT, Randy D. BLOMMEL, Paul G. **(74) Apoderado:** MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 08.10.2009 **(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT** **Fecha de presentación de la solicitud:** 07.03.2008 **No. De solicitud:** PCT/US2008/056330	**(87) publicación internacional** **fecha (dd/mm/aa):** 12.09.2008 **N. publicación:** WO/2008/109877
(54) Titulo: SINTESIS DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y QUIMICOS DE HIDROCARBUROS OXIGENADOS	

RESUMEN

Los procesos y sistemas del reactor se proporcionan para 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-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.

The State of Wisconsin

Office of the
Secretary of State

CERTIFIED

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

2. This public document has been signed April Trickel

acting in the capacity of Notary Public, State of Wisconsin

4. bears the seal/stamp of Notary Public, State of Wisconsin

CERTIFIED for Colombia

5. at Madison, Wisconsin

6. October 16, 2008

7. by the Secretary of State of Wisconsin

8. No. 172004

9. Seal/stamp:



10. Signature

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
14 SET. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Douglas La Follette

DOUGLAS LA FOLLETTE
Secretary of State

This Apostille only confirms the authority of the person named in Number 2. It does not mean that the contents of the attached document are correct, or that the Secretary of State approves of the contents.

NOTARIAL CERTIFICATE

STATE OF WISCONSIN)
) SS
DANE COUNTY)

I hereby certify that the attached is a true and correct copy of an original Power of Attorney document executed by Eric Apfelbach on behalf of Virent Energy Systems, Inc. on October 10, 2008.

Dated this 15th day of October, 2008

April Trickel

April Trickel
Notary Public, State of Wisconsin
My Commission Expires 11/02/2011

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPÚBLICA DE COLOMBIA
14 SET. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Colombia

PODER	POWER OF ATTORNEY

Yo(nosotros), abajo firmado (s)/ I (we), the undersigned:

VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

Domiciliado (s) en / Domiciled at:

3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, USA

Por el presente nombro a: Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciliados en Bogotá, Colombia para que en obedecimiento a lo dispuesto por el parágrafo 1° del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, actúen en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me (os) representen ante cualesquiera entidades o personas ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, denominaciones de origen, nombres de dominio, registros sanitarios, variedades vegetales y registros de todo tipo ante el ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, acciones de infracciones, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, acciones administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.

In due compliance with the terms of paragraph 1st of article 543 of the Comercial Code, do hereby appoint Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciled at Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of the court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or temporal or definitive impediment.

In addition, we grant a Power of Attorney to obtain protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, denominations of origin, domain names, public health registrations, vegetal varieties and all kind of registrations before the ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition protection, to the consumer, oppositions, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, custom procedures, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, ratify, acts done by representatives without a

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
14 SET. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Dado y firmado hoy / Given and signed this 10/10/08 (Date)

En/in Madison, WI USA (Location signed)

Por/by Eric Apfelbach (Print name of person signing)

Firma /Signature (Signature)

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE WISCONSIN

CONDADO DE DANE

Por la presente certifico que se adjunta una copia veraz y exacta de un documento original de Poder Legal otorgado por Eric Apfelbach a nombre de Virent Energy Systems Inc., el 10 de octubre de 2008.

Con fecha 15 de octubre de 2008

(Firmado)
April Trickel

Notaria Pública, Estado de Wisconsin
Mi Comisión Termina el 02/11/2011



El Estado de Wisconsin

Oficina del Secretario de Estado

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por April Trickel
3. en calidad de Notaria Pública, Estado de Wisconsin
4. lleva el sello/timbre de Notaria Pública, Estado de Wisconsin

CERTIFICADO para Colombia

5. en Madison, Wisconsin 6. 16 de octubre de 2008
7. por el Secretario de Estado de Wisconsin
8. No. 172004
9. Sello/timbre: EL GRAN SELLO DEL ESTADO DE WISCONSIN (Emblema)
10. Firma
(Firmado)
DOUGLAS LA FOLLETTE
Secretario de Estado

Esta Apostilla solamente confirma la autoridad de la persona mencionada en el ítem Número 2. No significa que el contenido del documento adjunto sea correcto o que el Secretario de Estado apruebe dicho contenido.

(Esta Apostilla comparte con el documento al que certifica, un sello que dice así):

GRAN SELLO DEL ESTADO DE WISCONSIN – CERTIFICADO – (Emblema)

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES 2008 NOV 20 A 8:06 JEFE DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES RECIBIDO LEGALIZACIO...

COMO NOTARIA SEXTA DEL ... D.C., HAGO CONSTAR QUE ... CON EL ORIGINAL QUE ... BOGOTA D.C., REPÚBLI... 14 SET. 2009 AMPARO QUINTERO ARTURO

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

DIEGO ECHEVERRI GARRIDO
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
RESOLUCIÓN 1724 JUL. 7 DE 1989
MINISTERIO DE JUSTICIA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

Las páginas de esta traducción llevan la firma y sello de Diego Echeverri Garrido, C.C. 19.293.785 de Bogotá, Traductor Oficial, Resolución 1724 del 7 de julio de 1989, Ministerio de Justicia de Colombia. Traducción realizada el 6 de noviembre de 2008.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
12 September 2008 (12.09.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/109877 A1

(51) International Patent Classification:
C10G 3/00 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2008/056330

(22) International Filing Date: 7 March 2008 (07.03.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/905,703	8 March 2007 (08.03.2007)	US
11/800,671	7 May 2007 (07.05.2007)	US
60/985,500	5 November 2007 (05.11.2007)	US
60/985,475	5 November 2007 (05.11.2007)	US
11/961,280	20 December 2007 (20.12.2007)	US
PCT/US2007/088417	20 December 2007 (20.12.2007)	US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **CORTRIGHT, Randy, D.** [US/US]; 202 N. Allen Street, Madison, WI 53726 (US). **BLOMMEL, Paul, G.** [US/US]; 6651 County Road K, Blue Mounds, WI 53517 (US).

(74) Agent: **ROGERS, Christopher, P.**; Quarles & Brady LLP, 33 East Main Street, Madison, WI 53701 (US).

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

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(54) Title: SYNTHESIS OF LIQUID FUELS AND CHEMICALS FROM OXYGENATED HYDROCARBONS

(57) Abstract: Processes and reactor systems are provided for the conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrocarbons, ketones and alcohols useful as liquid fuels, such as gasoline, jet fuel or diesel fuel, and industrial chemicals. The process involves the conversion of mono-oxygenated hydrocarbons, such as alcohols, ketones, aldehydes, furans, carboxylic acids, diols, triols, and/or other polyols, to C_{4+} hydrocarbons, alcohols and/or ketones, by condensation. The oxygenated hydrocarbons may originate from any source, but are preferably derived from biomass.

WO 2008/109877 A1

SYNTHESIS OF LIQUID FUELS AND CHEMICALS FROM OXYGENATED HYDROCARBONS

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application claims benefit of U.S. Provisional Application Nos. 60/985,475 filed on November 5, 2007, 60/985,500 filed on November 5, 2007, and, 60/905,703 filed on March 8, 2007.

[0002] Commonly owned U.S. Nonprovisional Application No. 11/800,671 filed on May 7, 2007 discloses related subject matter.

[0003] Commonly owned U.S. Nonprovisional Application No. 11/961,280 and PCT/US07/88417 both filed on December 20, 2007, disclose related subject matter.

BACKGROUND

[0004] Significant amount of attention has been placed on developing new technologies for providing energy from resources other than fossil fuels. Biomass is a resource that shows promise as a fossil fuel alternative. As opposed to fossil fuel, biomass is also renewable.

[0005] One type of biomass is plant biomass. Plant biomass is the most abundant source of carbohydrate in the world due to the lignocellulosic materials composing the cell walls in higher plants. Plant cell walls are divided into two sections, primary cell walls and secondary cell walls. The primary cell wall provides structure for expanding cells and is composed of three major polysaccharides (cellulose, pectin, and hemicellulose) and one group of glycoproteins. The secondary cell wall, which is produced after the cell has finished growing, also contains polysaccharides and is strengthened through polymeric lignin covalently cross-linked to hemicellulose. Hemicellulose and pectin are typically found in abundance, but cellulose is the predominant polysaccharide and the most abundant source of carbohydrates.

[0006] Most transportation vehicles, whether boats, trains, planes and automobiles, require high power density provided by internal combustion and/or propulsion engines. These engines require clean burning fuels which are generally in liquid form or, to a lesser extent, compressed gases. Liquid fuels are more portable due to their high energy density and their ability to be pumped, which makes handling easier. This is why most fuels are liquids.

[0007] Currently, biomass provides the only renewable alternative for liquid transportation fuel. Unlike nuclear and wind applications, and for the most part solar resources, biomass is capable of being converted into a liquid form. Unfortunately, the progress in developing new technologies for producing liquid biofuels has been slow in developing, especially for liquid fuel products that fit within the current infrastructure. Although a variety of fuels can be produced from biomass resources, such as ethanol, methanol, biodiesel, Fischer-Tropsch diesel, and gaseous fuels, such as hydrogen and methane, these fuels require either new distribution technologies and/or combustion technologies appropriate for their characteristics. The production of these fuels also tend to be expensive and raise questions with respect to their net carbon savings.

[0008] Ethanol, for example, is made by converting the carbohydrate from biomass into sugar, which is then converted into ethanol in a fermentation process similar to brewing beer. Ethanol is the most widely used biofuel today with current capacity of 4.3 billion gallons per year based on starch crops, such as corn. Ethanol, however, has very substantial disadvantages with respect its energy value as a fuel relative to the amount of energy needed to produce it. Ethanol produced by fermentation contains large amounts of water, typically comprising only about 5 percent of ethanol by volume in the water/alcohol fermentation product. The removal of this water is highly energy-consuming, and often requires the use of natural gas as a heat source. Ethanol also has less energy content than gasoline, which means that it takes more fuel to go the same distance. Ethanol is very corrosive to fuel systems and cannot be transported in petroleum pipelines. As a result, ethanol is transported over-the-road in tank trucks, which increases its overall cost and energy consumption. When considering the total energy consumed by farm equipment, cultivation, planting, fertilizers, pesticides, herbicides, petroleum-based fungicides, irrigation systems, harvesting, transportation to processing plants, fermentation, distillation, drying, transport to fuel terminals and retail pumps, and lower ethanol fuel energy content, the net energy content value added and delivered to consumers is very small.

[0009] Biodiesel is another potential energy source. Biodiesel can be made from vegetable oil, animal fats, waste vegetable oils, microalgae oils or recycled restaurant greases, and is produced through a process in which organically derived oils are combined with alcohol (ethanol or methanol) in the presence of a catalyst to form ethyl or methyl ester. The biomass-derived ethyl or methyl esters can then be blended with conventional diesel fuel or used as a neat fuel (100% biodiesel). Biodiesel is also expensive to manufacture, and poses various issues in its use and combustion. For example, biodiesel is not suitable for use in

lower temperatures and requires special handling to avoid gelling in cold temperatures. Biodiesel also tends to provide higher nitrogen oxide emissions, and cannot be transported in petroleum pipelines.

[0010] Biomass can also be gasified to produce a synthesis gas composed primarily of hydrogen and carbon monoxide, also called syngas or biosyngas. Syngas produced today is used directly to generate heat and power, but several types of biofuels may be derived from syngas. Hydrogen can be recovered from syngas, or it can be catalytically converted to methanol. The gas can also be run through a biological reactor to produce ethanol or converted using Fischer-Tropsch catalyst into a liquid stream with properties similar to diesel fuel, called Fischer-Tropsch diesel. These processes are expensive and generate fuels that are not easily assimilated in current transportation technology. Processes capable of converting biomass using catalytic techniques would be especially advantageous due to its familiarity within the current fuel industry.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0011] One aspect of the invention is a method of making a C_{4+} compound comprising the steps or acts of providing water and a water soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase, providing H_2, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream, and, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound, wherein the C_{4+} compound comprises a C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, or a mixture thereof.

[0012] In an exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

[0013] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2 generated by catalytically reacting in a liquid phase and/or vapor phase a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and reforming pressure to produce *in situ* generated H_2.

[0014] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenated hydrocarbon comprises polysaccharides, disaccharides, monosaccharides, cellulose derivatives, lignin derivatives, hemicellulose, sugars, sugar alcohols or a mixture thereof.

[0015] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenated hydrocarbon comprises a $C_{1-12}O_{1-11}$ hydrocarbon.

[0016] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenated hydrocarbon comprises a $C_{1-6}O_{1-6}$ hydrocarbon.

[0017] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the $C_{1-12}O_{1-11}$ hydrocarbon comprises a sugar alcohol, alditol, cellulosic derivative, lignocellulosic derivative, glucose, fructose, sucrose, maltose, lactose, mannose, xylose, arabitol, erythritol, glycerol, isomalt, lactitol, malitol, mannitol, sorbitol, xylitol, or a mixture thereof.

[0018] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenated hydrocarbon further comprises recycled $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon.

[0019] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenate comprises an alcohol, ketone, aldehyde, furan, diol, triol, hydroxy carboxylic acid, carboxylic acid, or a mixture thereof.

[0020] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenate comprises methanol, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, pentanol, hexanol, cyclopentanol, cyclohexanol, 2-methylcyclopentanol, hydroxyketones, cyclic ketones, acetone, propanone, butanone, pentanone, hexanone, 2-methyl-cyclopentanone, ethylene glycol, 1,3-propanediol, propylene glycol, butanediol, pentanediol, hexanediol, methylglyoxal, butanedione, pentanedione, diketohexane, hydroxyaldehydes, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, pentanal, hexanal, formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, lactic acid, glycerol, furan, tetrahydrofuran, dihydrofuran, 2-furan methanol, 2-methyl-tetrahydrofuran, 2,5-dimethyl-tetrahydrofuran, 2-ethyl-tetrahydrofuran, 2-methyl furan, 2,5-dimethyl furan, 2-ethyl furan, hydroxylmethylfurfural, 3-hydroxytetrahydrofuran, tetrahydro-3-furanol, 5-hydroxymethyl-2(5H)-furanone, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydro-2-furoic acid, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydrofurfuryl alcohol, 1-(2-furyl)ethanol, and hydroxymethyltetrahydrofurfural, isomers thereof, or a mixture thereof.

[0021] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenate further comprises recycled $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon.

[0022] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} alkane comprises a branched or straight chain C_{4-30} alkane.

[0023] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} alkane comprises a branched or straight chain alkane, such as C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24}, and a mixture thereof.

[0024] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} alkene comprises a branched or straight chain C_{4-30} alkene.

[0025] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} alkene comprises a branched or straight chain alkene, such as C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24} and a mixture thereof.

[0026] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{5+} cycloalkane comprises a mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkane, and, at least one substituted group comprises a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{1+} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0027] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkane is substituted with a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{1-12} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0028] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the substituted group is a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{1-4} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0029] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{5+} cycloalkene comprises a mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkene, and, at least one substituted group is a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0030] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkene is substituted with a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0031] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the substituted group is a C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0032] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aryl comprises an unsubstituted aryl.

[0033] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aryl comprises a mono-substituted or multi-substituted aryl, and at least one substituted group is a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0034] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the substituted group is a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

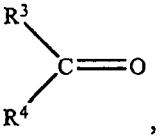
[0035] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the substituted group is a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, a straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0036] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the fused aryl comprises an unsubstituted fused aryl.

[0037] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the fused aryl comprises a mono-substituted or multi-substituted fused aryl, and at least one substituted group is a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0038] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the substituted group is a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, a straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl, or a combination thereof.

[0039] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} alcohol comprises a compound according to the formula R^1-OH, wherein R^1 is a branched C_{4+} alkyl, straight chain C_{4+} alkyl, a branched C_{4+} alkylene, a straight chain C_{4+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl, or a combination thereof.

[0040] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} ketone comprises a compound according to the formula  , wherein R^3 and R^4 are independently a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl, or a combination thereof.

[0041] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation catalyst comprises an acid catalyst, a base catalyst, or an acid-base catalyst.

[0042] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation catalyst comprises a carbide, nitride, zirconia, alumina, silica, aluminosilicate, phosphate, zeolite, titanium oxide, zinc oxide, vanadium oxide, cerium oxide, lanthanum oxide, yttrium oxide, scandium oxide, magnesium oxide, barium oxide, calcium oxide, hydroxide, heteropolyacid, inorganic acid, acid modified resin, base modified resin, or a combination thereof.

[0043] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation catalyst further comprises an acid catalyst, a base catalyst, and an acid-base catalyst.

[0044] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation catalyst further comprises a modifier, such as Ce, La, Y, Sc, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, or a combination thereof.

[0045] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation catalyst further comprises a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0046] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst comprises an acidic alumina, aluminum phosphate, silica-alumina phosphate, amorphous silica-alumina, aluminosilicate, zirconia, sulfated zirconia, tungstated zirconia, tungsten carbide, molybdenum carbide, titania, sulfated carbon, phosphated carbon, phosphated silica, phosphated alumina, acidic resin, heteropolyacid, inorganic acid, or a combination thereof.

[0047] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises a modifier, such as Ce, Y, Sc, La, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, or a combination thereof.

[0048] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises an oxide of any of the following: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, or a combination thereof.

[0049] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0050] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst comprises an aluminosilicate zeolite.

[0051] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises a modifier, such as Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, a lanthanide, or a combination thereof.

[0052] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0053] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst comprises a bifunctional pentasil ring-containing aluminosilicate zeolite.

[0054] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises a modifier, such as Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, a lanthanide, and a combination thereof.

[0055] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid catalyst further comprises a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0056] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the base catalyst comprises hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0057] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the base catalyst further comprises an oxide of any of the following: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Mg, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, or a combination thereof.

[0058] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the base catalyst further comprises a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0059] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the base catalyst comprises a metal oxide of Cu, Ni, Zn, V, Zr, or a combination thereof.

[0060] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the base catalyst comprises zinc aluminate and a metal, such as Pd, Pt, Ni, Cu, or a combination thereof.

[0061] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid-base catalyst comprises hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0062] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid-base catalyst further comprises an oxide of any of the following: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, or a combination thereof.

[0063] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid-base catalyst further comprises a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0064] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid-base catalyst comprises a binary oxide, such as MgO and Al_2O_3 combination, a MgO and ZrO_2 combination, or a ZnO and Al_2O_3 combination.

[0065] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the acid-base catalyst further comprises a metal, such as Cu, Pt, Pd, Ni, or a combination thereof.

[0066] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation catalyst comprises a support and Re, Cu, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0067] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation catalyst further comprises Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, or a combination thereof.

[0068] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support comprises a nitride, carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, boron nitride, heteropolyacid, kieselguhr, hydroxyapatite, zinc oxide, chromia, or a mixture thereof.

[0069] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support comprises a hydrogen peroxide treated carbon.

[0070] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support is modified by treating it with a modifier, such as silanes, alkali compounds, alkali earth compounds, and/or lanthanides.

[0071] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support comprises carbon nanotubes, carbon fullerenes, and/or zeolites.

[0072] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation catalyst and the condensation catalyst are atomically identical.

[0073] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst comprises a support and Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0074] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst further comprises 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, an alloy thereof, or a combination thereof.

[0075] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support comprises any one of the above supports.

[0076] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, one or more of the aqueous phase reforming catalyst, deoxygenation catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

[0077] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Pt alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys thereof, or a combination thereof.

[0078] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Ru alloyed or admixed with Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, alloys thereof, or a combination thereof.

[0079] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst comprises Ni alloyed or admixed with Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, alloys thereof, or a combination thereof.

[0080] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature is in the range of about 100°C to about 450°C, and, the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

[0081] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature is in the range of about 100°C to about 300°C, and, the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

[0082] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature is in the range of about 80°C to 400°C, and, the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

[0083] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation temperature is in the range of about 100°C to 600°C, and, the deoxygenation pressure is at least 0.1 atmosphere.

[0084] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation temperature is in the range of about 80°C to about 300°C, and, the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

[0085] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation temperature is in the range of about 200°C to about 280°C, and, the

19

deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

[0086] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation temperature is in the range of about 100°C to 600°C, and, the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

[0087] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation temperature is in the range of about 200°C to 280°C, and, the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

[0088] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 100°C to 450°C, and, the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 72 psig to 1300 psig.

[0089] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 120°C to 300°C, and, the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 72 psig to 1200 psig.

[0090] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 200°C to 280°C, and, the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 200 psig to 725 psig.

[0091] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation temperature is in the range of about 80°C to 500°C, and, the condensation pressure is in the range of about 0 psig to 1200 psig.

[0092] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation temperature is in the range of about 125°C to 450°C, and, the condensation pressure is at least 0.1 atm.

[0093] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation temperature is in the range of about 125°C to 250°C, and, the condensation pressure is in the range of about 0 psig to 700 psig.

[0094] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation temperature is in the range of about 250°C to 425°C.

[0095] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reaction stream further comprises water, and, the method further comprises the step or act of

dewatering the reaction stream prior to reacting the oxygenate in the presence of the condensation catalyst.

[0096] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the step of catalytically reacting the oxygenated hydrocarbon with H_2 in the presence of the deoxygenation catalyst is conducted in the presence of an insignificantly effective amount of external H_2.

[0097] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the molar ratio of the total oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to the total hydrogen atoms in the external H_2 is less than 1:1.

[0098] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises the step or act of catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a sugar, sugar alcohol or polyhydric alcohol with H_2 in the presence of a hydrogenolysis catalyst at a hydrogenolysis temperature and hydrogenolysis pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

[0099] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis temperature is at least 110°C, and, the hydrogenolysis pressure is in the range of about 10 psig to 2400 psig.

[00100] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis temperature is in the range of about 110°C to 300°C.

[00101] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis catalyst comprises phosphate, Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, alloys thereof, or a combination thereof.

[00102] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis catalyst further comprises Au, Ag, Zn, Sn, Bi, B, Cr, Mn, O, alloys thereof, and a combination thereof.

[00103] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis catalyst further comprises an alkaline earth metal oxide.

[00104] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis catalyst further comprises any one of the above supports.

[00105] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

[00106] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises the step or act of catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan with H_2 in the presence of a

21

hydrogenation catalyst at a hydrogenation temperature and hydrogenation pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

[00107] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenation temperature is in the range of about 80°C to 250°C, and, the hydrogenation pressure is in the range of about 100 psig to 2000 psig.

[00108] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenation catalyst comprises a support and Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, alloys thereof, or a combination thereof.

[00109] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenation catalyst further comprises Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, alloys thereof, or a combination thereof.

[00110] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenation catalyst further comprises any one of the above supports.

[00111] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

[00112] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises catalytically reacting the C_{4+} compound in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of a finishing catalyst at a finishing temperature and a finishing pressure, wherein the finishing catalyst comprises a support and Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[00113] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the finishing catalyst further comprises a modifier, such as Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi, alloys thereof, and a combination thereof.

[00114] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support is any one of the above supports.

[00115] Another aspect of the invention is a method of making a C_{4+} compound comprising the steps or acts of providing water and a water soluble oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase, catalytically reacting a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and a reforming pressure to produce *in situ* generated H_2, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the *in situ* generated H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in a reaction stream,

and, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound, wherein the C_{4+} compound comprises a C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, or a mixture thereof.

[00116] In an exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises the acts or steps of providing supplemental H_2, and, catalytically reacting a portion of the oxygenated hydrocarbon with supplemental H_2 in the presence of the deoxygenation catalyst to produce the oxygenate.

[00117] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises the act or step of catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan with H_2 in the presence of a hydrogenation catalyst at a hydrogenation temperature and hydrogenation pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

[00118] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises the act or step of catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a sugar, sugar alcohol or polyhydric alcohol with H_2 in the presence of a hydrogenolysis catalyst at a hydrogenolysis temperature and hydrogenolysis pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

[00119] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the water soluble oxygenated hydrocarbon comprises any of the above oxygenated hydrocarbons.

[00120] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenate comprises any of the above oxygenates.

[00121] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the C_{4+} compound comprises any of the above C_{4+} compounds.

[00122] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation catalyst comprises any of the above condensation catalysts.

[00123] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation catalyst comprises any of the above deoxygenation catalysts.

[00124] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst comprises any of the above aqueous phase reforming catalysts.

[00125] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, one or more of the deoxygenation catalyst, aqueous phase reforming catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

[00126] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Pt alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys thereof, or a combination thereof.

[00127] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Ru alloyed or admixed with Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, alloys thereof, or a combination thereof.

[00128] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the aqueous phase reforming catalyst comprises Ni alloyed or admixed with Cu, Re, Ru, Fe, alloys thereof, or a combination thereof.

[00129] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenation catalyst comprises any of the above hydrogenation catalysts.

[00130] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis catalyst comprises any of the above hydrogenolysis catalysts.

[00131] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature is in the range of about 100°C to about 450°C, and, the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

[00132] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature is in the range of about 80°C to 400°C, and, the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

[00133] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation temperature is in the range of about 100°C to 600°C, and, the deoxygenation pressure is at least 0.1 atmosphere.

[00134] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 100°C to 450°C, and, the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 72 psig to 1300 psig.

[00135] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation temperature is in the range of about 80°C to 500°C, and, the condensation pressure is at least 0.1 atm.

[00136] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reaction stream further comprises water, and, and the method further comprises the act or step of dewatering the reaction stream prior to reacting the oxygenate in the presence of the condensation catalyst.

24

[00137] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the step of catalytically reacting the oxygenated hydrocarbon with *in situ* generated H_2 in the presence of the deoxygenation catalyst is conducted in the presence of an insignificantly effective amount of external H_2.

[00138] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the molar ratio of the total oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to the total hydrogen atoms in the external H_2 is less than 1:1.

[00139] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method further comprises catalytically reacting the C_{4+} compound in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of a finishing catalyst at a finishing temperature and a finishing pressure, wherein the finishing catalyst comprises a support and Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, an alloy thereof, or a combination thereof.

[00140] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the finishing catalyst further comprises a modifier, such as Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi, alloys thereof, or a combination thereof.

[00141] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the support comprises any one of the above supports.

[00142] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method is performed in a reactor system comprising one or more reactor vessels, wherein the reactor system is adapted to be configured as continuous flow, batch, semi-batch, multi-system or a combination thereof.

[00143] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reactor system further comprises one or more of a fluidized catalytic bed, a swing bed, fixed bed, moving bed or a combination thereof, wherein each bed is adapted to be housed within a reactor vessel.

[00144] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the method is performed in the continuous flow reactor system at steady-state equilibrium.

[00145] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reactor system further comprises a reforming bed adapted to contain the aqueous phase reforming catalyst, a deoxygenation bed adapted to contain the deoxygenation catalyst, and, a condensation bed adapted to contain the condensation catalyst.

[00146] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming bed and deoxygenation bed are oriented in a stacked, side-by-side or parallel

configuration, and, the reforming and deoxygenation beds are housed within a single reactor vessel.

[00147] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming bed is housed within a reforming reactor vessel, and, the deoxygenation bed is housed within a deoxygenation reactor vessel.

[00148] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the condensation bed is housed within a condensation reactor vessel.

[00149] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the single reactor vessel is further adapted to house the condensation bed.

[00150] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the reforming bed, deoxygenation bed, and condensation bed are oriented in a stacked, side-by-side or parallel configuration within the single reactor vessel.

[00151] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the continuous flow reactor system is oriented to provide horizontal, vertical or diagonal flow.

[00152] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the deoxygenation bed is housed within a deoxygenation reactor vessel providing up-flow, and, the condensation bed is housed within a condensation reactor vessel providing down-flow.

[00153] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, each catalytic reaction occurs at steady-state equilibrium.

[00154] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenolysis temperature is in the range of about 110°C to 300°C.

[00155] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, or recycled H_2.

[00156] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the hydrogenation temperature is in the range of about 80°C to 250°C, and, the hydrogenation pressure is in the range of about 100 psig to 2000 psig.

[00157] Another aspect of the invention is a method of making a C_{4+} compound comprising the acts or steps of providing an aqueous solution comprising water and a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, furan, or a combination thereof; catalytically reacting in a liquid and/or vapor phase the sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, furan, or combination, with H_2 in the presence of a hydrogenation catalyst at a hydrogenation temperature and hydrogenation pressure to produce an oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon, catalytically reacting a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a

reforming temperature and a reforming pressure to produce *in situ* generated H_2, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the *in situ* generated H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon, and, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound, wherein the C_{4+} compound comprises a C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, or a mixture thereof.

[00158] In an exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

[00159] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenated hydrocarbon comprises any of the above oxygenated hydrocarbons, the oxygenate comprises any of the above oxygenates, the C_{4+} compound comprises any of the above C_{4+} compounds, the hydrogenation catalyst comprises any of the above hydrogenation catalysts, the aqueous phase reforming catalyst comprises any of the above aqueous phase reforming catalysts, the condensation catalyst comprises any of the above condensation catalysts, and, the deoxygenation catalyst comprises any of the above deoxygenation catalysts.

[00160] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, one or more of the hydrogenation catalyst, aqueous phase reforming catalyst, deoxygenation catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

[00161] Another aspect of the invention is a method of making a C_{4+} compound comprising the act or steps of providing an aqueous solution comprising water and a polysaccharide, disaccharide, monosaccharide, polyhydric alcohol, sugar, sugar alcohol, or a combination thereof; catalytically reacting in a liquid and/or vapor phase the sugar, sugar alcohol, polysaccharide, disaccharide, monosaccharide, polyhydric alcohol, or combination, with H_2 in the presence of a hydrogenolysis catalyst at a hydrogenolysis temperature and hydrogenolysis pressure to produce an oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon, catalytically reacting a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and a reforming pressure to produce *in situ* generated H_2, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenated hydrocarbon with the *in situ* generated H_2 in the presence of a deoxygenation catalyst at a deoxygenation temperature and deoxygenation pressure to produce an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon, and,

catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound, wherein the C_{4+} compound comprises a C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, or a mixture thereof.

[00162] In an exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

[00163] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenated hydrocarbon comprises any of the above oxygenated hydrocarbons, the oxygenate comprises any of the above oxygenates, the C_{4+} compound comprises any of the above C_{4+} compounds, the hydrogenolysis catalyst comprises any of the above hydrogenolysis catalysts, the aqueous phase reforming catalyst comprises any of the above aqueous phase reforming catalysts, the condensation catalyst comprises any of the above condensation catalysts, and, the deoxygenation catalyst comprises any of the above deoxygenation catalysts.

[00164] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, one or more of the hydrogenolysis catalyst, aqueous phase reforming catalyst, deoxygenation catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

[00165] Another aspect of the invention is a method of making a C_{4+} compound comprising the acts or steps of providing an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase, and, catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase the oxygenate in the presence of a condensation catalyst at a condensation temperature and condensation pressure to produce the C_{4+} compound, wherein the C_{4+} compound comprises a C_{4+} alcohol, C_{4+} ketone, C_{4+} alkane, C_{4+} alkene, C_{5+} cycloalkane, C_{5+} cycloalkene, aryl, fused aryl, and a mixture thereof.

[00166] In another exemplary embodiment of the method of making a C_{4+} compound, the oxygenate comprises any of the above oxygenates, the C_{4+} compound comprises any of the above C_{4+} compounds, the condensation catalyst comprises any of the above condensation catalysts, and, the deoxygenation catalyst comprises any of the above deoxygenation catalysts.

[00167] Another aspect of the invention is a composition comprising one or more C_{4+} compounds made by any one of the above methods.

[00168] In an exemplary embodiment of the composition, the composition comprises benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, para xylene, meta xylene, ortho xylene, C_9 aromatics, an isomer thereof, or a mixture thereof.

290

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS OF THE EXEMPLARY EMBODIMENTS

[00169] Figure 1 is a flow diagram illustrating various production pathways associated with the present invention.

[00170] Figure 2 illustrates potential chemical routes that allow carbohydrates, such as sugars, to be converted to non-oxygenated hydrocarbons.

[00171] Figure 3 is an illustration of various reaction pathways involved in the deoxygenation of sorbitol to oxygenates and APR hydrogen.

[00172] Figure 4 is an illustration of the thermodynamic equilibriums along the reaction pathway for converting acetone to 2-methyl pentane at 100°C and 400°C.

[00173] Figure 5 is a graph illustrating the equilibrium constants associated with the intermediate reaction products and the overall conversion for the reaction of 2 moles of acetone with 3 moles of hydrogen to form 1 mole of 2-methylpentane and 2 moles of water.

[00174] Figure 6 is a flow diagram illustrating a reactor system configured to allow for the recycle of hydrogen, oxygenates and oxygenated hydrocarbons.

[00175] Figure 7 is a flow diagram illustrating a reactor system configured to allow for the use of air or an oil as a temperature control element.

[00176] Figure 8 a flow diagram illustrating a reactor system for the present invention.

[00177] Figure 9 is a flow diagram illustrating a reactor system utilizing two reactors.

[00178] Figure 10 is a flow diagram illustrating a reactor system utilizing two feedstock lines.

[00179] Figure 11 is an illustration of a reactor useful in practicing the present invention.

[00180] Figure 12 is a graph illustrating the carbon distribution of mono-oxygenates produced from glycerol.

[00181] Figure 13 is a graph illustrating the axial temperature profile for a reactor when used to produce compounds from a feedstock of oxygenated hydrocarbons.

[00182] Figure 14 is a graph illustrating the percentage of feed carbon exiting as oxygenates from the conversion of an oxygenate feed stream to C_{5+} compounds as a function of time.

[00183] Figure 15 is a graph illustrating the percentage of feed carbon exiting as C_{5+} hydrocarbons from the conversion of an oxygenate feed stream as a function of time.

[00184] Figure 16 is a graph illustrating the percentage of feed carbon exiting as C_{5+} aromatic hydrocarbons from the conversion of an oxygenate feed stream as a function of time.

[00185] Figure 17 is a graph showing the total weight percentage of paraffin and aromatic compounds derived from the conversion of a feed stream of sucrose and xylose.

[00186] Figure 18 is a graph illustrating the heating value of C_{5+} hydrocarbons derived from the production of gasoline from sorbitol, as a percentage of the heating value of the feed.

[00187] Figure 19 is a graph illustrating the percentage of carbon recovered as aromatic hydrocarbons from the production of gasoline from sorbitol, shown as a percentage of the carbon present in the feed.

DETAILED DESCRIPTION OF THE EXEMPLARY EMBODIMENTS

[00188] There exists a need for new biofuels, and especially biofuels capable of use in the current infrastructure, namely the same distribution system and the same engines without the need for special modifications. There also exists a need for new biofuels that do not depend on microorganisms, enzymes or other expensive and delicate manufacturing processes. There is also a need for processes for converting biomass to hydrocarbon fuels having a greater amount of energy content than ethanol, and with lower energy consumption as part of the manufacturing process. Processes capable of converting biomass using catalytic techniques would be especially advantageous due to its familiarity within the current fuel industry.

[00189] The present invention relates to methods, reactor systems and catalysts for producing hydrocarbons, ketones and alcohols from biomass-derived oxygenated hydrocarbons, such as sugars, sugar alcohols, cellulosics, lignocelluloses, hemicelluloses, saccharides and the like. The hydrocarbons and mono-oxygenated hydrocarbons produced are useful in fuel products, such as synthetic gasoline, diesel fuel and/or jet fuels, and as industrial chemicals.

[00190] The present invention is directed to methods, reactor systems and catalysts for producing C_{4+} alkanes, C_{4+} alkenes, C_{5+} cycloalkanes, C_{5+} cycloalkenes, aryls, fused aryls, C_{4+} alcohols, C_{4+} ketones, and mixtures thereof (collectively referred to herein as "C_{4+} compounds"), from oxygenated hydrocarbons. The C_{4+} hydrocarbons have from 4 to 30 carbon atoms and may be branched or straight chained alkanes or alkenes, or unsubstituted, mono-substituted or multi-substituted aromatics (aryls) or cycloalkanes. The C_{4+} alcohols and C_{4+} ketones may be cyclic, branched or straight chained, and have from 4 to 30 carbon atoms. Lighter fractions, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. Moderate fractions, such as C_7-C_{14}, may be separated for jet fuel, while heavier fractions, i.e., C_{12}-C_{24},

30

may be separated for diesel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or cracked to produce additional gasoline and/or diesel fractions. The C_{4+} compounds may also find use as industrial chemicals, such as xylene, whether as an intermediate or an end product.

[00191] The general process is illustrated in Figure 1. A feedstock solution containing a water-soluble oxygenated hydrocarbon having one or more carbon atoms is reacted with hydrogen over a deoxygenation catalyst to produce oxygenates, and then the oxygenates are reacted over a condensation catalyst under conditions of temperature and pressure effective to cause a condensation reaction that produces the C_{4+} compounds. The hydrogen may originate from any source, but is preferably derived *in situ* or in parallel from biomass using aqueous phase reforming. The hydrogen and oxygenated hydrocarbons may also be supplemented with recycled hydrogen and oxygenated hydrocarbons derived from the process. The oxygenated hydrocarbon may be a monosaccharide, disaccharide, polysaccharide, cellulose, hemicellulose, lignin, sugar, sugar alcohol or other polyhydric alcohols, or may be derived from the hydrogenation of a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan, or the hydrogenolysis of a sugar, sugar alcohol, polysaccharide, monosaccharide, disaccharide or polyhydric alcohol.

[00192] One unique aspect about the present invention is that the C_{4+} compounds are derived from biomass components using catalytic processes instead of microorganisms, enzymes, high temperature gasification or transesterification methods. The present invention can also generate hydrogen *in situ* to avoid reliance on external hydrogen sources, such as hydrogen generated from the steam reforming of natural gas, or the electrolysis or thermolysis of water. The present invention also generates water, which may be recycled and used in upstream processes or returned to the environment. The present invention is also able to generate non-condensable fuel gases for purposes of providing a heat source within the reactor system or for external processes.

[00193] Carbohydrates are the most widely distributed, naturally occurring organic compounds on Earth. Carbohydrates are produced during photosynthesis, a process in which the energy from the sun is converted into chemical energy by combining carbon dioxide with water to form carbohydrates and oxygen:

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

[00194] The energy from sunlight is stored through this process as chemical energy in the form of carbohydrates in plants. The carbohydrates, especially when in a sugar form, are

highly reactive compounds that are readily oxidized by living material to generate energy, carbon dioxide and water. Plant materials store these carbohydrates either as sugars, starches, polymeric cellulose, and/or hemi-cellulose.

[00195] The presence of oxygen in the molecular structure of carbohydrates contributes to the reactivity of sugars in biological systems. Ethanol fermentation technology takes advantage of this highly reactive nature by forming ethanol at ambient temperatures. The fermentation technology essentially de-functionalizes the highly reactive sugar to generate a partially oxidized hydrocarbon, ethanol. Ethanol, however, has very substantial disadvantages with respect its energy value as highlighted above.

[00196] Figure 2 shows potential chemical routes that allow carbohydrates, such as sugars, to be converted to non-oxygenated hydrocarbons. Water soluble carbohydrates are known to react with hydrogen over catalyst(s) to generate polyhydric alcohols, either by hydrogenation or hydrogenolysis. The hydrogen has historically been generated externally, i.e., from natural gas or by other processes, but can now be generated *in situ* or in parallel according to the present invention through the aqueous-phase reforming of the polyhydric alcohol.

[00197] The aqueous-phase reforming (APR) of the polyhydric alcohol proceeds through the formation of an aldehyde (shown in Figure 2) where the aldehyde reacts over a catalyst with water to form hydrogen, carbon dioxide, and a smaller polyhydric alcohol. The polyhydric alcohol can further react with hydrogen over a catalyst through a series of deoxygenation reactions to form either alcohol, ketone, or aldehydes species that can undergo condensation reactions to form either larger carbon number straight chain compounds, branched chain compounds, or cyclic compounds. The condensation reactions can be either acid catalyzed, base catalyzed, or both acid and base catalyzed. The resulting compounds may be hydrocarbons or hydrocarbons containing oxygen, the oxygen of which can be removed through the reaction with hydrogen over a catalyst. The resulting condensed products include C_{4+} alcohols, C_{4+} ketones, C_{4+} alkanes, C_{4+} alkenes, C_{5+} cycloalkanes, C_{5+} cycloalkenes, aryls, fused aryls, and mixtures thereof. The mixtures can be fractionated and blended to produce the appropriate mixtures of molecules typically used in gasoline, jet fuel, or diesel liquid fuels, or in industrial processes.

[00198] The de-functionalization begins by reacting the glucose with hydrogen in either a hydrogenation reaction or hydrogenolysis reaction to convert the cyclic sugar molecule to its corresponding linear alcohol, sorbitol, or lower polyhydric alcohols, such as glycerol, propylene glycol, ethylene glycol, xylitol, among others. As indicated above, the hydrogen

may be from any source, but is preferably hydrogen generated *in situ* by aqueous phase reforming or excess hydrogen recycled from the reactor system.

[00199] During the aqueous phase reforming process, the carbohydrate first undergoes dehydrogenation to provide adsorbed intermediates, prior to cleavage of C-C or C-O bonds. Subsequent cleavage of C-C bonds leads to the formation of CO and H_2, with the CO then reacting with water to form CO_2 and H_2 by the water-gas shift reaction. Various APR methods and techniques are described in U.S. Patent Nos. 6,699,457; 6,964,757 and 6,964,758; and U.S. Patent Application No. 11,234,727 (all to Cortright et al., and entitled "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and U.S. Patent No. 6,953,873 (to Cortright et al., and entitled "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and commonly owned co-pending International Patent Application No. PCT/US2006/048030 (to Cortright et al., and entitled "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"), all of which are incorporated herein by reference. The term "aqueous phase reforming" and "APR" shall generically denote the reforming of oxygenated hydrocarbons and water to yield hydrogen and carbon dioxide, regardless of whether the reactions takes place in the gaseous phase or in the condensed liquid phase. "APR H_2" shall generically refer to the hydrogen produced by the APR process.

[00200] The resulting oxygenated hydrocarbon, namely the sorbitol or glycerol, propylene glycol, ethylene glycol, xylitol, etc., are further defunctionalized through deoxygenation reactions to form oxygenates, such as alcohols, ketones, aldehydes, furans, diols, triols, hydroxy carboxylic acids, and carboxylic acids for use in later condensation reactions. Figure 3 illustrates various reaction pathways involved in the deoxygenation of sorbitol to oxygenates and APR hydrogen. In general, without being limited to any particular theory, it is believed that the deoxygenation reactions involves a combination of various different reaction pathways, including without limitation: hydrodeoxygenation, consecutive dehydration-hydrogenation, hydrogenolysis, hydrogenation and dehydration reactions, resulting in the removal of oxygen from the oxygenated hydrocarbon to arrive at a hydrocarbon molecule having the general formula $C_{1+}O_{1-3}$.

[00201] The oxygenates produced are then converted into C_{4+} compounds by condensation. Without being limited to any specific theories, it is believed that the acid condensation reactions generally consist of a series of steps involving: (a) the dehydration of oxygenates to olefins; (b) oligomerization of the olefins; (c) cracking reactions; (d) cyclization of larger olefins to form aromatics; (e) paraffin isomerization; and (f) hydrogen-

transfer reactions to form paraffins. Basic condensation reactions are believed to generally consist of a series of steps involving: (1) aldol condensation to form a β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde; (2) dehydration of the β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde to form a conjugated enone; (3) hydrogenation of the conjugated enone to form a ketone or aldehyde, which may participate in further condensation reactions or conversion to an alcohol or hydrocarbon; and (4) hydrogenation of carbonyls to alcohols, or vice-versa. Acid-base condensation reactions are believed to generally involve any of the previous acidic and/or basic reactions steps.

[00202] In certain embodiments, the condensation reactions occur at typical condensation temperatures and pressures. However, in various embodiments, it may also be more favorable to conduct the condensation reactions at temperature and/or pressure conditions that are elevated as compared to typical condensation processes. Generally, conducting condensation reactions under elevated conditions results in unfavorable thermodynamics that limit the extent of conversion to condensation products. The present invention has revealed that conducting the reaction with the condensation catalysts and at the temperatures and pressures described below overcomes these limitations and unexpectedly promotes an immediate conversion of the condensation products to hydrocarbons, ketones and alcohols. The conversion, in turn, removes the condensation products from the reaction, thereby overcoming the thermodynamic limitations of the system to allow additional condensation reactions to occur. Elevated temperature and/or pressure conditions also avoid excessive conversion of the oxygenates directly to their corresponding hydrocarbons. The process also has the added benefit of allowing for the condensation reactions, deoxygenation reactions and APR reactions to occur in a single reactor and under steady-state equilibrium.

[00203] For any given reaction, the free energy change is indicative of the favorability of the forward reaction. The more negative the free energy change, the more favorable the reaction. As a result, reactions associated with a highly negative change in free energy are generally favorable and have the potential to exhibit high conversions to reaction products. Conversely, reactions associated with positive changes in free energy are not favorable and are inherently limited in the extent to which reactants are converted to products. As an illustration, Figure 4 shows the free energy changes associated with steps along the reaction pathway for converting acetone and hydrogen to a C_6 hydrocarbon (2-methylpentane) and water at 100°C and 400°C. The known free energy levels of the stable intermediates derived along this pathway are shown with a solid line. The first step in the reaction pathway is the

34

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

[00204] The present invention obviates this issue by immediately converting the condensation product to a compound that provides a more favorable reaction environment. In the case above, by removing the diacetone alcohol from the reaction mixture through a dehydration reaction that forms mesityl oxide, additional diacetone alcohol can be formed. In particular, the combination of a condensation and dehydration step to provide mesityl oxide and water from acetone provides a slightly more favorable reaction environment. As illustrated in Figure 5, the conversion of acetone to mesityl oxide and water is slightly more favorable at the higher temperatures.

[00205] The total reaction system pressure also has a beneficial effect on the maximal theoretical extent to which reactant may form a product. Considering the condensation reaction example above, the conversion of acetone to diacetone alcohol is limited to 15% at 400°C at atmospheric pressure with pure acetone feed. By increasing the system pressure to 600 psi gauge pressure, the equilibrium conversion shifts so that up to 76% conversion may be achieved at the same temperature. For reactions exhibiting a net decrease in the number of moles of product as compared to the moles of reactant, an increase in system pressure (with all other conditions held constant) will act to increase the equilibrium product conversion. For the overall conversion of ketones to hydrocarbons, there is typically a net decrease in the moles of product compared to the moles of reactant, thus higher reaction pressures would lead to higher potential equilibrium conversions.

[00206] The present invention strikes a balance with the above thermodynamic limitations by operating with condensation catalysts and at temperature and pressure conditions that offset any reduction in the production of condensation products with an increase in the conversion to other downstream products. The kinetics of the entire system is also more favorable such that products may be produced continuously and at a more desirable rate. In terms of scaled-up production, after start-up, the reactor systems may be process controlled, and the reactions could proceed at steady-state equilibrium.

Oxygenates.

[00207] The C_{4+} compounds are derived from oxygenates. As used herein, "oxygenates" generically refers to hydrocarbon compounds having 1 or more carbon atoms and between 1 and 3 oxygen atoms (referred to herein as $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbons), such as alcohols, ketones, aldehydes, furans, hydroxy carboxylic acids, carboxylic acids, diols and triols. Preferably, the oxygenates have from 1 to 6 carbon atoms, or 2 to 6 carbon atoms, or 3 to 6 carbon atoms. Alcohols may include, without limitation, primary, secondary, linear, branched or cyclic C_{1+} alcohols, such as methanol, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, butanol, pentanol, cyclopentanol, hexanol, cyclohexanol, 2-methyl-cyclopentanonol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, and isomers thereof. The ketones may include, without limitation, hydroxyketones, cyclic ketones, diketones, acetone, propanone, 2-oxopropanal, butanone, butane-2,3-dione, 3-hydroxybutan-2-one, pentanone, cyclopentanone, pentane-2,3-dione, pentane-2,4-dione, hexanone, cyclohexanone, 2-methyl-cyclopentanone, heptanone, octanone, nonanone, decanone, undecanone, dodecanone, methylglyoxal, butanedione, pentanedione, diketohexane, and isomers thereof. The aldehydes may include, without limitation, hydroxyaldehydes, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, undecanal, dodecanal, and isomers thereof. The carboxylic acids may include, without limitation, formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, isomers and derivatives thereof, including hydroxylated derivatives, such as 2-hydroxybutanoic acid and lactic acid. The diols may include, without limitation, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, heptanediol, octanediol, nonanediol, decanediol, undecanediol, dodecanediol, and isomers thereof. The triols may include, without limitation, glycerol, 1,1,1 tris(hydroxymethyl)-ethane (trimethylolethane), trimethylolpropane, hexanetriol, and isomers thereof. Furans and furfurals include, without limitation, furan, tetrahydrofuran,

dihydrofuran, 2-furan methanol, 2-methyl-tetrahydrofuran, 2,5-dimethyl-tetrahydrofuran, 2-methyl furan, 2-ethyl-tetrahydrofuran, 2-ethyl furan, hydroxylmethylfurfural, 3-hydroxytetrahydrofuran, tetrahydro-3-furanol, 2,5-dimethyl furan, 5-hydroxymethyl-2(5H)-furanone, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydro-2-furoic acid, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydrofurfuryl alcohol, 1-(2-furyl)ethanol, hydroxymethyltetrahydrofurfural, and isomers thereof.

[00208] The oxygenates may originate from any source, but are preferably derived from biomass. As used herein, the term "biomass" refers to, without limitation, organic materials produced by plants (such as leaves, roots, seeds and stalks), and microbial and animal metabolic wastes. Common sources of biomass include: (1) agricultural wastes, such as corn stalks, straw, seed hulls, sugarcane leavings, bagasse, nutshells, and manure from cattle, poultry, and hogs; (2) wood materials, such as wood or bark, sawdust, timber slash, and mill scrap; (3) municipal waste, such as waste paper and yard clippings; and (4) energy crops, such as poplars, willows, switch grass, alfalfa, prairie bluestream, corn, soybean, and the like. The term also refers to the primary building blocks of the above, namely, saccharides, lignin, cellulosics, hemicellulose and starches, among others.

[00209] Oxygenates from biomass may be produced by any known method. Such methods include fermentation technologies using enzymes or microorganisms, Fischer-Tropsch reactions to produce C_{2-10} alpha alcohols, and pyrolysis technologies to produce alcohols from oil, among others. In one embodiment, the oxygenates are produced using catalytic reforming technologies, such as the BioForming™ technology developed by Virent Energy Systems, Inc. (Madison, Wisconsin).

Oxygenated Hydrocarbons.

[00210] In one embodiment, the oxygenates are derived from the catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons. The oxygenated hydrocarbons may be any water-soluble oxygenated hydrocarbon having one or more carbon atoms and at least one oxygen atom (referred to herein as $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbons). Preferably, the oxygenated hydrocarbon has 2 to 12 carbon atoms ($C_{1-12}O_{1-11}$ hydrocarbon), and more preferably 2 to 6 carbon atoms ($C_{1-6}O_{1-6}$ hydrocarbon). The oxygenated hydrocarbon may also have an oxygen-to-carbon ratio ranging from 0.5:1 to 1.5:1, including ratios of 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0, and other ratios between. In one example, the oxygenated hydrocarbon has an oxygen-to-carbon ratio of 1:1. Nonlimiting examples of preferred water-soluble oxygenated hydrocarbons include

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

[00211] Oxygenated hydrocarbons shall also refer to and include alcohols derived by hydrogenation or hydrogenolysis of any of the foregoing. In certain embodiments, it may be preferable to convert the starting oxygenated hydrocarbon to another oxygenated hydrocarbon form that can be more readily converted to the desired oxygenates (e.g., primary, secondary, tertiary or polyhydric alcohols). For instance, some sugars may not convert as efficiently to oxygenates as compared to their corresponding sugar alcohol derivatives. It may therefore be desirable to convert the starting material, such as a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan, into its corresponding alcohol derivative, such as by hydrogenation, or to smaller alcohol molecules, such as by hydrogenolysis.

[00212] Various processes are known for hydrogenating sugars, furfurals, carboxylic acids, ketones, and furans to their corresponding alcohol form, including those disclosed by: B.S. Kwak et al. (WO2006/093364A1 and WO 2005/021475A1), involving the preparation of sugar alditols from monosaccharides by hydrogenation over a ruthenium catalyst; and Elliot et al. (U.S. Patent Nos. 6,253,797 and 6,570,043), disclosing the use of a nickel and rhenium free ruthenium catalyst on a more than 75% rutile titania support to convert sugars to sugar alcohols, all incorporated herein by reference. Other suitable ruthenium catalysts are described by Arndt et al. in published U.S. patent application 2006/0009661 (filed December 3, 2003), and Arena in U.S. Patent Nos. 4,380,679 (filed April 12, 1982), 4,380,680 (filed May 21, 1982), 4,503,274 (filed August 8, 1983), 4,382,150 (filed January 19, 1982), and 4,487,980 (filed April 29, 1983), all incorporated herein by reference. The hydrogenation catalyst generally includes Cu, Re, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Os, Ir, and alloys or combinations thereof, either alone or with promoters such as W, Mo, Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, B, P, Bi, and alloys or combinations thereof. The hydrogenation catalyst may also include

any one of the supports further described below, and depending on the desired functionality of the catalyst. Other effective hydrogenation catalyst materials include either supported nickel or ruthenium modified with rhenium. In general, the hydrogenation reaction is carried out at hydrogenation temperatures of between about 80°C to 250°C, and hydrogenation pressures in the range of about 100 psig to 2000 psig. The hydrogen used in the reaction may include *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

[00213] The hydrogenation catalyst may also include a supported Group VIII metal catalyst and a metal sponge material, such as a sponge nickel catalyst. Activated sponge nickel catalysts (e.g., Raney nickel) are a well-known class of materials effective for various hydrogenation reactions. One type of sponge nickel catalyst is the type A7063 catalyst available from Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn. The type A7063 catalyst is a molybdenum promoted catalyst, typically containing approximately 1.5% molybdenum and 85% nickel. The use of the sponge nickel catalyst with a feedstock comprising xylose and dextrose is described by M. L. Cunningham et al. in U.S. 6,498,248, filed September 9, 1999, incorporated herein by reference. The use of a Raney nickel catalyst with hydrolyzed corn starch is also described in U.S. 4,694,113, filed June 4, 1986, and incorporated herein by reference.

[00214] The preparation of suitable Raney nickel hydrogenation catalysts is described by A. Yoshino et al. in published U.S. patent application 2004/0143024, filed November 7, 2003, incorporated herein by reference. The Raney nickel catalyst may be prepared by treating an alloy of approximately equal amounts by weight of nickel and aluminum with an aqueous alkali solution, e.g., containing about 25 wt. % of sodium hydroxide. The aluminum is selectively dissolved by the aqueous alkali solution leaving particles having a sponge construction and composed predominantly of nickel with a minor amount of aluminum. Promoter metals, such as molybdenum or chromium, may be also included in the initial alloy in an amount such that about 1-2 wt. % remains in the sponge nickel catalyst.

[00215] In another embodiment, the hydrogenation catalyst is prepared by impregnating a suitable support material with a solution of ruthenium (III) nitrosylnitrate, ruthenium (III) nitrosylnitrate, or ruthenium (III) chloride in water to form a solid that is then dried for 13 hours at 120°C in a rotary ball oven (residual water content is less than 1% by weight). The solid is then reduced at atmospheric pressure in a hydrogen stream at 300°C (uncalcined) or 400°C (calcined) in the rotary ball furnace for 4 hours. After cooling and rendering inert with

nitrogen, the catalyst may then be passivated by passing over 5% by volume of oxygen in nitrogen for a period of 120 minutes.

[00216] In yet another embodiment, the hydrogenation reaction is performed using a catalyst comprising a nickel-rhenium catalyst or a tungsten-modified nickel catalyst. One example of a suitable hydrogenation catalyst is the carbon-supported nickel-rhenium catalyst composition disclosed by Werpy et al. in U.S. 7,038,094, filed September 30, 2003, and incorporated herein by reference.

[00217] In other embodiments, it may also be desirable to convert the starting oxygenated hydrocarbon, such as a sugar, sugar alcohol or other polyhydric alcohol, to a smaller molecule that can be more readily converted to the desired oxygenates, such as by hydrogenolysis. Such smaller molecules may include primary, secondary, tertiary or polyhydric alcohols having less carbon atoms than the originating oxygenated hydrocarbon. Various processes are known for such hydrogenolysis reactions, including those disclosed by: Werpy et al. in U.S. Patent Nos. 6,479,713 (filed October 23, 2001), 6,677,385 (filed August 6, 2002), 6,6841,085 (filed October 23, 2001) and 7,083,094 (filed September 30, 2003), all incorporated herein by reference and describing the hydrogenolysis of 5 and 6 carbon sugars and sugar alcohols to propylene glycol, ethylene glycol and glycerol using a rhenium-containing multi-metallic catalyst. Other systems include those described by Arena in U.S. Patent No. 4,401,823 (filed May 18, 1981) directed to the use of a carbonaceous pyropolymer catalyst containing transition metals (such as chromium, molybdenum, tungsten, rhenium, manganese, copper, cadmium) or Group VIII metals (such as iron, cobalt, nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium and osmium) to produce alcohols, acids, ketones, and ethers from polyhydroxylated compounds, such as sugars and sugar alcohols, and U.S. Patent No. 4,496,780 (filed June 22, 1983) directed to the use of a catalyst system having a Group VIII noble metal on a solid support with an alkaline earth metal oxide to produce glycerol, ethylene glycol and 1, 2-propanediol from carbohydrates, each incorporated herein by reference. Another system includes that described by Dubeck et al. in U.S. Patent No. 4,476,331 (filed September 6, 1983) directed to the use of a sulfide-modified ruthenium catalyst to produce ethylene glycol and propylene glycol from larger polyhydric alcohols, such as sorbitol, also incorporated herein by reference. Other systems include those described by Saxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni,MoandCu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis," Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005), describing the use of Ni, W, and Cu on a kieselguhr support, incorporated herein by reference.

[00218] In one embodiment, the hydrogenolysis catalyst includes Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, or Os, and alloys or combinations thereof, either alone or with promoters such as Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, B, O and alloys or combinations thereof. Other effective hydrogenolysis catalyst materials may include the above metals combined with an alkaline earth metal oxide or adhered to catalytically active support, such as kieselguhr, or any one of the supports further described below.

[00219] The process conditions for carrying out the hydrogenolysis reaction will vary depending on the type of feedstock and desired products. In general, the hydrogenolysis reaction is conducted at temperatures of at least 110°C, or between 110°C and 300°C, or between 170°C and 240°C. The reaction should also be conducted under basic conditions, preferably at a pH of about 8 to about 13, or at a pH of about 10 to about 12. The reaction should also be conducted at pressures of between about 10 psig and 2400 psig, or between about 250 psig and 2000 psig, or between about 700 psig and 1600 psig. The hydrogen used in the reaction may include *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

Production of Oxygenates.

[00220] The oxygenates are prepared by reacting an aqueous feedstock solution containing water and the water soluble oxygenated hydrocarbons with hydrogen over a catalytic material to produce the desired oxygenates. Preferably, the hydrogen is generated *in situ* using aqueous phase reforming (*in situ* generated H_2 or APR H_2), or a combination of APR H_2, external H_2 or recycled H_2, or just simply external H_2 or recycled H_2. The term "external H_2" refers to hydrogen that does not originate from the feedstock solution, but is added to the reactor system from an external source. The term "recycled H_2" refers to unconsumed hydrogen that originates from the feedstock solution, and which is collected and then recycled back into the reactor system for further use. External H_2 and recycled H_2 may also be referred to collectively or individually as "supplemental H_2." In general, supplemental H_2 may be added for purposes of supplementing the APR hydrogen, or to substitute the inclusion of an APR hydrogen production step, or to increase the reaction pressure within the system, or to increase the molar ratio of hydrogen to carbon and/or oxygen in order to enhance the production yield of certain reaction product types, such as ketones and alcohols.

[00221] In processes utilizing APR H_2, the oxygenates are prepared by catalytically reacting a portion of the aqueous feedstock solution containing water and the water soluble

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

[00222] The deoxygenation catalyst is preferably a heterogeneous catalyst having one or more materials capable of catalyzing a reaction between hydrogen and the oxygenated hydrocarbon to remove one or more of the oxygen atoms from the oxygenated hydrocarbon to produce alcohols, ketones, aldehydes, furans, carboxylic acids, hydroxy carboxylic acids, diols and triols. In general, the materials will be adhered to a support and may include, without limitation, Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, alloys and combinations thereof. The deoxygenation catalyst may include these elements alone or in combination with one or more Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, and combinations thereof. In one embodiment, the deoxygenation catalyst includes Pt, Ru, Cu, Re, Co, Fe, Ni, W or Mo. In yet another embodiment, the deoxygenation catalyst includes Fe or Re and at least one transition metal selected from Ir, Ni, Pd, P, Rh, and Ru. In another embodiment, the catalyst includes Fe, Re and at least Cu or one Group VIIIB transition metal. The support may be any one of the supports further described below, including a nitride, carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, zinc oxide, chromia, boron nitride, heteropolyacids, kieselguhr, hydroxyapatite, and mixtures thereof. The deoxygenation catalyst may also be atomically identical to the APR catalyst or the condensation catalyst.

[00223] The deoxygenation catalyst may also be a bi-functional catalyst. For example, acidic supports (e.g., supports having low isoelectric points) are able to catalyze dehydration reactions of oxygenated compounds, followed by hydrogenation reactions on metallic catalyst sites in the presence of H_2, again leading to carbon atoms that are not bonded to oxygen atoms. The bi-functional dehydration/ hydrogenation pathway consumes H_2 and

leads to the subsequent formation of various polyols, diols, ketones, aldehydes, alcohols and cyclic ethers, such as furans and pyrans. Catalyst examples include tungstated zirconia, titania zirconia, sulfated zirconia, acidic alumina, silica-alumina, zeolites and heteropolyacid supports. Heteropolyacids are a class of solid-phase acids exemplified by such species as $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, and $H_6P2W_{18}O_{62}$. Heteropolyacids are solid-phase acids having a well-defined local structure, the most common of which is the tungsten-based Keggin structure.

[00224] Loading of the first element (i.e., Cu, Re, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, alloys and combinations thereof) is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second element (i.e., Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, and combinations thereof) is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including any ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1. If the catalyst is adhered to a support, the combination of the catalyst and the support is from 0.25 wt% to 10 wt% of the primary element.

[00225] To produce oxygenates, the oxygenated hydrocarbon is combined with water to provide an aqueous feedstock solution having a concentration effective for causing the formation of the desired reaction products. The water-to-carbon ratio on a molar basis is preferably from about 0.5:1 to about 100:1, including ratios such as 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 15:1, 25:1, 50:1 75:1, 100:1, and any ratios there-between. The feedstock solution may also be characterized as a solution having at least 1.0 weight percent (wt%) of the total solution as an oxygenated hydrocarbon. For instance, the solution may include one or more oxygenated hydrocarbons, with the total concentration of the oxygenated hydrocarbons in the solution being at least about 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% or greater by weight, including any percentages between, and depending on the oxygenated hydrocarbons used. In one embodiment, the feedstock solution includes at least about 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, or 60% of a sugar, such as glucose, fructose, sucrose or xylose, or a sugar alcohol, such as sorbitol, mannitol, glycerol or xylitol, by weight. Water-to-carbon ratios and percentages outside of the above stated ranges are also included. Preferably the balance of the feedstock solution is water. In some embodiments, the feedstock solution consists essentially of water, one or more oxygenated hydrocarbons and, optionally, one or more feedstock modifiers described herein, such as alkali or hydroxides of

alkali or alkali earth salts or acids. The feedstock solution may also include recycled oxygenated hydrocarbons recycled from the reactor system. The feedstock solution may also contain negligible amounts of hydrogen, preferably less than about 1.5 mole of hydrogen per mole of feedstock. In the preferred embodiments, hydrogen is not added to the feedstock solution.

[00226] The feedstock solution is reacted with hydrogen in the presence of the deoxygenation catalyst at deoxygenation temperature and pressure conditions, and weight hourly space velocity, effective to produce the desired oxygenates. The specific oxygenates produced will depend on various factors, including the feedstock solution, reaction temperature, reaction pressure, water concentration, hydrogen concentration, the reactivity of the catalyst, and the flow rate of the feedstock solution as it affects the space velocity (the mass/volume of reactant per unit of catalyst per unit of time), gas hourly space velocity (GHSV), and weight hourly space velocity (WHSV). For example, an increase in flow rate, and thereby a reduction of feedstock exposure to the catalysts over time, will limit the extent of the reactions which may occur, thereby causing increased yield for higher level diols and triols, with a reduction in ketone and alcohol yields.

[00227] The deoxygenation temperature and pressure are preferably selected to maintain at least a portion of the feedstock in the liquid phase at the reactor inlet. It is recognized, however, that temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce the desired products in the vapor-phase. In general, the reaction should be conducted at process conditions wherein the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. For instance, the minimum pressure required to maintain a portion of the feedstock in the liquid phase will likely vary with the reaction temperature. As temperatures increase, higher pressures will generally be required to maintain the feedstock in the liquid phase, if desired. Pressures above that required to maintain the feedstock in the liquid phase (i.e., vapor-phase) are also suitable operating conditions.

[00228] In condensed phase liquid reactions, the pressure within the reactor must be sufficient to maintain the reactants in the condensed liquid phase at the reactor inlet. For liquid phase reactions, the reaction temperature may be from about 80°C to 300°C, and the reaction pressure from about 72 psig to 1300 psig. In one embodiment, the reaction temperature is between about 120°C and 300°C, or between about 200°C and 280°C, or between about 220°C and 260°C, and the reaction pressure is preferably between about 72

44

and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 700 psig, or between about 600 and 650 psig.

[00229] For vapor phase reactions, the reaction should be carried out at a temperature where the vapor pressure of the oxygenated hydrocarbon is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. This temperature will vary depending upon the specific oxygenated hydrocarbon compound used, but is generally in the range of from about 100°C to 600°C for vapor phase reactions. Preferably, the reaction temperature is between about 120°C and about 300°C, or between about 200°C and about 280°C, or between about 220°C and about 260°C.

[00230] In another embodiment, the deoxygenation temperature is between about 100°C and 400°C, or between about 120°C and 300°C, or between about 200°C and 280°C, and the reaction pressure is preferably between about 72 and 1300 psig, or between about 72 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 700 psig.

[00231] A condensed liquid phase method may also be performed using a modifier that increases the activity and/or stability of the catalyst system. It is preferred that the water and the oxygenated hydrocarbon are reacted at a suitable pH of from about 1.0 to about 10.0, including pH values in increments of 0.1 and 0.05 between, and more preferably at a pH of from about 4.0 to about 10.0. Generally, the modifier is added to the feedstock solution in an amount ranging from about 0.1% to about 10% by weight as compared to the total weight of the catalyst system used, although amounts outside this range are included within the present invention.

[00232] In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time of the feedstock solution over the catalyst is appropriate to generate the desired products. For example, the WHSV for the reaction may be at least about 0.1 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour, and more preferably the WHSV is about 0.1 to 40.0 g/g hr, including a WHSV of about 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/g hr.

[00233] The hydrogen used in the deoxygenation reaction is preferably *in-situ* generated H_2, but may also be external or recycled H_2. When present, the amount of external H_2 is preferably provided sparingly. Most preferably, the amount of external H_2 is provided in

amounts that provide less than one hydrogen atom per oxygen atom in all of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock stream prior to contacting the deoxygenation catalyst. For example, the molar ratio between the external H_2 and the total water-soluble oxygenated hydrocarbons in the feedstock solution is preferably selected to provide no more than one hydrogen atom per oxygen atom in the oxygenated hydrocarbon. The molar ratio of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock to the external H_2 introduced to the feedstock is also preferably not more than 1:1, or more preferably up to 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 or greater (including 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 and 19:1). The amount (moles) of external H_2 introduced to the feedstock is between 0 – 100%, 0 – 95%, 0 – 90%, 0 – 85%, 0 – 80%, 0 – 75%, 0 – 70%, 0 – 65%, 0 – 60%, 0 – 55%, 0 – 50%, 0 – 45%, 0 – 40%, 0 – 35%, 0 – 30%, 0 – 25%, 0 – 20%, 0 – 15%, 0 – 10%, 0 – 5%, 0 – 2%, or 0 – 1% of the total number of moles of the oxygenated hydrocarbon(s) in the feedstock, including all intervals between. When the feedstock solution, or any portion thereof, is reacted with APR hydrogen and external H_2, the molar ratio of APR hydrogen to external H_2 is at least 1:20; 1:15, 1:10, 1:5; 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, and ratios between (including 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 and 19:1, and vice-versa). Preferably, the oxygenated hydrocarbon is reacted with H_2 in the presence of an insignificantly effective amount of external H_2.

[00234] The amount of external H_2 (or supplemental H_2) added may be calculated by considering the concentration of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock solution. Preferably, the amount of external H_2 added should provide a molar ratio of oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to moles of hydrogen atoms (i.e., 2 oxygen atoms per molecule of H_2 gas) of less than or equal to 1.0. For example, where the feedstock is an aqueous solution consisting of glycerol (3 oxygen atoms), the amount of supplemental H_2 added to the feedstock is preferably not more than about 1.5 moles of H_2 per mole of glycerol ($C_3H_8O_3$), and preferably not more than about 1.25, 1.0, 0.75, 0.50 or 0.25. In general, the amount of supplemental H_2 added is less than 0.75-times, and more preferably not more than 0.67, 0.50, 0.33, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01–times the amount of total H_2 (APR H_2 and external H_2) that would provide a 1:1 atomic ratio of oxygen to hydrogen atoms.

[00235] The amount of APR H_2 within a reactor may be identified or detected by any suitable method. APR H_2 may be determined based on the composition of the product stream as a function of the composition of the feedstock stream, the catalyst composition(s) and the reaction conditions, independent of the actual reaction mechanism occurring within the

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

In-situ Hydrogen Production.

[00236] One advantage of the present invention is that it allows for the production and use of *in-situ* generated H_2. The APR H_2 is produced from the feedstock under aqueous phase reforming conditions using an aqueous phase reforming catalyst (APR catalyst). The APR catalyst is preferably a heterogeneous catalyst capable of catalyzing the reaction of water and oxygenated hydrocarbons to form H_2 under the conditions described below. In one embodiment, the APR catalyst includes a support and at least one Group VIIIB metal, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, alloys and combinations thereof. The APR catalyst may also include at least one additional material from Group VIIIB, Group VIIB, Group VIB, Group VB, Group IVB, Group IIB, Group IB, Group IVA or Group VA metals, such as Cu, B, Mn, Re, Cr, Mo, Bi, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, alloys and combinations thereof. The preferred Group VIIB metal includes Re, Mn, or combinations thereof. The preferred Group VIB metal includes Cr, Mo, W, or a combination thereof. The preferred Group VIIIB metals include Pt, Rh, Ru, Pd, Ni, or combinations thereof. The supports may include any one of the catalyst supports described below, depending on the desired activity of the catalyst system.

[00237] The APR catalyst may also be atomically identical to the deoxygenation catalyst or the condensation catalyst. For instance, the APR and deoxygenation catalyst may include Pt alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof. The APR catalyst and deoxygenation catalyst may also include Ru alloyed or admixed with Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, alloys and combinations thereof. The APR catalyst may also

47

include Ni alloyed or admixed with Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, alloys and combinations thereof.

[00238] Preferred loading of the primary Group VIIIB metal is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second material is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[00239] A preferred catalyst composition is further achieved by the addition of oxides of Group IIIB, and associated rare earth oxides. In such event, the preferred components would be oxides of either lanthanum or cerium. The preferred atomic ratio of the Group IIIB compounds to the primary Group VIIIB metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[00240] Another preferred catalyst composition is one containing platinum and rhenium. The preferred atomic ratio of Pt to Re is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios there-between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.00-to-1. The preferred loading of the Pt is in the range of 0.25 wt% to 5.0 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% between, such as .35%, .45%, .75%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 3.0%, and 4.0%.

[00241] Preferably, the APR catalyst and the deoxygenation catalyst are of the same atomic formulation. The catalysts may also be of different formulations. In such event, the preferred atomic ratio of the APR catalyst to the deoxygenation catalyst is in the range of 5:1 to 1:5, such as, without limitation, 4.5:1, 4.0:1,3.5:1, 3.0:1, 2.5:1, 2.0:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5, 1:4.0, 1:4.5, and any amounts between.

[00242] Similar to the deoxygenation reactions, the temperature and pressure conditions are preferably selected to maintain at least a portion of the feedstock in the liquid phase at the reactor inlet. The reforming temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce the desired products in the vapor-phase. In general, the APR reaction should be conducted at a temperature where the thermodynamics are favorable. For instance, the minimum pressure required to maintain a portion of the feedstock in the liquid phase will vary with the reaction temperature. As temperatures increase, higher pressures will generally be required to maintain the feedstock in the liquid phase. Any pressure above that required to maintain the feedstock in the liquid phase (i.e., vapor-phase) is also a suitable operating pressure. For vapor phase reactions, the reaction should be conducted at a

reforming temperature where the vapor pressure of the oxygenated hydrocarbon compound is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. The temperature will vary depending upon the specific oxygenated hydrocarbon compound used, but is generally in the range of from about 100°C to 450°C, or from about 100°C to 300°C, for reactions taking place in the vapor phase. For liquid phase reactions, the reaction temperature may be from about 80°C to 400°C, and the reaction pressure from about 72 psig to 1300 psig.

[00243] In one embodiment, , the reaction temperature is between about 100°C and 400°C, or between about 120°C and 300°C, or between about 200°C and 280°C, or between about 150°C and 270°C. The reaction pressure is preferably between about 72 and 1300 psig, or between about 72 and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 700 psig, or between about 600 and 650 psig.

[00244] A condensed liquid phase method may also be performed using a modifier that increases the activity and/or stability of the APR catalyst system. It is preferred that the water and the oxygenated hydrocarbon are reacted at a suitable pH of from about 1.0 to 10.0, or at a pH of from about 4.0 to 10.0, including pH value increments of 0.1 and 0.05 between. Generally, the modifier is added to the feedstock solution in an amount ranging from about 0.1% to about 10% by weight as compared to the total weight of the catalyst system used, although amounts outside this range are included within the present invention.

[00245] Alkali or alkali earth salts may also be added to the feedstock solution to optimize the proportion of hydrogen in the reaction products. Examples of suitable water-soluble salts include one or more selected from the group consisting of an alkali or an alkali earth metal hydroxide, carbonate, nitrate, or chloride salt. For example, adding alkali (basic) salts to provide a pH of about pH 4.0 to about pH 10.0 can improve hydrogen selectivity of reforming reactions.

[00246] The addition of acidic compounds may also provide increased selectivity to the desired reaction products in the hydrogenation reactions described below. It is preferred that the water-soluble acid is selected from the group consisting of nitrate, phosphate, sulfate, chloride salts, and mixtures thereof. If an acidic modifier is used, it is preferred that it be present in an amount sufficient to lower the pH of the aqueous feed stream to a value between about pH 1.0 and about pH 4.0. Lowering the pH of a feed stream in this manner may increase the proportion of oxygenates in the final reaction products.

[00247] In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time of the feedstock solution over the APR catalyst is appropriate to generate an amount of APR hydrogen sufficient to react with a second portion of the feedstock solution over the deoxygenation catalyst to provide the desired oxygenates. For example, the WHSV for the reaction may be at least about 0.1 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst, and preferably between about 1.0 to 40.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst, and more preferably between about 0.5 to 8.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst. In terms of scaled-up production, after start-up, the APR reactor system should be process controlled so that the reactions proceed at steady-state equilibrium.

Condensation Step.

[00248] The oxygenates produced are then converted into C_{4+} compounds by condensation. Without being limited to any specific theories, it is believed that the acid condensation reactions generally consist of a series of steps involving: (a) the dehydration of oxygenates to olefins; (b) oligomerization of the olefins; (c) cracking reactions; (d) cyclization of larger olefins to form aromatics; (e) paraffin isomerization; and (f) hydrogen-transfer reactions to form paraffins. Basic condensation reactions are believed to generally consist of a series of steps involving: (1) aldol condensation to form a β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde; (2) dehydration of the β-hydroxyketone or β-hydroxyaldehyde to form a conjugated enone; (3) hydrogenation of the conjugated enone to form a ketone or aldehyde, which may participate in further condensation reactions or conversion to an alcohol or hydrocarbon; and (4) hydrogenation of carbonyls to alcohols, or vice-versa. Acid-base condensation reactions are believed to generally involve any of the previous acidic and/or basic reactions steps.

[00249] Production of the C_{4+} compounds occurs by condensation of the oxygenates in the presence of a condensation catalyst. The condensation catalyst will generally be a catalyst capable of forming longer chain compounds by linking two oxygen containing species through a new carbon-carbon bond, and converting the resulting compound to a hydrocarbon, alcohol or ketone, such as an acid catalyst, basic catalyst or a multi-functional catalyst having both acid and base functionality. The condensation catalyst may include, without limitation, carbides, nitrides, zirconia, alumina, silica, aluminosilicates, phosphates, zeolites, titanium oxides, zinc oxides, vanadium oxides, lanthanum oxides, yttrium oxides, scandium oxides, magnesium oxides, cerium oxides, barium oxides, calcium oxides, hydroxides,

50

heteropolyacids, inorganic acids, acid modified resins, base modified resins, and combinations thereof. The condensation catalyst may include the above alone or in combination with a modifier, such as Ce, La, Y, Sc, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The condensation catalyst may also include a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof, to provide a metal functionality. The condensation catalyst may also be atomically identical to the APR catalyst and/or the deoxygenation catalyst.

[00250] The condensation catalyst may be self-supporting (i.e., the catalyst does not need another material to serve as a support), or may require a separate support suitable for suspending the catalyst in the reactant stream. One particularly beneficial support is silica, especially silica having a high surface area (greater than 100 square meters per gram), obtained by sol-gel synthesis, precipitation or fuming. In other embodiments, particularly when the condensation catalyst is a powder, the catalyst system may include a binder to assist in forming the catalyst into a desirable catalyst shape. Applicable forming processes include extrusion, pelletization, oil dropping, or other known processes. Zinc oxide, alumina, and a peptizing agent may also be mixed together and extruded to produce a formed material. After drying, this material is calcined at a temperature appropriate for formation of the catalytically active phase, which usually requires temperatures in excess of 450°C. Other catalyst supports may include those described in further detail below.

Acid Catalysts.

[00251] The acid condensation reaction is performed using acidic catalysts. The acid catalysts may include, without limitation, aluminosilicates (zeolites), silica-alumina phosphates (SAPO), aluminum phosphates (ALPO), amorphous silica alumina, zirconia, sulfated zirconia, tungstated zirconia, tungsten carbide, molybdenum carbide, titania, acidic alumina, phosphated alumina, phosphated silica, sulfated carbons, phosphated carbons, acidic resins, heteropolyacids, inorganic acids, and combinations thereof. In one embodiment, the catalyst may also include a modifier, such as Ce, Y, Sc, La, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The catalyst may also be modified by the addition of a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof, to provide metal functionality, and/or sulfides and oxide of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and combinations thereof. Gallium has also been found to be particularly useful as a promoter for the present process. The acid catalyst may be homogenous, self-supporting or

adhered to any one of the supports further described below, including supports containing carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, nitride, boron nitride, heteropolyacids, alloys and mixtures thereof.

[00252] Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, and lanthanides may also be exchanged onto zeolites to provide a zeolite catalyst having activity. The term "zeolite" as used herein refers not only to microporous crystalline aluminosilicate but also for microporous crystalline metal-containing aluminosilicate structures, such as galloaluminosilicates and gallosilicates. Metal functionality may be provided by metals such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof.

[00253] Examples of suitable zeolite catalysts include ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 and ZSM-48. Zeolite ZSM-5, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. Nos. 3,702,886; Re. 29,948 (highly siliceous ZSM-5); 4,100,262 and 4,139,600, all incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-11, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No. 3,709,979, which is also incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-12, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No. 3,832,449, incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-23, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No. 4,076,842, incorporated herein by reference. Zeolite ZSM-35, and the conventional preparation thereof, is described in U.S. Pat. No. 4,016,245, incorporated herein by reference. Another preparation of ZSM-35 is described in U.S. Pat. No. 4,107,195, the disclosure of which is incorporated herein by reference. ZSM-48, and the conventional preparation thereof, is taught by U.S. Pat. No. 4,375,573, incorporated herein by reference. Other examples of zeolite catalysts are described in US Patent 5,019,663 and US Patent 7,022,888, also incorporated herein by reference.

[00254] As described in U.S. Patent 7,022,888, the acid catalyst may be a bifunctional pentasil zeolite catalyst including at least one metallic element from the group of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof, or a modifier from the group of Ga, In, Zn, Fe, Mo, Au, Ag, Y, Sc, Ni, P, Ta, lanthanides, and combinations thereof. The zeolite preferably has a strong acidic and dehydrogenation sites, and may be used with reactant streams containing and an oxygenated hydrocarbon at a temperature of below 500°C. The bifunctional pentasil zeolite may have ZSM-5, ZSM-8 or ZSM-11 type crystal structure consisting of a large number of 5-membered oxygen-rings, i.e., pentasil rings. The zeolite with ZSM-5 type structure is a

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

[00255] In one embodiment, the condensation catalyst may be a H-galloaluminosilicate of ZSM-5 type bifunctional pentasil zeolite having framework (tetrahedral) Si/Al and Si/Ga mole ratio of about 10-100 and 15-150, respectively, and non-framework (octahedral) Ga of about 0.5-5.0 wt. %. When these pentasil H-galloaluminosilicate zeolites are used as a condensation catalyst, the density of strong acid sites can be controlled by the framework Al/Si mole ratio: the higher the Al/Si ratio, the higher the density of strong acid sites. The highly dispersed non-framework gallium oxide species can be obtained by the degalliation of the zeolite by its pre-treatment with H_2 and steam. The zeolite containing strong acid sites with high density and also highly dispersed non-framework gallium oxide species in close proximity of the zeolite acid site is preferred. The catalyst may optionally contain any binder such as alumina, silica or clay material. The catalyst can be used in the form of pellets, extrudates and particles of different shapes and sizes.

[00256] The acidic catalysts may include one or more zeolite structures comprising cage-like structures of silica-alumina. Zeolites are crystalline microporous materials with well-defined pore structure. Zeolites contain active sites, usually acid sites, which can be generated in the zeolite framework. The strength and concentration of the active sites can be tailored for particular applications. Examples of suitable zeolites for condensing secondary alcohols and alkanes may comprise aluminosilicates optionally modified with cations, such as Ga, In, Zn, Mo, and mixtures of such cations, as described, for example, in U.S. Patent No. 3,702,886, which is incorporated herein by reference. As recognized in the art, the structure of the particular zeolite or zeolites may be altered to provide different amounts of various hydrocarbon species in the product mixture. Depending on the structure of the zeolite

catalyst, the product mixture may contain various amounts of aromatic and cyclic hydrocarbons.

[00257] Alternatively, solid acid catalysts such as alumina modified with phosphates, chloride, silica, and other acidic oxides could be used in practicing the present invention. Also, either sulfated zirconia or tungstated zirconia may provide the necessary acidity. Re and Pt/Re catalysts are also useful for promoting condensation of oxygenates to C_{5+} hydrocarbons and/or C_{5+} mono-oxygenates. The Re is sufficiently acidic to promote acid-catalyzed condensation. Acidity may also be added to activated carbon by the addition of either sulfates or phosphates.

Base Catalysts.

[00258] The base condensation reaction is performed using a base catalyst. The base catalyst includes at least Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Zn, Ce, La, Y, Sc, Y, Zr, Ti, hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, base-treated aluminosilicate zeolite, a basic resin, basic nitride, alloys or combinations thereof. The base catalyst may also include an oxide of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Co, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, Mg, P, Fe, and combinations thereof. In one embodiment, the condensation catalyst further includes a metal, such as Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys and combinations thereof. Preferred Group IA materials include Li, Na, K, Cs and Rb. Preferred Group IIA materials include Mg, Ca, Sr and Ba. Preferred Group IIB materials include Zn and Cd. Preferred Group IIIB materials include Y and La. Basic resins include resins that exhibit basic functionality, such as Amberlyst. The base catalyst may be self-supporting or adhered to any one of the supports further described below, including supports containing carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, nitride, boron nitride, heteropolyacids, alloys and mixtures thereof.

[00259] The base catalyst may also include zeolites and other microporous supports that contain Group IA compounds, such as Li, Na, K, Cs and Rb. Preferably, the Group IA material is present in an amount greater than that required to neutralize the acidic nature of the support. These materials may be used in any combination, and also in combination with alumina or silica. A metal function may also be provided by the addition of group VIIIB metals, or Cu, Ga, In, Zn or Sn.

[00260] In one embodiment, the condensation catalyst is derived from the combination of MgO and Al_2O_3 to form a hydrotalcite material. Another preferred material contains ZnO and Al_2O_3 in the form of a zinc aluminate spinel. Yet another preferred material is a

combination of ZnO, Al_2O_3, and CuO. Each of these materials may also contain an additional metal function provided by a Group VIIIB metal, such as Pd or Pt. In one embodiment, the base catalyst is a metal oxide containing Cu, Ni, Zn, V, Zr, or mixtures thereof. In another embodiment, the base catalyst is a zinc aluminate metal containing Pt, Pd Cu, Ni, or mixtures thereof.

[00261] Preferred loading of the primary metal is in the range of 0.10 wt% to 25 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second metal, if any, is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios there between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

Acid-Base Catalysts.

[00262] The acid-base condensation reaction is performed using a multi-functional catalyst having both acid and base functionality. The acid-base catalyst may include hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Si, Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, and combinations thereof. In further embodiments, the acid-base catalyst may also include one or more oxides from the group of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and combinations thereof. The acid-base catalyst may also include a metal functionality provided by Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, alloys or combinations thereof. In one embodiment, the catalyst further includes Zn, Cd or phosphate. In one embodiment, the condensation catalyst is a metal oxide containing Pd, Pt, Cu or Ni, and even more preferably an aluminate or zirconium metal oxide containing Mg and Cu, Pt, Pd or Ni. The acid-base catalyst may also include a hydroxyapatite (HAP) combined with any one or more of the above metals. The acid-base catalyst may be self-supporting or adhered to any one of the supports further described below, including supports containing carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, nitride, boron nitride, heteropolyacids, alloys and mixtures thereof.

[00263] The condensation catalyst may also include zeolites and other microporous supports that contain Group IA compounds, such as Li, NA, K, Cs and Rb. Preferably, the Group IA material is present in an amount less than that required to neutralize the acidic nature of the support. A metal function may also be provided by the addition of group VIIIB metals, or Cu, Ga, In, Zn or Sn.

[00264] In one embodiment, the condensation catalyst is derived from the combination of MgO and Al_2O_3 to form a hydrotalcite material. Another preferred material contains a combination of MgO and ZrO_2, or a combination of ZnO and Al_2O_3. Each of these materials may also contain an additional metal function provided by copper or a Group VIIIB metal, such as Ni, Pd, Pt, or combinations of the foregoing.

[00265] If a Group IIB, VIB, VIIB, VIIIB, IIA or IVA metal is included, the loading of the metal is in the range of 0.10 wt% to 10 wt%, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00% and 7.50%, etc. If a second metal is included, the preferred atomic ratio of the second metal is in the range of 0.25-to-1 to 5-to-1, including ratios there between, such as 0.50, 1.00, 2.50 and 5.00-to-1.

Condensation Reactions.

[00266] The specific C_{4+} compounds produced will depend on various factors, including, without limitation, the type of oxygenates in the reactant stream, condensation temperature, condensation pressure, the reactivity of the catalyst, and the flow rate of the reactant stream as it affects the space velocity, GHSV and WHSV. Preferably, the reactant stream is contacted with the condensation catalyst at a WHSV that is appropriate to produce the desired hydrocarbon products. The WHSV is preferably at least about 0.1 grams of oxygenate in the reactant stream per hour, more preferably the WHSV is between about 0.1 to 40.0 g/g hr, including a WHSV of about 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35 g/g hr, and increments between.

[00267] In general, the condensation reaction should be carried out at a temperature at which the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. For condensed phase liquid reactions, the pressure within the reactor must be sufficient to maintain at least a portion of the reactants in the condensed liquid phase at the reactor inlet. For vapor phase reactions, the reaction should be carried out at a temperature where the vapor pressure of the oxygenates is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. The condensation temperature will vary depending upon the specific oxygenate used, but is generally in the range of from about 80°C to 500°C for reactions taking place in the vapor phase, and more preferably from about 125°C to 450°C. For liquid phase reactions, the condensation temperature may be from about 80°C to 500°C, and the condensation pressure from about 0 psig to 1200 psig. Preferably, the condensation temperature is between about 125°C and 300°C, or between

about 125°C and 250°C, or between about 250°C and 425°C. The reaction pressure is preferably at least about 0.1 atm, or between about 0 and 1200 psig, or between about 0 and 1000 psig, or between about 0 and 700 psig.

[00268] Varying the factors above, as well as others, will generally result in a modification to the specific composition and yields of the C_{4+} compounds. For example, varying the temperature and/or pressure of the reactor system, or the particular catalyst formulations, may result in the production of C_{4+} alcohols and/or ketones instead of C_{4+} hydrocarbons. The C_{4+} hydrocarbon product may also contain a variety of olefins, and alkanes of various sizes (typically branched alkanes). Depending upon the condensation catalyst used, the hydrocarbon product may also include aromatic and cyclic hydrocarbon compounds. The C_{4+} hydrocarbon product may also contain undesirably high levels of olefins, which may lead to coking or deposits in combustion engines, or other undesirable hydrocarbon products. In such event, the hydrocarbon molecules produced may be optionally hydrogenated to reduce the ketones to alcohols and hydrocarbons, while the alcohols and unsaturated hydrocarbon may be reduced to alkanes, thereby forming a more desirable hydrocarbon product having low levels of olefins, aromatics or alcohols.

[00269] The finishing step will generally be a hydrogenation reaction that removes the remaining carbonyl group or hydroxyl group. In such event, any one of the hydrogenation catalysts described above may be used. Such catalysts may include any one or more of the following metals, Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, alloys or combinations thereof, alone or with promoters such as Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Bi, and alloys thereof, may be used in various loadings ranging from about 0.01 to about 20 wt% on a support as described above.

[00270] In general, the finishing step is carried out at finishing temperatures of between about 80°C to 250°C, and finishing pressures in the range of about 100 psig to 2000 psig. The finishing step may be conducted in the vapor phase or liquid phase, and may use *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or combinations thereof, as necessary.

[00271] Other factors, such as the concentration of water or undesired oxygenates, may also effect the composition and yields of the C_{4+} compounds, as well as the activity and stability of the condensation catalyst. In such event, the process may include a dewatering step that removes a portion of the water prior to condensation, or a separation unit for removal of the undesired oxygenates. For instance, a separator unit, such as a phase separator, extractor, purifier or distillation column, may be installed prior to the condensation

step so as to remove a portion of the water from the reactant stream containing the oxygenates. A separation unit may also be installed to remove specific oxygenates to allow for the production of a desired product stream containing hydrocarbons within a particular carbon range, or for use as end products or in other systems or processes.

C_{4+} Compounds.

[00272] The practice of the present invention results in the production of C_{4+} alkanes, C_{4+} alkenes, C_{5+} cycloalkanes, C_{5+} cycloalkenes, aryls, fused aryls, C_{4+} alcohols, C_{4+} ketones, and mixtures thereof. The C_{4+} alkanes and C_{4+} alkenes have from 4 to 30 carbon atoms (C_{4-30} alkanes and C_{4-30} alkenes) and may be branched or straight chained alkanes or alkenes. The C_{4+} alkanes and C_{4+} alkenes may also include fractions of C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24} alkanes and alkenes, respectively, with the C_{4-9} fraction directed to gasoline, the C_{7-14} fraction directed to jet fuels, and the C_{12-24} fraction directed to diesel fuel and other industrial applications. Examples of various C_{4+} alkanes and C_{4+} alkenes include, without limitation, butane, butane, pentane, pentene, 2-methylbutane, hexane, hexane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane, heptane, heptene, octane, octene, 2,2,4,-trimethylpentane, 2,3-dimethyl hexane, 2,3,4-trimethylpentane, 2,3-dimethylpentane, nonane, nonene, decane, decene, undecane, undecene, dodecane, dodecene, tridecane, tridecene, tetradecane, tetradecene, pentadecane, pentadecene, hexadecane, hexadecane, heptyldecane, heptyldecene, octyldecane, octyldecene, nonyldecane, nonyldecene, eicosane, eicosene, uneicosane, uneicosene, doeicosane, doeicosene, trieicosane, trieicosene, tetraeicosane, tetraeicosene, and isomers thereof.

[00273] The C_{5+} cycloalkanes and C_{5+} cycloalkenes have from 5 to 30 carbon atoms and may be unsubstituted, mono-substituted or multi-substituted. In the case of mono-substituted and multi-substituted compounds, the substituted group may include a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{1+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In one embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{1-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In yet another embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{1-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl or a combination thereof. Examples of desirable C_{5+} cycloalkanes and C_{5+} cycloalkenes include, without limitation, cyclopentane, cyclopentene, cyclohexane, cyclohexene, methyl-cyclopentane, methyl-

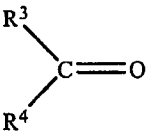
cyclopentene, ethyl-cyclopentane, ethyl-cyclopentene, ethyl-cyclohexane, ethyl-cyclohexene, and isomers thereof.

[00274] Aryls will generally consist of an aromatic hydrocarbon in either an unsubstituted (phenyl), mono-substituted or multi-substituted form. In the case of mono-substituted and multi-substituted compounds, the substituted group may include a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In one embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In yet another embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl or a combination thereof. Examples of various aryls include, without limitation, benzene, toluene, xylene (dimethylbenzene), ethyl benzene, para xylene, meta xylene, ortho xylene, C_9 aromatics.

[00275] Fused aryls will generally consist of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons, in either an unsubstituted, mono-substituted or multi-substituted form. In the case of mono-substituted and multi-substituted compounds, the substituted group may include a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl or a combination thereof. In another embodiment, at least one of the substituted groups include a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl or a combination thereof. Examples of various fused aryls include, without limitation, naphthalene, anthracene, tetrahydronaphthalene, and decahydronaphthalene, indane, indene, and isomers thereof.

[00276] The C_{4+} alcohols may also be cyclic, branched or straight chained, and have from 4 to 30 carbon atoms. In general, the C_{4+} alcohols may be a compound according to the formula R^1-OH, wherein R^1 is a member selected from the group consisting of a branched C_{4+} alkyl, straight chain C_{4+} alkyl, a branched C_{4+} alkylene, a straight chain C_{4+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl and combinations thereof. Examples of desirable C_{4+} alcohols include, without limitation, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptyldecanol, octyldecanol, nonyldecanol, eicosanol, uneicosanol, doeicosanol, trieicosanol, tetraeicosanol, and isomers thereof.

[00277] The C_{4+} ketones may also be cyclic, branched or straight chained, and have from 4 to 30 carbon atoms. In general, the C_{4+} ketone may be a compound according to the formula



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

[00278] The lighter fractions of the above, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. Moderate fractions, such as C_7-C_{14}, may be separated for jet fuel, while heavier fractions, i.e., C_{12}-C_{24}, may be separated for diesel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or cracked to produce additional gasoline and/or diesel fractions. The C_{4+} compounds may also find use as industrial chemicals, whether as an intermediate or an end product. For example, the aryls toluene, xylene, ethyl benzene, para xylene, meta xylene, ortho xylene may find use a chemical intermediates for the product of plastics and other products. Meanwhile, the C_9 aromatics and fused aryls, such as naphthalene, anthracene, tetrahydronaphthalene, and decahydronaphthalene, may find use as solvents in industrial processes.

Catalyst Supports.

[00279] In various embodiments above, the catalyst systems include a support suitable for suspending the catalyst in the feedstock solution. The support should be one that provides a stable platform for the chosen catalyst and the reaction conditions. The support may take any form which is stable at the chosen reaction conditions to function at the desired levels, and specifically stable in aqueous feedstock solutions. Such supports include, without limitation, carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia, nitride, boron nitride,

60

heteropolyacids, hydroxyapatite, zinc oxide, chromia, and mixtures thereof. Nanoporous supports such as zeolites, carbon nanotubes, or carbon fullerene may also be used.

[00280] One particularly preferred catalyst support is carbon, especially carbon supports having relatively high surface areas (greater than 100 square meters per gram). Such carbons include activated carbon (granulated, powdered, or pelletized), activated carbon cloth, felts, or fibers, carbon nanotubes or nanohorns, carbon fullerene, high surface area carbon honeycombs, carbon foams (reticulated carbon foams), and carbon blocks. The carbon may be produced via either chemical or steam activation of peat, wood, lignite, coal, coconut shells, olive pits, and oil based carbon. Another preferred support is granulated activated carbon produced from coconuts. In one embodiment, the APR and deoxygenation catalyst system consists of Pt on carbon, with the Pt being further alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof.

[00281] Another preferred catalyst support is zirconia. The zirconia may be produced via precipitation of zirconium hydroxide from zirconium salts, through sol-gel processing, or any other method. The zirconia is preferably present in a crystalline form achieved through calcination of the precursor material at temperatures exceeding 400°C and may include both tetragonal and monoclinic crystalline phases. A modifying agent may be added to improve the textural or catalytic properties of the zirconia. Such modifying agents include, without limitation, sulfate, tungstenate, phosphate, titania, silica, and oxides of Group IIIB metals, especially Ce, La, or Y. In one embodiment, the APR and deoxygenation catalyst consists of Pt on a primarily tetragonal phase silica modified zirconia, with the Pt being further alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof.

[00282] Yet another preferred catalyst support is titania. The titania may be produced via precipitation from titanium salts, through sol-gel processing, or any other method. The titania is preferably present in a crystalline form and may include both anatase and rutile crystalline phases. A modifying agent may be added to improve the textural or catalytic properties of the titania. Such modifying agents include, without limitation, sulfate, silica, and oxides of Group IIIB metals, especially Ce, La, or Y. In one embodiment, the APR and oxygenate forming catalyst system consists of Ru on a primarily rutile phase titania, with the Ru being further alloyed or admixed with Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Re, Rh, Pt, alloys and combinations thereof.

[00283] Another preferred catalyst support is silica. The silica may be optionally combined with alumina to form a silica-alumina material. In one embodiment, the APR catalyst system is Pt on silica-alumina or silica, with the Pt being further alloyed or admixed with Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys and combinations thereof. In another embodiment, the APR catalyst system is Ni on silica-alumina or silica, with the nickel being further alloyed or admixed with Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, alloys and combinations thereof.

[00284] The support may also be treated or modified to enhance its properties. For example, the support may be treated, as by surface-modification, to modify surface moieties, such as hydrogen and hydroxyl. Surface hydrogen and hydroxyl groups can cause local pH variations that affect catalytic efficiency. The support may also be modified, for example, by treating it with sulfates, phosphates, tungstenates, silanes, lanthanides, alkali compounds or alkali earth compounds. For carbon supports, the carbon may be pretreated with steam, oxygen (from air), inorganic acids or hydrogen peroxide to provide more surface oxygen sites. The preferred pretreatment would be to use either oxygen or hydrogen peroxide. The pretreated carbon may also be modified by the addition of oxides of Group IVB and Group VB. It is preferred to use oxides of Ti, V, Zr and mixtures thereof.

[00285] The catalyst systems, whether alone or mixed together, may be prepared using conventional methods known to those in the art. Such methods include incipient wetting, evaporative impregnation, chemical vapor deposition, wash-coating, magnetron sputtering techniques, and the like. The method chosen to fabricate the catalyst is not particularly critical to the function of the invention, with the proviso that different catalysts will yield different results, depending upon considerations such as overall surface area, porosity, etc.

Supplemental Materials.

[00286] Supplemental materials and compositions ("supplements") may be added to the feedstock solution at various stages of the process in order to enhance the reaction or to drive it to the production of the desired reaction products. Supplements may include, without limitation, acids, salts and additional hydrogen or feedstock. Such supplements may be added directly to the feedstock stream prior to or contiguous with contacting the relevant catalyst, or directly to the reaction bed for the appropriate reactions.

[00287] In one embodiment, the supplement may include an additional feedstock solution for providing additional oxygenated hydrocarbons for oxygenate formation. The feedstock may include any one or more oxygenated hydrocarbons listed above, including any one or

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

[00288] In another embodiment, the supplement may include additional oxygenates for the condensation reaction. The oxygenates may include any one or more oxygenates listed above. For instance, the supplemental material may include a propyl alcohol. In this embodiment, the propyl alcohol may be produced in a parallel system from a glycerol feedstock and then combined with oxygenates produced by the processing of a sorbitol feedstock in order to provide a reactant stream most effective to produce a product containing a combination of C_{6-12} hydrocarbons.

[00289] In yet another embodiment, the supplemental material may include recycled oxygenates and/or oxygenated hydrocarbons not fully reacted during the production process. The oxygenates and oxygenated hydrocarbons may include any one or more of oxygenates and oxygenated hydrocarbons listed above.

[00290] In still yet another embodiment, the supplemental material may include acids and salts added to the process. The addition of acidic compounds may provide increased selectivity to the desired oxygenates and, ultimately, C_{4+} compounds. Water-soluble acids may include, without limitation, nitrate, phosphate, sulfate, chloride salts, and mixtures thereof. If an optional acidic modifier is used, it is preferred that it be present in an amount sufficient to lower the pH of the aqueous feed stream to a value between about pH 1.0 and about pH 4.0. Lowering the pH of a feed stream during oxygenate formation in this manner may increase the proportion of diols, polyols, ketones or alcohols for further condensation.

Reactor System.

[00291] The reactions described herein may be carried out in any reactor of suitable design, including continuous-flow, batch, semi-batch or multi-system reactors, without limitation as to design, size, geometry, flow rates, etc. The reactor system may also use a

63

fluidized catalytic bed system, a swing bed system, fixed bed system, a moving bed system, or a combination of the above. Preferably, the present invention is practiced utilizing a continuous-flow system at steady-state equilibrium.

[00292] In a continuous flow system, the reactor system includes at least a reforming bed adapted to receive an aqueous feedstock solution to produce hydrogen, a deoxygenation bed adapted to produce oxygenates from the hydrogen and a portion of the feedstock solution, and a condensation bed to produce C_{4+} compounds from the oxygenates. The reforming bed is configured to contact the aqueous feedstock solution in a vapor phase or liquid phase with the APR catalyst to provide hydrogen in a reactant stream. The deoxygenation bed is configured to receive the reactant stream for contact with the deoxygenation catalyst and production of the desired oxygenates. The condensation bed is configured to receive the reactant stream for contact with the condensation catalyst and production of the desired C_{4+} compounds. For systems not involving an APR hydrogen production step, the reforming bed may be removed. For systems not involving a hydrogen or oxygenate production step, the reforming and deoxygenation beds may be removed. Because the APR catalyst, deoxygenation catalyst and condensation catalyst may also be atomically identical, the catalysts may exist as the same bed. For systems with a hydrogenation or hydrogenolysis step, an additional reaction bed may be included prior to the deoxygenation and/or reforming bed. For systems with a finishing step, an additional reaction bed for conducting the finishing process may be included after the condensation bed.

[00293] In systems producing both hydrogen and oxygenates, the condensation bed may be positioned within the same reactor vessel along with the reforming bed or in a second reactor vessel in communication with a first reactor vessel having the reforming bed. The condensation bed may be within the same reactor vessel along with the reforming or deoxygenation bed or in a separate reactor vessel in communication with the reactor vessel having the deoxygenation bed. Each reactor vessel preferably includes an outlet adapted to remove the product stream from the reactor vessel. In systems including a hydrogenation step or hydrogenolysis step, the hydrogenation or hydrogenolysis reaction bed may be within the same reactor vessel along with the reforming or deoxygenation bed or in a separate reactor vessel in communication with the reactor vessel having the reforming bed and/or deoxygenation bed. For systems with a finishing step, the finishing reaction bed may be within the same reactor vessel along with the condensation bed or in a separate reactor vessel in communication with the reactor vessel having the condensation bed.

[00294] The reactor system may also include additional outlets to allow for the removal of portions of the reactant stream to further advance or direct the reaction to the desired reaction products, and to allow for the collection and recycling of reaction byproducts for use in other portions of the system. The reactor system may also include additional inlets to allow for the introduction of supplemental materials to further advance or direct the reaction to the desired reaction products, and to allow for the recycling of reaction byproducts for use in the reforming process. For example, the system may be designed such that excess hydrogen is produced over the APR catalyst, with a portion of the excess hydrogen removed and reintroduced downstream in the process to supplement the reaction of the oxygenates over the condensation catalyst or the finishing of the condensation product to arrive at the desired C_{4+} compounds. Alternatively, the system may be designed such that excess hydrogen is produced over the APR catalyst, with a portion of the excess hydrogen removed and used in other upstream processes, such as feedstock pretreatment processes and hydrogenation or hydrogenolysis reactions.

[00295] The reactor system may also include elements which allow for the separation of the reactant stream into different components which may find use in different reaction schemes or to simply promote the desired reactions. For instance, a separator unit, such as a phase separator, extractor, purifier or distillation column, may be installed prior to the condensation step to remove water from the reactant stream for purposes of advancing the condensation reaction to favor the production of hydrocarbons. A separation unit may also be installed to remove specific oxygenates to allow for the production of a desired product stream containing hydrocarbons within a particular carbon range, or for use as end products or in other systems or processes.

[00296] In one embodiment, the reaction system is configured such that the flow direction of the aqueous feedstock solution is established to ensure maximal interaction with the *in-situ* generated H_2. The reactor may be designed so that the reactant stream flows horizontally, vertical or diagonally to the gravitational plane so as to maximize the efficiency of the system. In systems where the reactant stream flows vertically or diagonally to the gravitational plan, the stream may flow either against gravity (up-flow system), with gravity (down-flow system), or a combination of both. In one preferred embodiment, the APR and/or deoxygenation reactor vessel is designed as an up-flow system while the condensation reactor vessel is designed as a down-flow system. In this embodiment, the feedstock solution first contacts a reforming bed containing the APR catalyst to produce *in-situ* generated H_2.

Due to the configuration of the reactor, the APR H_2 is then able to, under certain conditions, percolate through a second reaction bed containing the deoxygenation catalyst at a rate greater than or equal to the feedstock solution to maximize the interaction of the feedstock solution with the H_2 and deoxygenation catalyst. The resulting reactant stream is then feed into the condensation reactor in a down-flow configuration for processing.

[00297] If the APR catalyst and deoxygenation catalyst are within a single chamber, the APR catalyst and deoxygenation catalyst may be placed in a stacked configuration to allow the feedstock solution to first contact the APR catalyst and then the deoxygenation catalyst, or a series of deoxygenation catalysts depending on the desired reaction products. The reaction beds for the APR catalyst and deoxygenation catalyst, or catalysts, may also be placed side-by-side dependent upon the particular flow mechanism employed. In either case, the feedstock solution may be introduced into the reaction vessel through one or more inlets, and then directed across the catalysts for processing. In another embodiment, the feedstock solution is directed across the APR catalyst to produce APR H_2, and then both the APR H_2 and the remaining feedstock solution are directed across the deoxygenation catalyst, or catalysts, to produce the desired oxygenates. In a parallel configuration, the feedstock solution may be separated to direct a first portion of the feedstock solution to the reforming bed where APR H_2 is produced, and a second portion to a deoxygenation bed where the desired oxygenates are produced using the *in situ* generated APR H_2. Alternatively, the reactor may be configured to accommodate the use of two separate feedstock solutions, with the first feedstock solution directed to the APR reactor vessel and the second feedstock solution directed to the deoxygenation reactor vessel. In a sequential configuration, the reactor may be designed so that the feedstock solution flows through the APR reactor vessel and into the deoxygenation reactor vessel. In embodiments employing a combined APR/deoxygenation catalyst, the generation of APR H_2 and oxygenates occurs simultaneously. In either of these systems, because the APR H_2 is produced *in-situ*, the pressure is provided by a pumping mechanism that also drives the feedstock solution through the reactor chambers.

[00298] Figure 6 is a process diagram illustrating one potential reactor system useful in practicing the invention. A feed stream of oxygenated hydrocarbons 1 (with or without water) is mixed with a stream of recycled water and recycled oxygenates at 2 to provide an aqueous feedstock solution 3. The feedstock solution 3 is then hydrogenated in a pretreatment step 4 to provide a feedstock solution 5 that is more readily converted to the

desired oxygenates. The H_2 for the hydrogenation step may derive from an external source 22 or hydrogen recycled from the system as illustrated in steps 13 – 21 below. The feedstock solution 5 is reacted in a reactor vessel 8 that contains an APR catalyst and a deoxygenation catalyst to produce product stream 7 containing water, H_2, carbon dioxide, hydrocarbons and oxygenates. Water in product stream 7 is then removed at 8 to provide a product stream 10 containing oxygenates, hydrogen, carbon dioxide and hydrocarbons. Water from dewatering step 8 is then recycled at 9 and 15 for mixing with the stream of oxygenated hydrocarbons at 2. Product stream 10 is then passed through reactor vessel 11, which includes a condensation catalyst to produce product stream 12 containing C_{4+} compounds, water, H_2 and carbon dioxide. Product stream 12 is then passed through a three-phase separator 13 to separate the non-condensable gases 16 (i.e., hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane, and propane) from the hydrocarbon product stream 14 containing C_{4+} compounds and water 15. Water 15 from the separator can be either recycled or exported from the system. The non-condensable gas stream 16 can be passed through a separation unit 17 to provide a purified H_2 stream 19 and a raffinate stream 18 containing carbon dioxide, methane, ethane, propane, and some hydrogen. The purified H_2 19 may then be either exported from the system at 20 or passed through a recycle compressor 21 to provide recycled hydrogen stream 23.

[00299] In another preferred reactor system, illustrated in Figure 7, a first reactor system is provided for converting the desired feedstock solution to C_{4+} compounds. The feedstock solution is stored in tank 1 and then passed through feed line 2 into charge pump 3. Charge pump 3 increases the pressure of the feedstock solution to the desired reaction pressure, e.g., 600 psi, and then discharges the solution through line 4 into an electric preheater 5 that heats the feed to the desired inlet temperature. The heated solution 6 is then passed into the process side of a reactor having essentially a tube-within-tube configuration (tube 7 within tube 8). Depending on the pressure of the reactor and the temperatures at which the several stages are operated, the reactant stream flowing through the reactor tube 7 will generally be maintained substantially in the liquid phase throughout, but may vaporize due to the heat of the condensation of the distal portion 7b such that most of the product exiting the outlet end of the reactor through line 15 is in vapor form.

[00300] The stages and stage regions of the reactor tube 7 include an APR/deoxygenation catalyst (combined) and a condensation catalyst, each packed in successive catalytic beds (i.e., one on top of another). In this example, reactor tube 7 contains an APR/deoxygenation catalyst in the proximal portion 7a of reactor tube 7 and a condensation catalyst at the distal portion 7b. The catalyst system is supported at the bottom with small mesh stainless steel

spheres setting on a stainless steel frit. Stainless steel spheres are also place on top of the catalyst bed. To facilitate separation of spent catalyst for recycling or regeneration, the catalyst beds are separated by means of a porous material, such as glass wool. The reactor may also be physically separated in separate tubes with conduits connecting the tubes to permit continuous flow. Such an arrangement may permit better thermal management, allowing optimization of temperature according to the requirements of the reactions in the several reactor stages.

[00301] The APR reaction is typically endothermic, while the condensation reaction is typically highly exothermic. Preferably, the reactor system permits the heat generated in the condensation reaction to be used to heat the APR and deoxygenation reactions. An advantage of conducting both of these reactions together is that heat is immediately transferred from the exothermic condensation reaction to the endothermic reforming/deoxygenation reactions.

[00302] The process tube 7 is preferably formed from a heat-conducting material configured to transfer heat from the distal portion 7b to the proximal portion 7a. In addition, the process tube may be heated with hot oil or hot air flowing through an annular space between process tube 7 and outer tube 8. The hot air may be generated by heating ambient air from a blower 10 with an electrical heater 12 and sent to the reactor through line 13. Hot oil may also be used and generated by a heater and pump (not shown) and sent to the reactor through line 13 as well. The flow configuration for this system is such that the hot air (or oil) in tube 8 flows countercurrent to the process fluid in tube 7. Accordingly, the reactor tube 7 is preferably warmer at the bottom than at the top.

[00303] Alternatively, the process tube 7 may be separated into two separate tubes or regions to facilitate the optimization of reaction conditions separately for the APR and deoxygenation reactions, and for the condensation reaction. For example, the separation of spent catalyst for regeneration may be simplified in this manner. In a two-region second stage in a vertical reactor, heat generated by condensation in the lower region may be permitted to move by convection to the upper region for use in the reformation reaction. The second region may also be configured to provide a continuous or step-wise gradient of mixed reformation and condensation catalysts, with more reformation catalyst at the upper end and more condensation catalyst at the lower end.

[00304] The effluent 15 from reactor tube 7 includes gaseous products (such as hydrogen, CO and CO_2) as well as aqueous and organic liquid products. The effluent is cooled to ambient temperature using a water cooled tube in a tube condenser 16. Effluent 17 from the

60

condenser 16 is then directed to a three-phase separator to separate the product phases: the non-condensable gas 18 (upper phase), a lower density organic-liquid phase 19 (middle phase) and a higher-density aqueous-liquid phase 20 (lower phase). The system pressure is maintained by controlling the flow of non-condensable gas through line 21. The liquid level is maintained by controlling the flow of the aqueous-phase components through line 23. The organic-liquid phase is then skimmed off the top of the aqueous phase through line 22.

[00305] The aqueous phase 20 is withdrawn through line 23. If the aqueous phase 20 contains significant levels of residual oxygenates (i.e., products of incomplete reformation), the aqueous phase 20 may be conducted through line 23 back to feed source 6 where it is used for feedstock directed back into the reactor. In this way, the carbon content and energy value of the intermediate processes are recovered.

[00306] The middle phase 19 contains C_{5+} compounds. Typically, this phase contains hydrocarbons and mono-oxygenates ranging primarily from C_4 to C_{30}. Lighter fractions, primarily C_4-C_9, may be separated for gasoline use. The moderate fraction, i.e., C_{12}-C_{24}, may be separated for use as jet fuel. Heavier fractions, i.e., C_{12}-C_{24}, may be separated for diesel use. The heaviest fractions may be used as lubricants or cracked to produce additional gasoline and/or diesel fractions. Each of the above may also be used for industrial chemical applications.

[00307] The vapor phase 18 contains hydrogen and other APR reaction products, such as carbon monoxide, carbon dioxide, methane, ethane, propane, butane, pentane, and/or hexane gas. Part of this gas is purged from the system to prevent the build-up of light hydrocarbons and CO_2 in the system through line 22. The gases may also be used as a fuel source for purposes of providing heat to the reactor system. In terms of scaled-up production, after start-up, the reactor systems could be process controlled, and the reactions would proceed at steady-state equilibrium.

[00308] The following examples are included solely to provide a more complete disclosure of the subject invention. Thus, the following examples serve to illuminate the nature of the invention, but do not limit the scope of the invention disclosed and claimed herein in any fashion.

EXAMPLES

Exemplary Reactor Systems

Example 1

[00309] Figure 8 shows a process diagram illustrating one reactor system useful in practicing the present invention. A feedstock tank 1 acts as a reservoir for holding the feedstock solutions. The feedstock solution is delivered from the feedstock tank 1 to feed pump 3 through feed line 2, where it is then passed through discharge line 4 to preheater 5. The preheater 5 may be a heat exchanger heated by an electrical resistance heater, or any other heat exchanger known in the art. The preheated feed is then passed through line 6 and, in some cases, combined with hydrogen 7 before entering reactor 9 through line 8. One illustration of a potential reactor 9 is set forth in Figure 11 and more fully described in Example 4 below.

[00310] The temperature of the walls of reactor 9 is maintained by block heaters, 10a, 10b, 10c, and 10d, in this case, electrical resistance heaters. Upon exiting the reactor 9, reaction products enter the reactor outlet line 11 and are cooled to near ambient temperature in reactor product cooler 12, resulting in a potential three phase product stream. From reactor product cooler 12, the reaction products proceed through line 13 to pressure regulating valve 14, which is used to control the pressure at the reactor outlet if required.

[00311] After valve 14, the products enter a phase separator 16 through line 15 where it segregates into three separate phases: (1) non-condensable gas components 17 containing predominately hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane, and propane; (2) an organic liquid fraction 18 containing both hydrocarbons and C_{3-30} alcohols, ketones and carboxylic acids; and (3) an aqueous layer 19 containing mostly water and water soluble oxygenated compounds, such as ethanol, isopropanol, acetone, propanol and acetic acid. The non-condensable gas fraction 17 may be routed through the gas product line 20 to pressure reducing valve 21. The pressure of separator 16 is maintained by pressure reducing valve 21. In an alternate mode of operation, the separator 16 may be maintained at a pressure nearly the same as the reactor outlet by opening or eliminating valve 14. In the alternate mode of operation, the reactor outlet pressure is then controlled by action of pressure reducing valve 21. Gas flow rate and composition are measured upon exiting the system through line 22.

[00312] The organic liquid fraction 18 exits the separator through line 23 before entering organic draw-off valve 24. The level of organic phase within the separator is controlled by adjustment of valve 24. The flow rate and composition of the organic fraction

90

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

[00313] The flow rate and composition of the aqueous fraction may be determined after the aqueous fraction exits the system through line 28. In an alternate mode of operation, both the organic liquid fraction 18 and the aqueous liquid fraction 19 exit the system through the bottom draw-off valve 27 of the separator and line 28 before being separated in a decanter for measurement of the individual phase compositions and flow rates.

[00314] In all cases, the alternate modes of operation do not affect the catalytic processes being investigated. The alternate modes of operation may be employed as deemed prudent to achieve optimal control of the process, depending on the relative flow rates of the gaseous phase 17, organic liquid phase 18, and aqueous phase 19.

[00315] Prior to initiating a flow of feed to the reactors, unless otherwise noted, catalysts were reduced in a stream of flowing hydrogen at 400°C, regardless of whether a reduction was completed prior to loading the catalyst into the reactors.

Example 2

[00316] Figure 9 shows a process diagram illustrating another reactor system useful for practicing the present invention. This reactor configuration contains two separate reactors with the capability of operating both reactors in series or operating only the first reactor. In addition, this configuration allows the catalyst in the second reactor to be taken off line and regenerated *in situ*. After regeneration, the second reactor may be returned to service without impacting the first reactor operation.

[00317] The reactor is similar to the reactor of Example 1, except that the reaction products from reactor product cooler 12 could be routed into the second reactor through line 14 or routed to bypass the second reactor by passing into line 44. When utilizing the second reactor, flow would proceed from line 14 to pressure regulating valve 15. Pressure regulating valve 15 may be used to control the pressure at the outlet of the first reactor. From pressure regulating valve 15 the flow proceeds to the second reactor inlet isolation valve 17 and into line 18. From line 18 the flow continues to line 19 and into the second reactor preheater 20. In the illustrated embodiment, preheater 20 is a heat exchanger heated by an electrical resistance heater.

[00318] The preheated feed is then passed through line 19 into the second reactor 22, which is more fully described in Example 4. The temperature of the wall of reactor 22 is

maintained by block heaters, 23a, 23b, 23c, and 23d, in this case, electrical resistance heaters. Upon exiting the reactor, the reaction products enter the second reactor outlet line 24 and are then cooled in second reactor product cooler 25. From second reactor product cooler 26 the process flow may be routed through lines 26 and 27 to second reactor outlet isolation valve 28, into lines 29 followed by 30 and then into the product separator 31.

[00319] When operation of the second reactor is desired, valve 17 and valve 28 are open while the second reactor bypass valve 45 is closed to prevent the flow from bypassing the second reactor. When operation of only the first reactor is desired, or when the second reactor is being regenerated, valve 17 and valve 28 are closed while valve 45 is open. When the second reactor is bypassed, the first reactor product flows directly from line 13 into line 44, through bypass valve 45, into line 46 and on to line 30. In either case, whether the second reactor is in operation or bypassed, the flow would proceed from line 30 into the product separator.

[00320] In phase separator 31, reaction products are separated into a gaseous fraction 32, an organic fraction 33, and an aqueous fraction 34 as described above in Example 1. The gaseous fraction 32 is routed through the gas product line 35 to pressure reducing valve 36. The pressure of separator 31 is maintained by pressure reducing valve 36. When the second reactor 22 is in service, the pressure at the second reactor 22 outlet is controlled by action of pressure reducing valve 36. When the second reactor 22 is bypassed, the pressure at the outlet of the first reactor 9 is controlled by action of pressure reducing valve 36.

[00321] Gas flow rate and composition are measured upon exiting the system through line 37. The organic liquid fraction 33 exits the separator through line 38 before entering organic draw-off valve 39. The level of organic phase within the separator is controlled by adjustment of valve 39. The flow rate and composition of the organic fraction are determined after the organic fraction exits the system through line 40. The aqueous liquid fraction 34 exits the separator through line 41 before entering separator bottoms draw-off valve 42. The level of aqueous phase within the separator is controlled by adjustment of valve 42. The flow rate and composition of the aqueous fraction are determined after the aqueous fraction exits the system through line 43. In an alternate mode of operation, both the organic liquid fraction 33 and the aqueous liquid fraction 34 exit the system through the separator bottoms draw-off valve 42 and line 43 before being separated in a decanter for measurement of the individual phase compositions and flow rates. In all cases, the alternate modes of operation do not affect the catalytic processes being investigated. The alternate modes of operation are

92

employed as deemed prudent to achieve optimal control of the process, depending on the relative flow rates of the gaseous phase 35, organic liquid phase 33, and aqueous phase 34.

Example 3

[00322] Figure 10 shows a process diagram illustrating a dual feed pump reactor system useful for practicing the present invention. A dual feed pump system is used when the desired mix of feed components would not exist in a single liquid phase. For example, when a mix of 50% by weight 2-pentanol and 50% by weight water is the desired feed, two feed pumps are used, one to deliver 2-pentanol and the other to deliver water. A similar system may also be used to mix feedstock derived from two separate sources, such as a virgin feedstock and an oxygenated hydrocarbon feedstock derived from an effluent stream of the reactor system itself.

[00323] First feedstock tank 1 acts as a reservoir for a first feedstock solution, while second feedstock tank 40 acts as a reservoir for a second feedstock solution. A first feed is delivered from first feedstock tank 1 to first feed pump 3 through first feed line 2. The first feed is then passed through the first feed pump discharge line 4 to combined feed line 44. The second feed is delivered from the second feedstock tank 40 to second feed pump 42 through second feed line 41. The second feed is then passed through second feed pump discharge line 43 to combined feed line 44. From combined feed line 44 the combined feed passes into preheater 5. All other elements are as set forth in Example 1, except that the aqueous phase 19 may be recycled to feedstock tank 40 for further processing or used in other processes.

Example 4

[00324] Figure 11 shows a schematic illustration of one type of reactor which may be employed in reactor systems as described in Examples 1, 2 and 3. Reactor tube 1 is composed of 316 stainless steel with either an inside diameter of 8.5 mms or an inside diameter of 21.2 mm, depending on the experiment. Inlet line 2 is provided to allow feedstock or intermediate product, such as oxygenates, to enter the reactor. Outlet line 3 is provided to remove product from the reactor. Inlet frit 4, composed of stainless steel, acts to secure the beds of preheat media and catalyst in place. Preheat media 5, consisting of stainless steel beads, acts as a zone to allow transfer of heat from the reactor walls so that the feed is at the desired temperature upon entering the catalyst 7. A stainless steel screen may be placed between preheat media 5 and catalyst 7 to prevent the materials from mixing. Catalyst 7 may be supported in position by a second stainless steel frit 8.

[00325] A thermowell 9 may be installed in some cases to allow measurement of the temperatures within catalyst 7 and preheating zone 5. Control of temperature at the reactor inlet is accomplished by the use of an external preheater prior to the feed entering the reactor through line 2, and may be further adjusted by control of the heat transfer that occurs in the preheat media. In some cases, the preheat media is not required to achieve the desired temperature profile. Control of the reactor wall temperature is achieved by the use of external heaters in contact with the outer wall of the reactor. Independently controlled heating zones may be used to control the temperature of the reactor wall as desired.

Example 5 - Analysis Techniques

[00326] Product streams from the examples described below were analyzed as follows. The organic liquid phase was collected and analyzed using either gas chromatograph with mass spectrometry detection or flame ionization detection. Component separation was achieved using a column with a bonded 100% dimethyl polysiloxane stationary phase. Relative concentrations of individual components were estimated via peak integration and dividing by the sum of the peak areas for an entire chromatogram. Compounds were identified by comparison to standard retention times and/or comparison of mass spectra to a compiled mass spectral database. Gas phase compositions were determined by gas chromatography with a thermal conductivity detector and flame ionization or mass spectrometry detectors for other gas phase components. The aqueous fraction was analyzed by gas chromatography with and without a derivatization of the organic components of the fraction using a flame ionization detector. Product yields are represented by the feed carbon present in each product fraction. The weight hourly space velocity (WHSV) was defined as the weight of feed introduced into the system per weight of catalyst per hour, and based on the weight of the oxygenated hydrocarbon feed only, excluding water present in the feed.

Production of Oxygenates

Example 6 – Hydrogenation Catalyst

[00327] A hydrogenation catalyst was prepared by adding an aqueous solution of dissolved ruthenium nitrosyl nitrate to a carbon catalyst support (UU Carbon, Calgon, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 120 mesh screen after passing through an 60 mesh screen) to a target loading of 2.5% ruthenium. Water was added in excess of the pore volume and evaporated off under vacuum until the catalyst was free flowing. The catalyst was then dried overnight at 100°C in a vacuum oven.

24

Example 7 – APR/Deoxygenation Catalyst

[00328] A combined APR and deoxygenation catalyst was prepared by dissolving hexachloroplatinic acid and perrhenic acid in water and then adding the mixture to a monoclinic zirconia catalyst support (NorPro Saint-Gobain, Product code SZ31164, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 8 – Conversion of Sucrose to Oxygenates

[00329] The catalyst systems referenced in Examples 6 and 7 were investigated for the conversion of sucrose to an intermediate product containing oxygenates using the reactor system described in Example 1. The study was conducted using a 21.2 mm internal diameter stainless steel tube reactor shown in Example 4, with an analysis completed as described in Example 5.

[00330] 31 grams of hydrogenation catalyst from Example 6 and 76 grams of APR catalyst from Example 7 were loaded into the reactor, with the hydrogenation catalyst on top of the APR catalyst, separated by a stainless steel screen. External hydrogen was combined with the feed prior to the feed entering the reactor. Heaters external to the reactor, shown in Figure 8 as 10a, 10b, 10c, 10d, were maintained at the following reactor wall temperatures; 10a - 125°C, 10b - 200°C, 10c - 265°C, 10d - 265°C, resulting in reactor bed temperatures of approximately ~110-150°C for hydrogenation, and 150-265°C for the APR/Deoxygenation catalyst. The ranges indicate the approximate reactor wall temperatures at the inlet and outlet of each catalyst bed, respectively. Results from the experiment across 39 hours of operation are shown in Table 1. The WHSV is based on the weight of the APR/Deoxygenation catalyst. Total mono-oxygenates includes alcohols, ketones, tetrahydrofurans and cyclic mono-oxygenates. Cyclic mono-oxygenates includes compounds in which the ring does not include oxygen, such as cyclopentanone and cyclohexanone. The fraction of feed carbon contained within unknown components in the aqueous phase was determined as the difference of carbon accounted for by known, measured components and the total organic carbon.

Table 1.
Conversion of Sucrose to Oxygenates Across a Hydrogenation and APR catalyst

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

Example 9 – APR/Deoxygenation Catalyst

[00331] A catalyst was prepared as described in Example 7, except that the catalyst support was a tetragonal zirconia (NorPro Saint-Gobain, Product code SZ61152) with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen.

Example 10 – APR/Deoxygenation Catalyst

[00332] Hexachloroplatinic acid and perrhenic acid dissolved in water were added to a monoclinic zirconia catalyst support (NorPro Saint-Gobain, Product code SZ61164, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.9% and a rhenium loading of 1.8% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 11 – APR/Deoxygenation Catalyst

[00333] A catalyst was prepared as described in Example 7 except that the support was a hydrogen peroxide functionalized activated carbon. The support was first prepared by adding activated carbon (Calgon UU 60x120 mesh carbon) slowly to a 30% hydrogen peroxide solution, with the mixture then left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with deionized water, and then dried under vacuum at 100°C. A solution of hexachloroplatinic acid and perrhenic acid in water was then added to the support using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven at 100°C.

Example 12 – Conversion of Sorbitol and Glycerol

[00334] The catalyst systems referenced in Example 9, Example 10, and Example 11, were investigated for the conversion of sorbitol or glycerol to an intermediate product containing oxygenates using the reactor configuration described in Example 1, with an analysis completed as described in Example 5. The study was conducted using the 8.5 mm internal diameter stainless steel tube reactor shown in Example 4. In all cases, the reactor pressure was maintained at 625 psig. Reactor inlet and outlet temperatures, shown in Table 2 were controlled using heaters external to the reactor as shown in Figure 8 as 10a, 10b, 10c, 10d. Results of these experiments are shown in Table 2.

[00335] Table 2 shows the impact of catalyst composition, feedstock composition, and operating conditions on the conversion performance. Figure 12 shows the carbon number distribution of the mono-oxygenates produced in Experiment D and Experiment E. The primary difference between these two experiments was the reaction temperature. For Experiment D, mono-oxygenates containing three or fewer carbon atoms predominated while for Experiment E, a significant fraction of the mono-oxygenates contained four or more carbon atoms, indicating that condensation reactions were occurring within the same reaction zone as the hydrogen generation and deoxygenation reactions. The WHSV is based on the weight of the APR/Deoxygenation catalyst. The net hydrogen produced is the hydrogen present at the reactor outlet as H_2, which does not include hydrogen produced and consumed *in situ*. Total mono-oxygenates include alcohols, ketones, tetrahydrofurans and cyclic mono-oxygenates. Cyclic mono-oxygenates include compounds in which the ring does not include oxygen, such as cyclopentanone and cyclohexanone. The fraction of feed carbon contained within unknown components in the aqueous phase was determined as the difference of carbon accounted for by known, measured components and the total organic carbon.

Table 2.
Conversion of Polyols to Oxygenates Across a APR/Deoxygenation Catalyst

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

Condensation of Oxygenates Using Basic Catalysts

Example 13

[00336] A zinc aluminate catalyst support was prepared by mixing zinc oxide powder and alumina powder (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) to a target ratio of 1.0 moles of ZnO to 1 mole of Al_2O_3. Dilute nitric acid was then added at a level of 1 wt% HNO_3 to alumina. The dough consistency of the mixture was adjusted with water addition to form a workable dough, which was then extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C, then further dried at 200°C for one hour under flowing air, and then subsequently calcined at 750°C for 4 hours under flowing air. The resulting material was then ground and sieved. Material that was maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen was recovered.

Example 14

[00337] Hexachloroplatinic acid was added to the calcined material of Example 13 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target platinum loading of 1.0 wt%. The catalyst was dried overnight under vacuum at 100°C and calcined at 400°C under flowing air.

Example 15

[00338] Palladium nitrate was added to the calcined material of Example 13 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target palladium loading of 0.5 wt%. The catalyst was dried overnight under vacuum at 100°C and calcined at 400°C under flowing air.

Example 16

[00339] A copper zinc aluminate catalyst was prepared by mixing zinc oxide, copper (I) oxide, and alumina powder (Dispal 18N4-80) at a target ratio of 0.11 moles of CuO and 0.9 moles of ZnO to one mole of Al_2O_3. Dilute nitric acid was then added at a level of 1 wt% HNO_3 to alumina. The dough consistency of the mixture was adjusted with water addition to form a workable dough, which was then extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C, then further dried at 200°C for one hour under flowing air, and then subsequently calcined at 750°C for 4 hours under flowing air. The resulting material was then ground and sieved. Material that was maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen was recovered.

Example 17

[00340] A cesium modified silica-alumina catalyst was prepared by adding cesium carbonate dissolved in water to Siralox silica-alumina catalyst support (Sasol North America, Houston, Texas). The target loading of cesium was 25 wt% based on final catalyst weight. This material was dried for 24 hours under vacuum at 100°C and calcined at 500°C for 6 hours under flowing air. After calcining, platinum was added using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final platinum loading of 1 wt%. After impregnation, the catalyst was dried and then calcined at 500°C for 6 hours under flowing air.

Example 18

[00341] A cerium modified silica was prepared by adding cerium nitrate solution to a silica gel (Davisil grade 636, WR Grace Company) to a final loading of 25 wt% CeO_2. The resulting material was then dried at 120°C for six hours and further calcined at 550°C for six hours under flowing air. Palladium nitrate was added to the calcined material using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target palladium loading of 0.5 wt%. This material was then dried at 120°C for six hours and further calcined at 550°C for six hours under flowing air.

Example 19

[00342] The catalyst systems referenced in Examples 14-18 were investigated for the vapor-phase condensation of various oxygenates. The studies were conducted using 8.5 mm and 21.2 mm internal diameter size stainless steel tube reactors as described in Example 4 and in the reactor systems illustrated by Figures 8 and 10. Between 15 and 18 milliliters of catalyst was loaded into the smaller reactor, with between 50 and 70 milliliters of catalyst loaded into the larger reactor. In all cases the catalyst was reduced at 400°C under flowing hydrogen prior to use.

[00343] The organic liquid phase was collected and analyzed as described in Example 5. Table 3 shows organic product yields and composition as a function of operating conditions, feedstock composition, and the added metal component for the catalysts described in Examples 14 – 18 above. Greater than 100% reported organic phase yields stem from experimental uncertainty in the measurement of process stream flow rates or composition. Non-condensed components are those components that do not require the formation of new carbon-carbon bonds to be produced from the given feed. For simplicity, all compounds containing five or fewer carbon atoms are considered to be non-condensed components.

80

Total condensation products are those compounds containing six or more carbon atoms, which require the formation of new carbon-carbon bonds to be formed from the given feedstocks.

[00344] Experiments F and G demonstrate that product selectivity can be affected by the choice of hydrogenation function, e.g. Pt or Pd. Paraffins were produced to a larger extent over the catalyst containing 1% platinum compared to the catalyst containing 0.5% palladium. The later favored the production of mono-oxygenates, primarily ketones. Experiments H and I further reinforce this concept. Experiment H shows that condensed mono-oxygenate components can be obtained at high yield with isopropyl alcohol as a feed, accounting for >97% of the organic product and containing >90% of the overall carbon at the reactor outlet. By increasing the reaction temperature and using copper to drive the hydrogenation reactions, the selectivity can be shifted to obtain a significant yield of olefins (Experiment I). Experiments J, K and L show that a number of other heterogeneous catalysts can be used to promote the condensation of oxygenates followed by hydrogenation of the initial condensation products. Experiments K and L show that as the temperature is decreased from 300°C to 250°C, the rate of condensation drops so that the conversion to condensed products drops from 81 wt% to 18 wt% in the resulting organic phase.

Table 3. Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Basic Catalysts

Catalyst		1% Pt / ZnO/Al2O3	0.5% Pd / ZnO/Al2O3	0.5% Pd / ZnO/Al2O3	CuO/ZnO/Al2O3	1% Pt / Cs Impregnated Siralox Silica-Alumina	0.5% Pd / Ce Modified Silica	0.5% Pd / Ce Modified Silica
Experiment		F	G	H	I	J	K	L
Feed		49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol	49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol	100% Isopropyl Alcohol	100% Isopropyl Alcohol	49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol	100% Isopropyl Alcohol	100% Isopropyl Alcohol
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}$ hr)	1	1.5	1.5	2	1.1	1.9	1.9
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	1	1	0	0	1	0	0
Temperature	°C	375	375	300	375	325	300	250
Pressure	Psig	600	600	600	625	600	600	600
Organic Phase Yield	% of feed carbon	75	99	95	55	107	74	98
Organic Phase Composition Breakdown								
C5- Hydrocarbons	wt%	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
C5- Oxygenates	wt%	6.2	20.9	1.9	14.6	75.8	18.5	81.8
Total Non-Condensed Components	wt%	15.8	28.2	1.9	16.9	77.4	18.5	81.8
C6+ Paraffins	wt%	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
C6+ Olefins	wt%	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
Other C6+ Hydrocarbons	wt%	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
C6+ Mono-oxygenates	wt%	30.2	51.8	97.3	64.5	22.6	61.0	18.0
Total Cond. Products	wt%	84.2	70.7	97.6	82.5	22.6	81.1	18.2

Condensation of Oxygenates Using Acid-Base Catalysts

Example 20

[00345] A hydrotalcite catalyst was prepared from a commercially available hydrotalcite support (ESM-350, ASM Catalysts, Baton Rouge, LA) by grinding the material and passing through graduated screens to achieve particles sizes larger than 60 mesh and less than 18 mesh. The material was then calcined in a quartz tube reactor at 450°C for 6 hours under flowing nitrogen.

Example 21

[00346] Platinum was added to the hydrotalcite catalyst of Example 20 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final target platinum loading of 1 wt%. The platinum containing precursor was hexachloroplatinic acid, H_2PtCl_6. The impregnated material was dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 400°C for 2 hours under flowing air.

Example 22

[00347] Platinum and tin were added to the hydrotalcite catalyst of Example 20 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final target loading of 1 wt% Pt and 0.2 wt% Sn. The platinum containing precursor was hexachloroplatinic acid, H_2PtCl_6 while tin was derived from tin chloride, $SnCl_2*2H_2O$. The impregnated material was dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 450°C for 8 hours under flowing nitrogen.

Example 23

[00348] A 5% magnesium oxide catalyst supported on granular zirconia was prepared using an incipient wetness impregnation technique to achieve a final target loading of 5 wt% Mg. Magnesium was added as magnesium nitrate and dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 450°C for 8 hours under flowing air. An aqueous palladium nitrate solution was added to the calcined material to achieve a target palladium loading of 0.5 wt% using an incipient wetness impregnation technique. The catalyst was dried a second time and calcined at 400°C for six hours under flowing air.

Example 24

[00349] A zinc aluminate catalyst support was prepared by mixing zinc oxide powder and alumina powder (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) to a target ratio of 0.85 moles of ZnO to 1 mole of Al_2O_3. Dilute nitric acid was added at a level of 1 wt%

HNO_3 to total solids. The dough consistency was adjusted with water addition to form a workable dough suitable for extrusion and the mixture was extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 750°C for 8 hours under flowing air. The material was then sized to 18 by 60 mesh. An aqueous palladium nitrate solution was added to the calcined material to achieve a target palladium loading of 0.5 wt% using an incipient wetness impregnation technique. This catalyst was then dried a second time and calcined at 400°C for six hours under flowing air.

Example 25

[00350] The catalyst systems referenced in Examples 21-24 were used to conduct vapor-phase condensation reactions with various oxygenates. The studies were conducted using 8.5 mm and 21.2 mm internal diameter size stainless steel tube reactors as described in Example 4 and reactor systems as illustrated in Examples 1 and 3. Between 15 and 18 milliliters of catalyst was loaded into the smaller reactor, with between 50 and 70 milliliters of catalyst loaded into the larger reactor. In all cases the catalyst was reduced at 400°C under flowing hydrogen prior to use.

[00351] The organic liquid phase was collected and analyzed as described in Example 5. Table 4 shows the organic product yields and composition as a function of operating conditions, feedstock composition, and the added metal component for the hydrotalcite catalysts described in Examples 21 and 22 above. The data from the experiments show that a primarily hydrocarbon product can be formed from acetone and isopropyl alcohol in the absence of an added metal hydrogenation component. In Experiment M, the organic phase product contained primarily nine carbon methyl substituted cyclohexenes, categorized as other C_6+ hydrocarbons in Table 4. The addition of platinum (Experiment N) to this catalyst favored the formation of condensed mono-oxygenate products, mainly ketones and alcohols, and the formation of some paraffins as a result of deoxygenation of the ketones and alcohols. The selectivity was further shifted in favor of condensed mono-oxygenates by attenuating the platinum with tin and operating at a higher pressure (Experiment O). Experiments P, Q, R and S illustrate the impact of reaction temperature for the condensation of a mixed feed containing pentanol and pentanone. As the reaction temperature was raised from 300°C to 375°C, a gradual change in product composition became apparent, with the selectivity to condensed mono-oxygenates decreasing and the selectivity to condensed paraffins increasing as the temperature was raised.

64

[00352] Table 5 shows the impact of feedstock components and reaction temperature on organic product yields and composition for the catalysts of Examples 23 and 24. Experiments T and U compare the condensation of 2-pentanone and 2-methylterahydrofuran. Overall, the condensation of 2-pentanone is faster than 2-methyltetrahydrofuran. Nonetheless, around 30% of the tetrahydrofuran was converted to condensation products under these conditions. Experiments 10 and 11 show the impact of reaction temperature when using a pure isopropyl alcohol feed. At 300°C (Experiment V), mono-oxygenated condensation products predominate, while at 400°C (Experiment W) a significant portion of the products consisted of hydrocarbons. Compared to other experiments listed in Tables 4and 5, Experiment W is notable in that the organic product contained a higher level of olefins. The addition of valeric acid to the feed (Experiment X) suppressed overall condensation rates and shifted the selectivity away from paraffins and towards other hydrocarbons, primarily substituted aryl compounds.

[00353] Greater than 100% reported organic phase yields stem from experimental uncertainty in the measurement of process stream flow rates or composition. Non-condensed components are those components that do not require the formation of new carbon-carbon bonds to be produced from the given feed. For simplicity, all compounds containing five or fewer carbon atoms are considered to be non-condensed components. Total condensation products are those compounds containing six or more carbon atoms, which require the formation of new carbon-carbon bonds to be formed from the given feedstocks.

Table 4. Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Hydrotalcite Catalysts

Metal Function		None	1% Pt	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn
Experiment		**M**	**N**	**O**	**P**	**Q**	**R**	**S**
Feed		50% Isopropyl Alcohol, 50% Acetone	50% Isopropyl Alcohol, 50% Acetone	50% Isopropyl Alcohol, 50% Acetone	49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol	49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol	49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol	49.5% 2-Pentanone, 50.5% 2-Pentanol
WHSV	$wt_{feed}/wt_{catalyst}$ hr	1.0	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	0.5	0	0	1	1	1	1
Temperature	°C	350	350	350	300	325	350	375
Pressure	Psig	100	100	600	600	600	600	600
Organic Phase Yield	% of feed carbon	61	95	91	108	104	108	85
Organic Phase Composition Breakdown								
C5- Hydrocarbons	wt%	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4	20.0
C5- Oxygenates	wt%	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7	8.8
Total Non-Condensed Components	wt%	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1	28.8
C6+ Paraffins	wt%	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6	53.0
C6+ Olefins	wt%	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Other C6+ Hydrocarbons	wt%	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6+ Mono-oxygenates	wt%	5.7	54.3	80.4	51.4	60.1	47.8	18.2
Total Condensation Products	wt%	83.5	68.6	89.0	53.6	71.6	76.5	71.2

Table 5. Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Magnesium Impregnated Zirconia and Zinc Aluminate Catalysts

Catalyst		0.5% Pd / 5% Mg Zirconia	0.5% Pd / 5% Mg Zirconia	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	0.5% Pd / Zinc Aluminate (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)
Experiment		**T**	**U**	**V**	**W**	**X**
Feed		100% 2-pentanone	100% 2-methyltetrahydrofuran	100% Isopropyl alcohol	100% Isopropyl alcohol	90% Isopropyl alcohol, 10% Valeric Acid
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}\ hr)$	2	2	1	1	1
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	1	1	0	0	0
Temperature	°C	400	400	300	400	400
Pressure	psig	600	625	600	600	600
Organic Phase Yield	% of feed carbon	85	76	104	58	53
Organic Phase Composition Breakdown						
C5- Hydrocarbons	wt%	7.4	4.0	0.4	2.8	2.0
C5- Oxygenates	wt%	21.4	66.5	5.2	6.9	17.3
Total Non-Condensed Components	wt%	28.8	70.6	5.6	9.7	19.3
C6+ Paraffins	wt%	22.1	10.9	3.4	17.1	5.6
C6+ Olefins	wt%	0.0	2.8	0.0	23.8	13.6
Other C6+ Hydrocarbons	wt%	1.3	0.3	0.0	8.1	19.8
C6+ Mono-oxygenates	wt%	46.5	14.7	90.8	41.2	38.6
Total Cond. Products	wt%	69.9	28.8	94.2	90.1	77.7

WO 2008/109877 PCT/US2008/056330

Base Condensation of Oxygenates Followed by Deoxygenation

Example 26

[00354] A zinc aluminate catalyst support was prepared similar to that in Example 13 except that the amount of zinc oxide was reduced to target a ratio of 0.85 moles of ZnO to 1 mole of Al_2O_3.

Example 27

[00355] Hexachloroplatinic acid was added to the calcined material of Example 26 using an incipient wetness impregnation technique to achieve a target platinum loading of 1.0 wt%. The catalyst was dried overnight under vacuum at 100°C and calcined at 400°C under flowing air.

Example 28

[00356] The catalyst systems referenced in Examples 27 and 15 were investigated for the vapor-phase condensation of various oxygenates and subsequent conversion to hydrocarbons. The studies were conducted using 21.2 mm internal diameter size stainless steel tube reactors as described in Example 4, and reactor systems as illustrated by Examples 2 and 3. Approximately 100 milliliters of each catalyst was loaded into two separate reactors. The two reactors were arranged so that the effluent of the first reactor flowed into the second reactor. The first reactor contained the catalyst of Example 15 and the second reactor contained the catalyst of Example 27. The catalyst was reduced at 400°C under flowing hydrogen prior to use. In all cases, hydrogen was combined with the feed prior to entering the reactor.

[00357] Products were separated and analyzed as described in Example 5. Table 6 shows organic product yields and composition as a function of operating conditions and feedstock composition obtained from the consecutive reactions. Non-condensed components are those components that do not require the formation of new carbon-carbon bonds to be produced from the given feed. For simplicity, all compounds containing five or fewer carbon atoms are considered to be non-condensed components. Total condensation products are those compounds containing six or more carbon atoms, which require the formation of new carbon-carbon bonds to be formed from the given feedstocks.

[00358] Experiments AA, BB, CC, and DD demonstrate that various oxygenates can be employed in the consecutive condensation and deoxygenation reactions to yield a product

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

Table 6. Vapor Phase Condensation and Deoxygenation of Oxygenates

Experiment		AA	BB	CC	DD	EE
Feed		100% Isopropyl Alcohol	50% Isopropyl Alcohol + 50% 2-Pentanone	100% 2-Pentanone +	50% Acetone + 50% 2-Pentanone	Organic Phase From AA-DD
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}$ hr)	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
Added Hydrogen	mol_{H2}/mol_{feed}	1.5	1.7	2	2	>2
Reactor 1 Temperature	°C	300	300	300	300	325
Reactor 2 Temperature	°C	350	375	375	375	375
Pressure	psig	625	625	625	625	625
Organic Phase Yield	% of feed carbon	81	76	80	93	87
Product Composition Breakdown						
C5- Hydrocarbons	% of feed carbon	8	11	15	33	15
C5- Oxygenates	% of feed carbon	3	2	2	4	0
Total Non-Condensed Components	% of feed carbon	11	13	18	37	15
C6+ Alkanes	% of feed carbon	71	71	65	56	74
C6+ Alkenes	% of feed carbon	0	0	0	0	0
Other C_{6+} Hydrocarbons	% of feed carbon	0	0	0	0	0
C_{6+} Mono-oxygenates	% of feed carbon	6	5	3	2	0
Total Products (Condensation)	% of feed carbon	77	76	68	58	74

Product Fractionation.

Example 29

[00359] The material of Experiment EE of Example 28 was collected and subjected to a distillation step. The distillation was conducted at atmospheric pressure using a simple, single stage laboratory batch distillation apparatus. 2.950 liters of liquid product was added to a heated round bottomed flask which acted at the reboiler at the beginning of the experiment. The overhead product was condensed and segregated into separate samples based on the temperature of the vapor phase in equilibrium with the boiling liquid, with an analysis of the fractions completed as described in Example 5. The carbon number distribution of the product fractions is shown in Table 7. All fractions contained primarily alkanes.

[00360] The fractions recovered with a boiling point less than 150°C contain alkanes mainly in the C_{5-10} range and would be suitable as a gasoline blending component. The higher boiling point range materials could be potentially useful for incorporation into distillate fuels, kerosene and diesel.

Example 30

[00361] The distilled product boiling in the range of 150°C to 250°C was analyzed for suitability as a Jet Fuel by a commercial testing service (Intertek Testing Services, Illinois) according to ASTM testing method D1655. The sample passed all required specifications with the exception of the flash point and density specifications. It is probable that the flash point specification could be met through adoption of improved product distillation, while the low density may be attributed to the high levels of alkanes in the sample.

Table 7. Results from Distillation of the Product of Example 30

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

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

Example 31

[00362] A bimetallic catalyst system containing platinum and rhenium (5 wt% platinum with a molar ratio of Pt:Re of 1:2.5) supported on activated carbon (Calgon UU 60x120 mesh carbon) was prepared using incipient wetness techniques. Activated carbon was added slowly to a 30% hydrogen peroxide solution. After addition of the carbon was completed, the mixture was left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with of deionized water, and then dried under vacuum at 100°C. An aqueous solution, with a volume equal to incipient wetness volume for the carbon to be impregnated, 10.4mL, and containing dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) and perrhemic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) was applied drop wise, while stirring, to hydrogen peroxide functionalized carbon. The wetted carbon was dried at 100°C under vacuum.

Example 32

[00363] 104.4 grams of the 1:2.5 Pt/Re catalyst were loaded into a 63.5 cm long reactor tube as described in Example 4 and Example 1, except that the temperature profile was controlled by heat exchange with a hot air stream provided by a blower and heater as illustrated in Figure 7. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 50 wt% glycerol (Colgate Palmolive USP Grade) containing about 20ppm sulfate in water solution was fed downflow across the reactor after being preheated to 182°C at a weight hourly space velocity of 0.97 grams of glycerol per gram of catalyst per hour. Hot air was fed upflow through the annular space at 409°C. The axial temperature profile within the center of the catalyst bed was measured using a sliding thermocouple as shown in Example 4, and is illustrated in Figure 13. The separator pressure was maintained at 600 psig. The effluent from the reactor was cooled down with a water cooled condenser and separated in a three-phase separator. The gas-phase products were analyzed with a gas chromatograph that allowed the analysis of hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane, propane, butane, pentane, and hexane. An organic phase was collected, weighed, and sent to Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) for gasoline analysis. The aqueous-phase was collected and weighed, and then analyzed using both a GCMS as well as GC-FID. In this system, there was complete conversion of the glycerol. Table 8 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds.

92

Table 8. Yields for the Conversion of Glycerol from Example 32

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

Production of C5+ Compounds from Sugar Alcohols

Example 33

[00364] Experiments were conducted with aqueous solutions of oxygenated hydrocarbons (e.g., 50 wt. % glycerol/water mixture or 50 wt% sorbitol/water mixture) introduced in to the reactor system of Example 1. The feedstock was further modified by the addition of K_2SO_4 at various concentrations (1, 20, or 50 ppm).

Example 34

[00365] A total of 10.61 grams of the 1:2.5 Pt/Re catalyst were loaded into the 8.5 mm stainless steel reactor tube described in Example 4. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 50 wt% glycerol solution containing about 1 ppm sulfate in water solution was fed downflow across the reactor at a WHSV of 1.24 grams of glycerol per gram of catalyst per hour. Subsequent tests were performed with 20 ppm and 50 ppm sulfate added as K_2SO_4. The block heaters were controlled at 260°C and the separator pressure was maintained at 600 psig.

[00366] An organic phase was collected from the separated, weighed, and analyzed with a GC-MS as described in Example 5. Table 9 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds with the different amounts of sulfate added to the system. In this system, there was complete conversion of the glycerol. The table shows that a liquid organic phase was generated with the addition of sulfate greater than 20 ppm.

Table 9. Yields of Hydrogen and Carbon Containing Products from Example 34

K_2SO_4 loading Sulfate	1	20	50
Block 1 Temperature (°C) (Figure 8, 10a)	260	260	260
Block 2 Temperature (°C) (Figure 8, 10b)	260	260	260
Block 3 Temperature (°C) (Figure 8, 10c)	260	260	260
Block 4 Temperature (°C) (Figure 8, 10d)	260	260	260
H_2 produced/mole of glycerol feed	1.67	1.26	0.72
	%Carbon/Carbon in Feed		
CO_2	48.9%	44.4%	27.4%
CH_4	14.5%	12.7%	6.1%
C_2H_6	18.9%	16.0%	6.0%
C_3H_8	9.4%	7.4%	4.8%
C_4H_{10}	0.6%	0.7%	0.2%
C_5H_{12}	1.0%	1.0%	0.3%
C_6H_{14}	1.1%	0.7%	0.1%
C_6^+ Hydrocarbons in Organic Phase	0.0%	0.4%	5.4%
C_2 - C_6 Oxygenates in Organic Phase	0.0%	1.7%	7.9%
C_2 - C_6 Oxygenates in Aqueous Phase	6.9%	13.3%	42.6%

94

Example 35

[00367] A total of 10.61 grams of the 1:2.5 Pt/Re catalyst were loaded into the 8.5 mm stainless steel reactor tube described in Example 4 and the reactor system illustrated in Example 1. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 50 wt% glycerol solution containing either 1 ppm or 20 ppm sulfate in water was fed downflow across the reactor at a WHSV of 1.24 grams of glycerol per gram of catalyst per hour. The block heaters were controlled such that the first 10.1 cm of the reactor was held at 260°C, the second 10.1 cm of the reactor was at approximate 306°C, the next 10.1 cm of the reactor was at approximately 355°C, and the last 10.1 cm of the reactor at 400°C. The separator pressure was maintained at 600 psig.

[00368] The effluent from the reactor was cooled down with a water cooled condenser, separated in a three-phase separator, and then analyzed as described in Example 5. In this system, there was complete conversion of the glycerol. Table 10 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds.

Table 10. Yields of Hydrogen and Carbon Containing Products from Example 35

K_2SO_4 loading Sulfate	1	20
Block 1 Temperature (°C)	260	260
Block 2 Temperature (°C)	307	305
Block 3 Temperature (°C)	354	356
Block 4 Temperature (°C)	400	400
H2 produced/mole of glycerol feed	1.01	0.83
	%Carbon/Carbon in Feed	
CO_2	42.8%	41.7%
CH_4	15.7%	16.1%
C_2H_6	15.8%	11.9%
C_3H_8	19.9%	18.2%
C_4H_{10}	1.8%	3.0%
C_5H_{12}	2.3%	3.4%
C_6H_{14}	1.0%	1.7%
C_6^+ Hydrocarbons in Organic Phase	0.0%	1.1%
C_2 - C_6 Oxygenates in Organic Phase	0.0%	0.7%
C_2 - C_6 Oxygenates in Aqueous Phase	0.2%	0.1%

Example 36

[00369] A bimetallic catalyst system containing platinum and rhenium (5 wt% platinum with a molar ratio of Pt:Re of 1:5) supported on activated carbon (Calgon UU 60x120 mesh carbon) was prepared using an incipient wetness technique. Activated carbon was added slowly to a 30% hydrogen peroxide solution. After addition of the carbon was completed, the mixture was left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with deionized water, and then dried under vacuum at 100°C. An aqueous solution, with a volume equal to the incipient wetness volume for the carbon to be impregnated and containing dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) and perrhemic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) was applied drop wise, while stirring, to hydrogen peroxide functionalized carbon. The wetted carbon was then dried at 100°C under vacuum.

Example 37

[00370] 11.97 grams of the 1:5 Pt/Re catalyst described in Example 36 were loaded into the 8.5 mm diameter stainless steel tube as described in Example 4 and the reactor system illustrated in Example 1. The catalyst was reduced with flowing hydrogen at 350°C for two hours before liquid feed was introduced to the catalyst bed. A 57.2 wt% sorbitol solution containing 0 ppm sulfate in water solution was fed downflow across the reactor at a WHSV of 1.20 grams of sorbitol per gram of catalyst per hour. The block heaters were controlled such that the first 10.1 cm of the reactor was held at 260°C, the second 10.1 cm of the reactor was at 260°C, the next 10.1 cm of the reactor was at 360°C, and the last 10.1 cm of the reactor at 410°C. The separator pressure was maintained at 600 psig. The effluent from the reactor was cooled down with a water cooled condenser and separated in a three-phase separator. The product fractions were analyzed as described in Example 5. In addition, the organic phase was collected, separated, and weighed, with a sample sent to Southwest Research Institute (San Antonia, Texas) for gasoline analysis. In this system, there was complete conversion of the glycerol. Table 11 below shows the yields of hydrogen as well as the yields of carbon containing product compounds.

Table 11. Yields of Hydrogen and Carbon Containing Products from Example 37

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

Conversion of Oxygenates to C5+ Compounds Using Acidic Catalysts

Example 38

[00371] An aqueous 1.0 molar lanthanum nitrate solution was prepared and added to H-mordenite extrudates (BASF 712A-5-2641-1) for a target of 3 weight % La on the catalyst after the subsequent decomposition of the metal precursor. The La solution was mixed briefly with the catalyst and then soaked at 80°C for 6 hours. The excess liquid was then removed and the catalyst rinsed with deionized water. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 55°0C. Following this, the catalyst was ground and sieved to restrict the particles sizes to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen.

97

Example 39

[00372] Deionized water was added to H-mordenite extrudates (BASF 712A-5-2641-1 , with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) until extra water covered the support. An aqueous 0.36 molar nickel nitrate solution was then added to the wet support to target 1 weight % Ni after decomposition of the metal precursor. The catalyst was mixed briefly and left to soak for 48 hours. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 400°C.

Example 40

[00373] An aqueous 1.0 molar europium chloride solution was prepared and added to H-Mordenite (BASF 712A-5-2641-1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) for a target of 3 weight % Eu on the catalyst after the subsequent decomposition of the metal precursors. The Eu solution was mixed briefly with the catalyst and then soaked at 80°C for 6 hours. The excess liquid was then removed and the catalyst rinsed with deionized water. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 550°C. Following this the catalyst was ground and sieved to restrict the particles sizes to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen.

Example 41

[00374] H-Beta zeolite extrudates (1.6mm diameter extrudates) were ground and sieved to restrict the particle sizes to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen. An aqueous gallium nitrate solution was added by incipient wetness to target 1.2 weight % Ga on the catalyst after decomposition of the metal precursor. The catalyst was then dried in a vacuum oven and calcined in air at 400°C.

Example 42

[00375] Phosphoric acid was diluted with deionized water and added by incipient wetness to a Davicat SiO_2/Al_2O_3 support (Grace-Davis, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) to target 5 weight % phosphorous on the catalyst. The catalyst was then dried in a vacuum oven overnight and subsequently calcined in a stream of flowing air at 500°C.

Example 43

[00376] An aqueous nickel nitrate solution was added to an alumina bound ZSM-5 zeolite preparation (SiO_2:Al_2O_3 30:1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a nickel loading of 1.0 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 44

[00377] An aqueous gallium nitrate solution was added to an alumina bound ZSM-5 zeolite preparation (SiO_2:Al_2O_3 80:1, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a gallium loading of 1.2 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 45

[00378] Catalyst systems produced using the methods of Examples 38 to 44 were investigated for the vapor-phase condensation of various oxygenates at a temperature from 325°C to 375°C and a total pressure between 200 psig and 625 psig, and with WHSVs ranging from 1.9 to 42.8. In these investigations, two different size reactors were used; 15 and 18 milliliters of catalyst were loaded into a 8.5 mm internal diameter stainless steel tube reactor or between 50 and 70 milliliters of catalyst were loaded into a 21.2 mm stainless steel tube reactor (Example 4). The reaction process flow was as described in Example 1 or Example 3 depending on the feedstock, with an analysis completed as described in Example 5.

[00379] Operating conditions and results from these experiments are shown in Table 12. Where feed compositions add up to less than 100%, the balance was water. As these results show, a variety of oxygenates, including alcohols and ketones, both 3 carbon and 5 carbon, are substrates which may be converted to C_5+ hydrocarbons across a broad range of conditions. Zeolites are particularly useful in these conversions, as shown by experiments FF, GG, HH, II, JJ, LL, and MM. Experiments FF, GG, HH, II, and JJ show that the main products of alcohol conversion across mordenite and beta zeolites were olefinic condensation products. The phosphorous impregnated silica alumina catalyst, experiment KK, demonstrated a similar product selectivity profile. In contrast, the ZSM-5 based catalysts, Experiments LL and MM, produced significant fractions of aromatic and paraffinic components.

99

Table 12. Vapor Phase Condensation of Oxygenates Over Acid Catalysts

Catalyst		La/mordenite	Ni/mordenite	Eu/mordenite	Eu/mordenite	Ga/Beta	5% Phosphorous/Silica-Alumina	Ni / 30:1 SiO2:Al2O3 ZSM-5	Ga/ 80:1 SiO2:Al2O3 ZSM-5
Experiment		FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
Feed		50% 2-pentanol	50% isopropyl alcohol	59% 2-pentanol	50% isopropyl alcohol	50% isopropyl alcohol	90% isopropyl alcohol	50% isopropyl alcohol	89.6% Acetone
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}$ hr)	1.9	2.1	2.2	1.9	3.1	2.7	42.8	2.1
Reactor Temperature	°C	325	350	325	375	375	375	375	375
Pressure	psig	625	625	600	600	600	600	200	625
Reactor Outlet Yield Distribution									
C_4- Alkanes	wt% of feed carbon	2.9	0.7	3.9	3.6	1.2	1.6	9.6	7.0
C_4- Olefins	wt% of feed carbon	19.5	47.7	11.3	32.9	32.5	73.5	10.8	0.5
Total C_4- Hydrocarbons	wt% of feed carbon	22.3	48.4	15.3	36.5	33.7	75.1	20.5	7.5
C_{5+} Paraffins	wt% of feed carbon	6.6	0.8	16.9	3.1	4.3	1.9	29.6	8.5
C_{5+} Olefins	wt% of feed carbon	56.2	46.9	43.1	56.6	52.0	18.4	21.7	0.1
Naphthenes	wt% of feed carbon	0.0	2.5	1.5	5.6	3.2	3.4	2.7	1.0
Aromatics	wt% of feed carbon	0.0	0.0	1.4	0.0	2.0	0.0	18.0	79.1
Other C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	0.8	0.1	5.7	1.5	0.2	0.0	7.1	0.0
Total C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	63.6	50.3	68.6	66.7	61.8	23.7	79.2	88.6

Production of C5+ Compounds from Oxygenated Hydrocarbons.

Example 46

[00380] A catalyst preparation technique identical to that of Example 44 was followed with the exception that the alumina bound ZSM-5 material had a SiO_2:Al_2O_3 ratio of 30:1.

Example 47

[00381] A catalyst produced using the method of Example 46 was investigated for the vapor-phase condensation of a mixture of oxygenates at 375°C and 200 psig. In this investigation, 11.3 grams of catalyst were loaded into a 8.5 mm internal diameter stainless steel tube reactor as described in Example 4. The reaction process flow was as described in Example 3. The oxygenate mix included, by weight, 25% 2-pentanone, 20% 3-pentanone, 20% 2-pentanol, 10% isopropyl alcohol, 10% valeric acid, 5% 2-methyl tetrahydrofuran. This mixture was added using one pump in the Example 3 reactor system while the second pump added water so that the total combined feed contained 60 weight % water and 40 weight% of mixed oxygenates.

[00382] The process was monitored for a period of 128 hours, with samples periodically removed from the system to analyze the process performance. Each analysis was completed as described in Example 5. Figure 15 shows the fraction of feed carbon that exited the reactor system as C_{5+} compounds as a function of time. Figure 16 shows the fraction of feed carbon that exited the reactor system as an aromatic hydrocarbon as a function of time. Figure 14 shows the fraction of feed carbon that exited the reactor system as oxygenates as a function of time.

[00383] As Figures 14, 15 and 16 show, the catalyst system is able to operate for extended periods of time with an oxygenate mix that contains a mixture of oxygenates, including alcohols, ketones, an acid, and a tetrahydrofuran. Over time the production of C_5+ compounds remains relatively stable, while the amount of aromatic hydrocarbons present in the product drops and the breakthrough of oxygenated compounds increases (Figure 14). It is believed that the catalyst deactivation is primarily due to the accumulation of carbonaceous deposits limiting the accessibility of the reactants to the active sites.

Example 48

[00384] An aqueous solution of hexachloroplatinic acid and perrhenic acid was added to a carbon catalyst support (OLC-AW, Calgon, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 50 mesh screen after passing through an 120 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried

overnight in a vacuum oven and subsequently reduced in a stream of flowing hydrogen at 400°C. After being reduced the catalyst was stored in a nitrogen atmosphere until ready for use.

Example 49

[00385] A catalyst preparation technique identical to that of Example 44 was followed with the exception that the alumina bound ZSM-5 material had a SiO_2:Al_2O_3 ratio of 150:1.

Example 50

[00386] Hexachloroplatinic acid and perrhenic acid dissolved in water were added to a monoclinic zirconia catalyst support (NorPro Saint Gobain, product code SZ31164, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) using an incipient wetness technique to target a platinum loading of 1.8% and a rhenium loading of 6.3% on the catalyst after subsequent decomposition of the metal precursors. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing air at 400°C.

Example 51

[00387] The same procedure used for preparing the catalyst of Example 50 was followed with the exception that the target rhenium loading was 1.8%.

Example 52

[00388] An 80:1 SiO_2:Al_2O_3 ratio ZSM-5 zeolite (Zeolyst International, CBV 8014) was mixed with a 1:1 molar ratio of ZnO and Al_2O_3 powders so that the ZnO and Al_2O_3 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, Houston, Texas) combined comprised 30 weight % of the total solids. Dilute nitric acid was added at a level of 2 weight % HNO_3 to the combined ZnO and Al_2O_3. The dough consistency was adjusted with water addition to form a workable dough suitable for extrusion and the mixture was extruded using a laboratory scale extruder. The extrudates were dried overnight under vacuum at 100°C and subsequently calcined at 600°C under flowing air.

Example 53

[00389] An aqueous solution of gallium nitrate was added to the material of Example 52, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen, using an incipient wetness technique to target a gallium loading of 1.2 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing hydrogen at 400°C.

102

Example 54

[00390] An aqueous solution of nickel nitrate was added to the material of Example 52, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen, using an incipient wetness technique to target a nickel loading of 1.0 weight %. The preparation was dried overnight in a vacuum oven and subsequently calcined in a stream of flowing hydrogen at 400°C.

Example 55

[00391] The catalyst systems referenced in Examples 6, 46, 48, 49, 51, 53, and 54 were investigated for the conversion of glycerol, sorbitol, sucrose, and xylose to hydrocarbons using the reactor configuration described in Example 2. The studies were conducted using two 21.2 mm internal diameter stainless steel tube reactors shown in Example 4, with an analysis completed as described in Example 5. Tungstated zirconia (NorPro-Saint Gobain, product code SZ61143, with particle sizes restricted to those that were maintained on a 60 mesh screen after passing through an 18 mesh screen) was placed on top of the condensation catalyst installed in the second reactor to provide for a zone for vaporization of the first reactor effluent prior to entering the condensation catalyst.

[00392] Table 13 shows the results of these investigations. For Experiment NN (38% Sucrose + 7% Xylose), a stream of hydrogen with a targeted flow rate equal to 3 times the moles of sucrose plus 1.5 times the moles of xylose was combined with the feed prior to entering the reactor. The other experiments were conducted without externally supplied hydrogen. Heaters external to the reactor, shown in Figure 9 as 10a, 10b, 10c, 10d, 23a, 23b, 23c, and 23d, were used to maintain the reactor wall temperatures, as indicated in Table 13. The hydrocarbon products of these studies, disclosed in Table 13, were grouped into a C_{4-} fraction, which are predominately present in the gas phase at ambient temperature and pressure, and a C_{5+} fraction, which are generally suitable for incorporation into liquid fuels. The results show that a variety of sugars and polyhydric alcohols may be readily converted to C_{5+} hydrocarbons by the processes described here. The products contained mainly paraffin and aromatic constituents. The breakdown of paraffins and aromatics within this sample is shown in Figure 17.

Table 13. Conversion of Sugars and Polyhydric Alcohols to C5+ Hydrocarbons

Experiment		NN	OO	PP	QQ
Catalyst Descriptions					
Hydrogenation		Example 6	None	None	None
APR/Deoxygenation		Example 48	Example 51	Example 51	Example 50
Condensation		Example 49	Example 53	Example 46	Example 54
Catalyst Loadings					
Hydrogenation	grams	10	-	-	-
APR/Deoxygenation	grams	40	52	60	60
Tungstated Zirconia	grams	71	60	~60	58
Condensation	grams	62	60	60	60
Heater Block Temperature Ranges, Inlet of Catalyst Bed - Outlet of Catalyst Bed					
Hydrogenation	°C	100-150	-	-	-
APR/Deoxygenation	°C	245-265	250-270	335-365	275-285
Tungstated Zirconia	°C	250-375	370-370	395-375	395-375
Condensation	°C	375-375	385-385	375-375	375-375
Pressures					
First Reactor Outlet	psig	625	625	625	625
2nd Reactor Outlet	psig	625	350	250	350
Feed		38% Sucrose+7% Xylose	50% Glycerol	50% Glycerol	50% Sorbitol
Hydrogen production	mol/mol feed	-2.85	0.73	0.57	0.50
WHSV	$wt_{feed}/(wt_{catalyst}$ hr)	1.6	1.9	2.0	2.0
Reactor Outlet Yield Distribution					
C_{4-} Alkanes	wt% of feed carbon	21.2	26.9	8.1	13.0
C_{4-} Olefins	wt% of feed carbon	1.1	1.4	1.3	5.2
Total C_{4-} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	22.3	28.3	9.4	18.1
C_{5+} Paraffins	wt% of feed carbon	20.0	7.9	9.5	11.3
C_{5+} Olefins	wt% of feed carbon	0.8	1.9	1.2	7.8
Naphthenes	wt% of feed carbon	1.9	1.4	1.6	1.2
Aromatics	wt% of feed carbon	25.0	17.8	48.4	22.3
Other C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	0.0	1.1	0.2	3.4
Total C_{5+} Hydrocarbons	wt% of feed carbon	47.7	30.1	61.0	46.1

Example 56

[00393] The process described in Example 55 and exemplified by Experiment QQ in Table 13 was operated for a period of more than 400 hours. After an initial period of time in operation, the conversion to aromatic components and the yield of hydrocarbons dropped, shown in Figures 18 and 19 as Cycle 1. In Figure 18, the heating value of C_{5+} hydrocarbons present at the outlet of the second reactor, as a percentage of the heating value of the feed, is shown. In Figure 19, the carbon present as aromatic hydrocarbons at the outlet of the second reactor is shown as a percentage of the carbon present in the feed. After approximately 120 hours on stream, the second reactor was bypassed while the first reactor continued operating. An oxidative regeneration of the catalyst in the second reactor was then performed. During the regeneration, a flow of nitrogen and air was initiated so that the target oxygen concentration at the second reactor inlet was 1 mol %. The second reactor block temperatures were then raised to 500°C and the flow of nitrogen and oxygen continued until carbon dioxide was no longer detected at the second reactor outlet. The oxygen concentration was then raised to a target level of 5 mol %. This flow was continued until carbon dioxide was no longer detected at the second reactor outlet. At this time the oxygen flow was discontinued while the nitrogen flow continued. The second reactor block temperatures were then reduced to 400°C while the composition of the gas flowing through the catalyst bed was changed to hydrogen. The second reactor block temperatures were then adjusted to those shown for Experiment QQ in Table 13. The second reactor was then placed back on line, targeting the conditions shown for Experiment QQ in Table 13. The second reactor was then subjected to multiple cycles of operation and regeneration, with the results for the period of time in operation shown in Figures 18 and 19. As these results show, the regeneration of the condensation catalyst resulted in a restoration of activity, consistent with the theory that deposition of carbonaceous materials were the main cause of a drop in catalyst performance over time. Furthermore, the results show that the condensation catalyst may be regenerated multiple times without a significant loss of performance.

CLAIMS

We Claim:

1. A method of making a C_{4+} compound comprising:

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

providing H_2,

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

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

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

2. The method of claim 1, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

3. The method of claim 1, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2 generated by catalytically reacting in a liquid phase and/or vapor phase a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and reforming pressure to produce *in situ* generated H_2.

4. The method of claim 1, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises a member selected from the group consisting of polysaccharides, disaccharides, monosaccharides, cellulose derivatives, lignin derivatives, hemicellulose, sugars, sugar alcohols and a mixture thereof.

5. The method of claim 4, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises a $C_{1-12}O_{1-11}$ hydrocarbon.

106

6. The method of claim 5, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises a $C_{1-6}O_{1-6}$ hydrocarbon.

7. The method of claim 5, wherein the $C_{1-12}O_{1-11}$ hydrocarbon comprises a member selected from the group consisting of sugar alcohol, alditol, cellulosic derivative, lignocellulosic derivative, glucose, fructose, sucrose, maltose, lactose, mannose, xylose, arabitol, erythritol, glycerol, isomalt, lactitol, malitol, mannitol, sorbitol, xylitol, and a mixture thereof.

8. The method of claim 1, wherein the oxygenated hydrocarbon further comprises recycled $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon.

9. The method of claim 1, wherein the oxygenate comprises a member selected from the group consisting of an alcohol, ketone, aldehyde, furan, diol, triol, hydroxy carboxylic acid, carboxylic acid, and a mixture thereof.

10. The method of claim 1, wherein the oxygenate comprises a member selected from the group consisting of methanol, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, pentanol, hexanol, cyclopentanol, cyclohexanol, 2-methylcyclopentanol, hydroxyketones, cyclic ketones, acetone, propanone, butanone, pentanone, hexanone, 2-methyl-cyclopentanone, ethylene glycol, 1,3-propanediol, propylene glycol, butanediol, pentanediol, hexanediol, methylglyoxal, butanedione, pentanedione, diketohexane, hydroxyaldehydes, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, pentanal, hexanal, formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, lactic acid, glycerol, furan, tetrahydrofuran, dihydrofuran, 2-furan methanol, 2-methyl-tetrahydrofuran, 2,5-dimethyl-tetrahydrofuran, 2-ethyl-tetrahydrofuran, 2-methyl furan, 2,5-dimethyl furan, 2-ethyl furan, hydroxylmethylfurfural, 3-hydroxytetrahydrofuran, tetrahydro-3-furanol, 5-hydroxymethyl-2(5H)-furanone, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydro-2-furoic acid, dihydro-5-(hydroxymethyl)-2(3H)-furanone, tetrahydrofurfuryl alcohol, 1-(2-furyl)ethanol, and hydroxymethyltetrahydrofurfural, isomers thereof, and combinations thereof.

11. The method of claim 1, wherein the oxygenate further comprises recycled $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon.

12. The method of claim 1, wherein the C_{4+} alkane comprises a branched or straight chain C_{4-30} alkane.

13. The method of claim 1, wherein the C_{4+} alkane comprises a branched or straight chain alkane selected from the group consisting of C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24}, and a mixture thereof.

14. The method of claim 1, wherein the C_{4+} alkene comprises a branched or straight chain C_{4-30} alkene.

15. The method of claim 1, wherein the C_{4+} alkene comprises a branched or straight chain alkene selected from the group consisting of C_{4-9}, C_{7-14}, C_{12-24} and a mixture thereof.

16. The method of claim 1, wherein the C_{5+} cycloalkane comprises a mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkane, and, wherein at least one substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{1+} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

17. The method of claim 16, wherein the mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkane is substituted with a member selected from the group consisting of a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{1-12} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

18. The method of claim 16, wherein the substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{1-4} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

19. The method of claim 1, wherein the C_{5+} cycloalkene comprises a mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkene, and, wherein at least one substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

20. The method of claim 19, wherein the mono-substituted or multi-substituted C_{5+} cycloalkene is substituted with a member selected from the group consisting of a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

21. The method of claim 19, wherein the substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

22. The method of claim 1, wherein the aryl comprises an unsubstituted aryl.

23. The method of claim 1, wherein the aryl comprises a mono-substituted or multi-substituted aryl, and, wherein at least one substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

24. The method of claim 23, wherein the substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3-12} alkyl, a straight chain C_{1-12} alkyl, a branched C_{3-12} alkylene, a straight chain C_{2-12} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

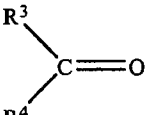
25. The method of claim 23, wherein the substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, a straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

26. The method of claim 1, wherein the fused aryl comprises an unsubstituted fused aryl.

27. The method of claim 1, wherein the fused aryl comprises a mono-substituted or multi-substituted fused aryl, and, wherein at least one substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

28. The method of claim 27, wherein the substituted group is a member selected from the group consisting of a branched C_{3-4} alkyl, a straight chain C_{1-4} alkyl, a branched C_{3-4} alkylene, a straight chain C_{2-4} alkylene, a phenyl, and a combination thereof.

29. The method of claim 1, wherein the C_{4+} alcohol comprises a compound according to the formula R^1-OH, and, wherein R^1 is a member selected from the group consisting of a branched C_{4+} alkyl, straight chain C_{4+} alkyl, a branched C_{4+} alkylene, a straight chain C_{4+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl, and a combination thereof.

30. The method of claim 1, wherein the C_{4+} ketone comprises a compound according to the formula  , wherein R^3 and R^4 are independently a member selected from the group consisting of a branched C_{3+} alkyl, a straight chain C_{1+} alkyl, a branched C_{3+} alkylene, a straight chain C_{2+} alkylene, a substituted C_{5+} cycloalkane, an unsubstituted C_{5+} cycloalkane, a substituted C_{5+} cycloalkene, an unsubstituted C_{5+} cycloalkene, an aryl, a phenyl, and a combination thereof.

31. The method of claim 1, wherein the condensation catalyst comprises a member selected from the group consisting of an acid catalyst, a base catalyst, and an acid-base catalyst.

110

32. The method of claim 31, wherein the condensation catalyst comprises a member selected from the group consisting of carbide, nitride, zirconia, alumina, silica, aluminosilicate, phosphate, zeolite, titanium oxide, zinc oxide, vanadium oxide, cerium oxide, lanthanum oxide, yttrium oxide, scandium oxide, magnesium oxide, barium oxide, calcium oxide, hydroxide, heteropolyacid, inorganic acid, acid modified resin, base modified resin, and a combination thereof.

33. The method of claim 32, wherein the condensation catalyst further comprises a modifier selected from the group consisting of Ce, La, Y, Sc, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, and a combination thereof.

34. The method of claim 32, wherein the condensation catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

35. The method of claim 31, wherein the acid catalyst comprises a member selected from the group consisting of an acidic alumina, aluminum phosphate, silica-alumina phosphate, amorphous silica-alumina, aluminosilicate, zirconia, sulfated zirconia, tungstated zirconia, tungsten carbide, molybdenum carbide, titania, sulfated carbon, phosphated carbon, phosphated silica, phosphated alumina, acidic resin, heteropolyacid, inorganic acid, and a combination thereof.

36. The method of claim 35, wherein the acid catalyst further comprises a modifier selected from the group consisting of Ce, Y, Sc, La, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, B, Bi, and a combination thereof.

37. The method of claim 35, wherein the acid catalyst further comprises an oxide selected from the group consisting of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and a combination thereof.

38. The method of claim 35, wherein the acid catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

39. The method of claim 31, wherein the acid catalyst comprises an aluminosilicate zeolite.

40. The method of claim 39, wherein the acid catalyst further comprises a modifier selected from the group consisting of Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, a lanthanide, and a combination thereof.

41. The method of claim 39, wherein the acid catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

42. The method of claim 31 or 39, wherein the acid catalyst comprises a bifunctional pentasil ring-containing aluminosilicate zeolite.

43. The method of claim 42, wherein the acid catalyst further comprises a modifier selected from the group consisting of Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, a lanthanide, and a combination thereof.

44. The method of claim 42, wherein the acid catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

45. The method of claim 31, wherein the base catalyst comprises a member selected from the group consisting of hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, an alloy thereof, and a combination thereof.

46. The method of claim 45, wherein the base catalyst further comprises an oxide selected from the group consisting of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Mg, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and a combination thereof.

47. The method of claim 45, wherein the base catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

48. The method of claim 45, wherein the base catalyst comprises a metal oxide of a member selected from the group consisting of Cu, Ni, Zn, V, Zr, and a combination thereof.

49. The method of claim 31, wherein the base catalyst comprises zinc aluminate and a metal selected from the group consisting of Pd, Pt, Ni, Cu, and a combination thereof.

50. The method of claim 31, wherein the acid-base catalyst comprises a member selected from the group consisting of hydrotalcite, zinc-aluminate, phosphate, Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Ce, La, Sc, Y, Zr, Ti, Zn, Cr, an alloy thereof, and a combination thereof.

51. The method of claim 50, wherein the acid-base catalyst further comprises an oxide selected from the group consisting of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P, and a combination thereof.

52. The method of claim 50, wherein the acid-base catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

53. The method of claim 31, wherein the acid-base catalyst comprises a binary oxide selected from the group consisting of a MgO and Al_2O_3 combination, a MgO and ZrO_2, combination, and a ZnO and Al_2O_3 combination.

54. The method of claim 53, wherein the acid-base catalyst further comprises a metal selected from the group consisting of Cu, Pt, Pd, Ni, and a combination thereof.

55. The method of claim 1, wherein the deoxygenation catalyst comprises a support and a member selected from the group consisting of Re, Cu, Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, W, Os, Mo, Ag, Au, an alloy thereof, and a combination thereof.

56. The method of claim 55, wherein the deoxygenation catalyst further comprises a member selected from the group consisting of Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, La, Sc, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, and a combination thereof.

57. The method of claim 55, wherein the support comprises a member selected from group consisting of a nitride, carbon, silica, alumina, zirconia, titania, vanadia, ceria, boron nitride, heteropolyacid, kieselguhr, hydroxyapatite, zinc oxide, chromia, a mixture thereof and a combination thereof.

58. The method of claim 55, wherein the support comprises a hydrogen peroxide treated carbon.

59. The method of claim 57, wherein the support is modified by treating the support with a modifier selected from the group consisting of silanes, alkali compounds, alkali earth compounds, and lanthanides.

60. The method of claim 55, wherein the support is selected from the group consisting of carbon nanotubes, carbon fullerenes, zeolites and a combination thereof.

61. The method of claim 1, wherein the deoxygenation catalyst and the condensation catalyst are atomically identical.

62. The method of claim 3, wherein the aqueous phase reforming catalyst comprises a support and a member selected from the group consisting of Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, an alloy thereof, and a combination thereof.

63. The method of claim 62, wherein the aqueous phase reforming catalyst further comprises a member selected from the group consisting of 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, an alloy thereof, and a combination thereof.

64. The method of claim 62, wherein the support comprises any one of the supports of claims 57-60.

65. The method of claim 3, wherein one or more of the aqueous phase reforming catalyst, deoxygenation catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

114

66. The method of claim 3, wherein the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Pt alloyed or admixed with a member selected from the group consisting of Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys thereof, and a combination thereof.

67. The method of claim 3, wherein the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Ru alloyed or admixed with a member selected from the group consisting of Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, alloys thereof, and a combination thereof.

68. The method of claim 3, wherein the aqueous phase reforming catalyst comprises Ni alloyed or admixed with a member selected from the group consisting of Sn, Ge, Bi, B, Cu, Re, Ru, Fe, alloys thereof, and a combination thereof.

69. The method of claim 3, wherein the reforming temperature is in the range of about 100°C to about 450°C, and, wherein the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

70. The method of claim 3, wherein the reforming temperature is in the range of about 100°C to about 300°C, and, wherein the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

71. The method of claim 3, wherein the reforming temperature is in the range of about 80°C to 400°C, and, wherein the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

72. The method of claim 1, wherein the deoxygenation temperature is in the range of about 100°C to 600°C, and, wherein the deoxygenation pressure is at least 0.1 atmosphere.

73. The method of claim 1, wherein the deoxygenation temperature is in the range of about 80°C to about 300°C, and, wherein the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

74. The method of claim 1, wherein the deoxygenation temperature is in the range of about 200°C to about 280°C, and, wherein the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

75. The method of claim 1, wherein the deoxygenation temperature is in the range of about 100°C to 600°C, and, wherein the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

76. The method of claim 1, wherein the deoxygenation temperature is in the range of about 200°C to 280°C, and, wherein the deoxygenation pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

77. The method of claim 3, wherein the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 100°C to 450°C, and, wherein the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 72 psig to 1300 psig.

78. The method of claim 3, wherein the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 120°C to 300°C, and, wherein the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 72 psig to 1200 psig.

79. The method of claim 3, wherein the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 200°C to 280°C, and, wherein the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 200 psig to 725 psig.

80. The method of claim 1, wherein the condensation temperature is in the range of about 80°C to 500°C, and, wherein the condensation pressure is in the range of about 0 psig to 1200 psig.

81. The method of claim 1, wherein the condensation temperature is in the range of about 125°C to 450°C, and, wherein the condensation pressure is at least 0.1 atm.

82. The method of claim 1, wherein the condensation temperature is in the range of about 125°C to 250°C, and, wherein the condensation pressure is in the range of about 0 psig to 700 psig.

116

83. The method of claim 1, wherein the condensation temperature is in the range of about 250°C to 425°C.

84. The method of claim 1, wherein the reaction stream further comprises water, and, wherein the method further comprises dewatering the reaction stream prior to reacting the oxygenate in the presence of the condensation catalyst.

85. The method of claim 1, wherein the step of catalytically reacting the oxygenated hydrocarbon with H_2 in the presence of the deoxygenation catalyst is conducted in the presence of an insignificantly effective amount of external H_2.

86. The method of claim 2, wherein the molar ratio of the total oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to the total hydrogen atoms in the external H_2 is less than 1:1.

87. The method of claim 1, further comprising catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a sugar, sugar alcohol or polyhydric alcohol with H_2 in the presence of a hydrogenolysis catalyst at a hydrogenolysis temperature and hydrogenolysis pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

88. The method of claim 87, wherein the hydrogenolysis temperature is at least 110°C and the hydrogenolysis pressure is in the range of about 10 psig to 2400 psig.

89. The method of claim 88, wherein the hydrogenolysis temperature is in the range of about 110°C to 300°C.

90. The method of claim 87, wherein the hydrogenolysis catalyst comprises a member selected from the group consisting of phosphate, Cr, Mo, W, Re, Mn, Cu, Cd, Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, alloys thereof, and a combination thereof.

91. The method of claim 90, wherein the hydrogenolysis catalyst further comprises a member selected from the group consisting of Au, Ag, Zn, Sn, Bi, B, Cr, Mn, O, alloys thereof, and a combination thereof.

92. The method of claim 90, wherein the hydrogenolysis catalyst further comprises an alkaline earth metal oxide.

93. The method of claim 90, wherein the hydrogenolysis catalyst further comprises a support, and, wherein the support comprises any one of the supports of claims 57-60.

94. The method of claim 87, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

95. The method of claim 1, further comprising catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, or furan with H_2 in the presence of a hydrogenation catalyst at a hydrogenation temperature and hydrogenation pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

96. The method of claim 95, wherein the hydrogenation temperature is in the range of about 80°C to 250°C, and, wherein the hydrogenation pressure is in the range of about 100 psig to 2000 psig.

97. The method of claim 95, wherein the hydrogenation catalyst comprises a support and a member selected from the group consisting of Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, alloys thereof, and a combination thereof.

98. The method of claim 97, wherein the hydrogenation catalyst further comprises a member selected from the group consisting of Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, alloys thereof, and a combination thereof.

99. The method of claim 97, wherein the support comprises any one of the supports of claims 57-60.

100. The method of claim 97, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

101. The method of claim 1, further comprising catalytically reacting the C_{4+} compound in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of a finishing catalyst at a finishing temperature and a finishing pressure, wherein the finishing catalyst comprises a support and a member selected from the group consisting of Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

102. The method of claim 101, wherein the finishing catalyst further comprises a modifier selected from the group consisting of Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi, alloys thereof, and a combination thereof.

103. The method of claim 101, wherein the support comprises any one of the supports of claims 57-60.

104. A method of making a C_{4+} compound comprising:

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

catalytically reacting a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and a reforming pressure to produce *in situ* generated H_2,

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

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

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

105. The method of claim 104, further comprising providing supplemental H_2, and catalytically reacting a portion of the oxygenated hydrocarbon with supplemental H_2 in the presence of the deoxygenation catalyst to produce the oxygenate.

119

106. The method of claim 104, further comprising catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a member selected from the group consisting of sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, furan and a mixture thereof, with H_2 in the presence of a hydrogenation catalyst at a hydrogenation temperature and hydrogenation pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

107. The method of claim 104, further comprising catalytically reacting in the liquid and/or vapor phase a member selected from the group consisting of sugar, sugar alcohol, polyhydric alcohol and a mixture thereof, with H_2 in the presence of a hydrogenolysis catalyst at a hydrogenolysis temperature and hydrogenolysis pressure to produce the oxygenated hydrocarbon.

108. The method of claim 104, wherein the water soluble oxygenated hydrocarbon comprises any of the oxygenated hydrocarbons of claims 4-8.

109. The method of claim 104, wherein the oxygenate comprises any of the oxygenates of claims 9-11.

110. The method of claim 104, wherein the C_{4+} compound comprises any of the C_{4+} compounds of claims 12-30.

111. The method of claim 104, wherein the condensation catalyst comprises any of the condensation catalysts of claims 31-54.

112. The method of claim 104, wherein the deoxygenation catalyst comprises any of the deoxygenation catalysts of claims 55-60.

113. The method of claim 104, wherein the aqueous phase reforming catalyst comprises any of the aqueous phase reforming catalysts of claims 62-64.

114. The method of claim 104, wherein one or more of the deoxygenation catalyst, aqueous phase reforming catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

120

115. The method of claim 104, wherein the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Pt alloyed or admixed with a member selected from the group consisting of Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, alloys thereof, and a combination thereof.

116. The method of claim 104, wherein the aqueous phase reforming catalyst and deoxygenation catalyst comprise Ru alloyed or admixed with a member selected from the group consisting of Ni, Sn, Cu, Fe, Rh, Pt, alloys thereof, and a combination thereof.

117. The method of claim 104, wherein the aqueous phase reforming catalyst comprises Ni alloyed or admixed with a member selected from the group consisting of Cu, Re, Ru, Fe, alloys thereof, and a combination thereof.

118. The method of claim 104, wherein the hydrogenation catalyst comprises any of the hydrogenation catalysts of claims 97-99.

119. The method of claim 107, wherein the hydrogenolysis catalyst comprises any of the hydrogenolysis catalysts of claims 90-93.

120. The method of claim 104, wherein the reforming temperature is in the range of about 100°C to about 450°C, and, wherein the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are gaseous.

121. The method of claim 104, wherein the reforming temperature is in the range of about 80°C to 400°C, and, wherein the reforming pressure is a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbon are liquid.

122. The method of claim 104, wherein the deoxygenation temperature is in the range of about 100°C to 600°C, and, wherein the deoxygenation pressure is at least 0.1 atmosphere.

123. The method of claim 104, wherein the reforming temperature and deoxygenation temperature are in the range of about 100°C to 450°C, and, wherein the reforming pressure and deoxygenation pressure are in the range of about 72 psig to 1300 psig.

121

124. The method of claim 104, wherein the condensation temperature is in the range of about 80°C to 500°C, and, wherein the condensation pressure is at least 0.1 atm.

125. The method of claim 104, wherein the reaction stream further comprises water, and, wherein the method further comprises dewatering the reaction stream prior to reacting the oxygenate in the presence of the condensation catalyst.

126. The method of claim 104, wherein the step of catalytically reacting the oxygenated hydrocarbon with *in situ* generated H_2 in the presence of the deoxygenation catalyst is conducted in the presence of an insignificantly effective amount of external H_2.

127. The method of claim 105, wherein the molar ratio of the total oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to the total hydrogen atoms in the external H_2 is less than 1:1.

128. The method of claim 104, further comprising catalytically reacting the C_{4+} compound in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of a finishing catalyst at a finishing temperature and a finishing pressure, wherein the finishing catalyst comprises a support and a member selected from the group consisting of Cu, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Os, an alloy thereof, and a combination thereof.

129. The method of claim 128, wherein the finishing catalyst further comprises a modifier selected from the group consisting of Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, Cu, Cr, Bi, alloys thereof, and a combination thereof.

130. The method of claim 128, wherein the support comprises any one of the supports of claims 57-60.

131. The method of claims 1 or 104, performed in a reactor system comprising one or more reactor vessels, wherein the reactor system is adapted to be configured as continuous flow, batch, semi-batch, multi-system or a combination thereof.

132. The method of claim 131, wherein the reactor system further comprises one or more of a fluidized catalytic bed, a swing bed, fixed bed, moving bed or a combination thereof, wherein each bed is adapted to be housed within a reactor vessel.

122

133. The method of claim 131, performed in the continuous flow reactor system at steady-state equilibrium.

134. The method of any one of claims 131-133, further comprising:

a reforming bed adapted to contain the aqueous phase reforming catalyst, a deoxygenation bed adapted to contain the deoxygenation catalyst, and, a condensation bed adapted to contain the condensation catalyst.

135. The method of claim 134, wherein the reforming bed and deoxygenation bed are oriented in a stacked, side-by-side or parallel configuration, and, wherein the reforming and deoxygenation beds are housed within a single reactor vessel.

136. The method of claims 134 or 135, wherein the reforming bed is housed within a reforming reactor vessel, and, wherein the deoxygenation bed is housed within a deoxygenation reactor vessel.

137. The method of claim 136, wherein the condensation bed is housed within a condensation reactor vessel.

138. The method of claim 135, wherein the single reactor vessel is further adapted to house the condensation bed.

139. The method of claim 135, wherein the reforming bed, deoxygenation bed, and condensation bed are oriented in a stacked, side-by-side or parallel configuration within the single reactor vessel.

140. The method of claim 133, wherein the continuous flow reactor system is oriented to provide horizontal, vertical or diagonal flow.

141. The method of claim 134, wherein the deoxygenation bed is housed within a deoxygenation reactor vessel providing up-flow, and, wherein the condensation bed is housed within a condensation reactor vessel providing down-flow.

142. The method of claims 1 or 104, wherein each catalytic reaction occurs at steady-state equilibrium.

143. The method of claim 107, wherein the hydrogenolysis temperature is in the range of about 110°C to 300°C.

144. The method of claim 107, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2 or a combination thereof.

145. The method of claim 106, wherein the hydrogenation temperature is in the range of about 80°C to 250°C, and, wherein the hydrogenation pressure is in the range of about 100 psig to 2000 psig.

146. The method of claim 106, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2 or a combination thereof.

124

147. A method of making a C_{4+} compound comprising:

providing an aqueous solution comprising water and a member selected from the group consisting of a sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, furan, and a mixture thereof;

catalytically reacting in a liquid and/or vapor phase the sugar, furfural, carboxylic acid, ketone, furan, or mixture thereof, with H_2 in the presence of a hydrogenation catalyst at a hydrogenation temperature and hydrogenation pressure to produce an oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon,

catalytically reacting a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and a reforming pressure to produce *in situ* generated H_2,

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

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

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

148. The method of claim 147, wherein the H_2 comprises *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, or a combination thereof.

149. The method of claim 147, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises any of the oxygenated hydrocarbons of claims 4-8, the oxygenate comprises any of the oxygenates of claims 9-11, the C_{4+} compound comprises any of the C_{4+} compounds of claims 12-30, the hydrogenation catalyst comprises any of the hydrogenation catalysts of claims 97-99, the aqueous phase reforming catalyst comprises any of the aqueous phase reforming catalysts of claims 62-64, the condensation catalyst comprises any of the condensation catalysts of claims 31-54; and, the deoxygenation catalyst comprises any of the deoxygenation catalysts of claims 55-60.

150. The method of claim 147, wherein one or more of the hydrogenation catalyst, aqueous phase reforming catalyst, deoxygenation catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

151. A method of making a C_{4+} compound comprising:

providing an aqueous solution comprising water and a member selected from the group consisting of a polysaccharide, disaccharide, monosaccharide, polyhydric alcohol, sugar, sugar alcohol, and a mixture thereof;

catalytically reacting in a liquid and/or vapor phase the sugar, sugar alcohol, polysaccharide, disaccharide, monosaccharide, polyhydric alcohol, or mixture thereof, with H_2 in the presence of a hydrogenolysis catalyst at a hydrogenolysis temperature and hydrogenolysis pressure to produce an oxygenated hydrocarbon comprising a $C_{1+}O_{1+}$ hydrocarbon,

catalytically reacting a portion of the water and oxygenated hydrocarbon in the liquid phase and/or vapor phase in the presence of an aqueous phase reforming catalyst at a reforming temperature and a reforming pressure to produce *in situ* generated H_2,

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

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

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

152. The method of claim 151, wherein the H_2 is selected from the group consisting of *in situ* generated H_2, external H_2, recycled H_2, and a combination thereof.

126

153. The method of claim 151, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises any of the oxygenated hydrocarbons of claims 4-8, the oxygenate comprises any of the oxygenates of claims 9-11, the C_{4+} compound comprises any of the C_{4+} compounds of claims 12-30, the hydrogenolysis catalyst comprises any of the hydrogenolysis catalysts of claims 90-93, the aqueous phase reforming catalyst comprises any of the aqueous phase reforming catalysts of claims 62-64, the condensation catalyst comprises any of the condensation catalysts of claims 31-54; and, the deoxygenation catalyst comprises any of the deoxygenation catalysts of claims 55-60.

154. The method of claim 151, wherein one or more of the hydrogenolysis catalyst, aqueous phase reforming catalyst, deoxygenation catalyst, and condensation catalyst are atomically identical.

155. A method of making a C_{4+} compound comprising:

providing an oxygenate comprising a $C_{1+}O_{1-3}$ hydrocarbon in an aqueous liquid phase and/or a vapor phase, and,

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

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

156. The method of claim 155, wherein the oxygenate comprises any of the oxygenates of claims 9-11, the C_{4+} compound comprises any of the C_{4+} compounds of claims 12-30, the condensation catalyst comprises any of the condensation catalysts of claims 31-54; and, the deoxygenation catalyst comprises any of the deoxygenation catalysts of claims 55-60.

157. A composition comprising one or more C_{4+} compounds made by any one of the methods of claims 1-156.

127

158. The composition of claim 157, wherein the composition comprises a member selected from the group of benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, para xylene, meta xylene, ortho xylene, C9 aromatics, isomers thereof and mixtures thereof.

128

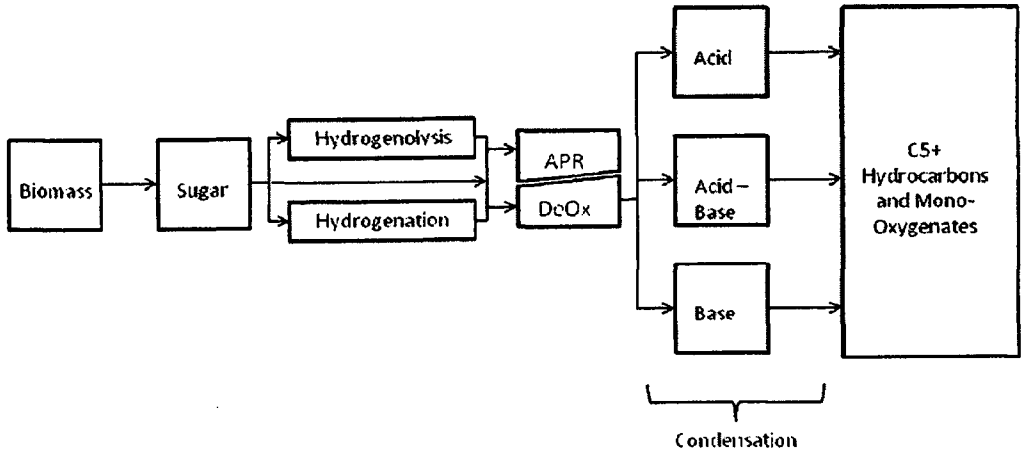

Biomass
Sugar
Hydrogenolysis
Hydrogenation
APR
DeOx
Acid
Acid – Base
Base
C5+ Hydrocarbons and Mono-Oxygenates
Condensation

Fig. 1

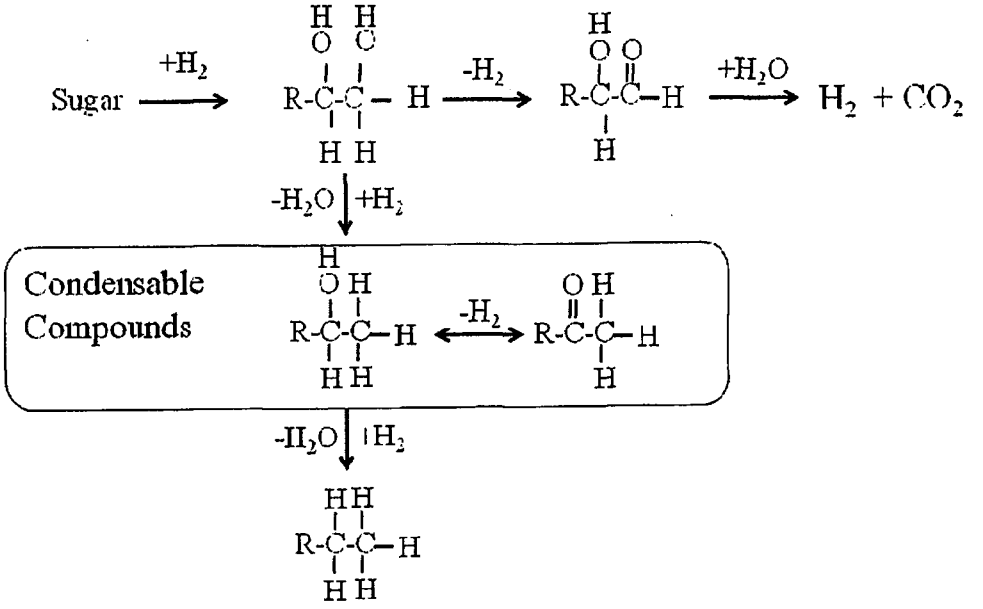


Fig. 2

130

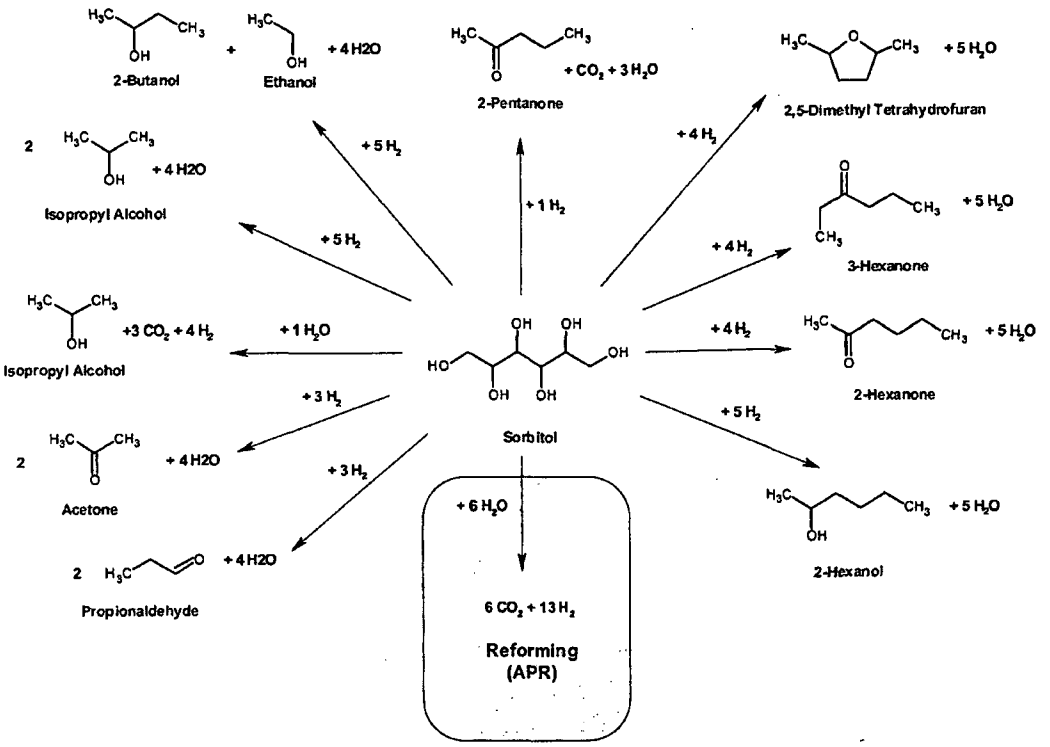

2-Butanol
Ethanol
+ 4 H2O
2-Pentanone
+ CO2 + 3 H2O
2,5-Dimethyl Tetrahydrofuran
+ 5 H2O
Isopropyl Alcohol
+ 4 H2O
+ 5 H2
+ 1 H2
+ 4 H2
3-Hexanone
+ 5 H2O
Isopropyl Alcohol
+3 CO2 + 4 H2
+ 1 H2O
Sorbitol
+ 4 H2
2-Hexanone
+ 5 H2O
+ 3 H2
+ 5 H2
Acetone
+ 4 H2O
+ 3 H2
2-Hexanol
+ 5 H2O
Propionaldehyde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

Fig. 3

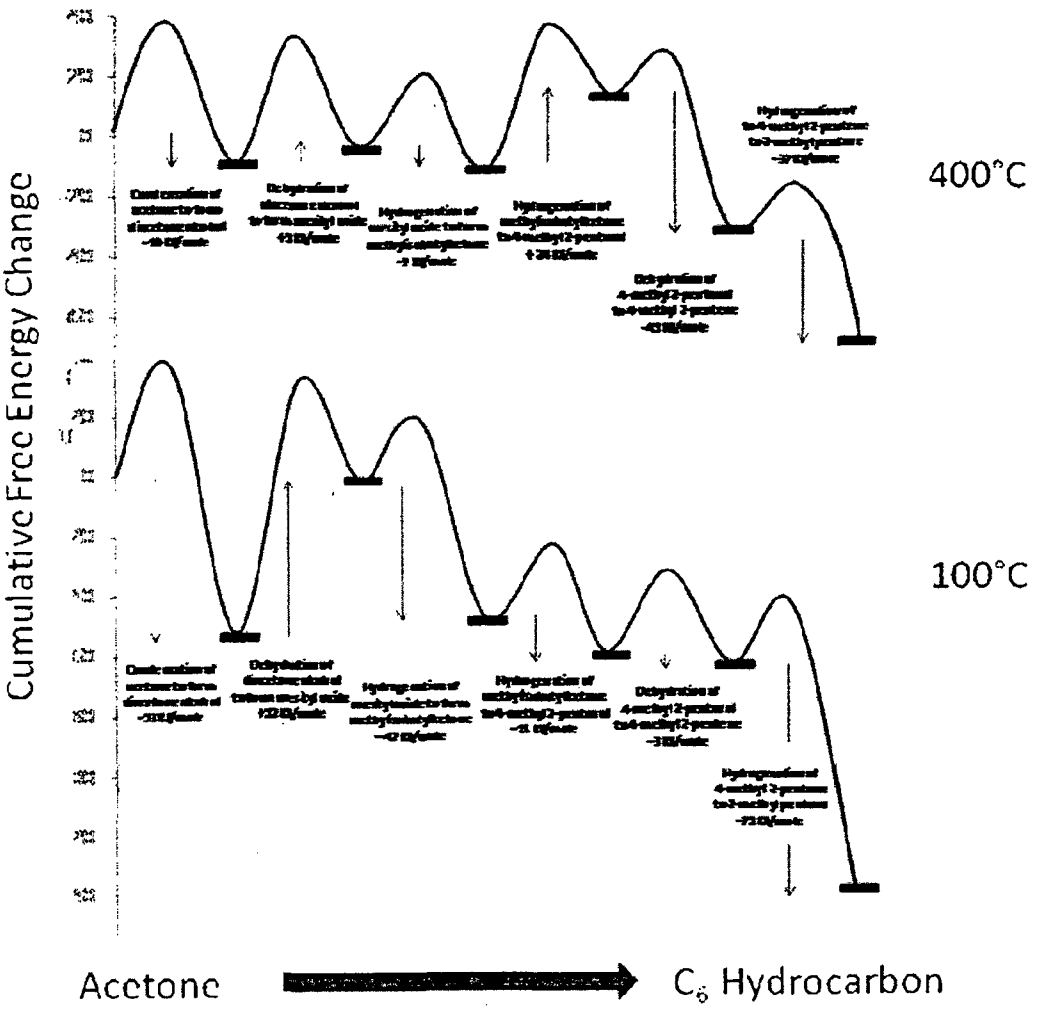

Cumulative Free Energy Change
400°C
100°C
Acetone
C6 Hydrocarbon

Fig. 4

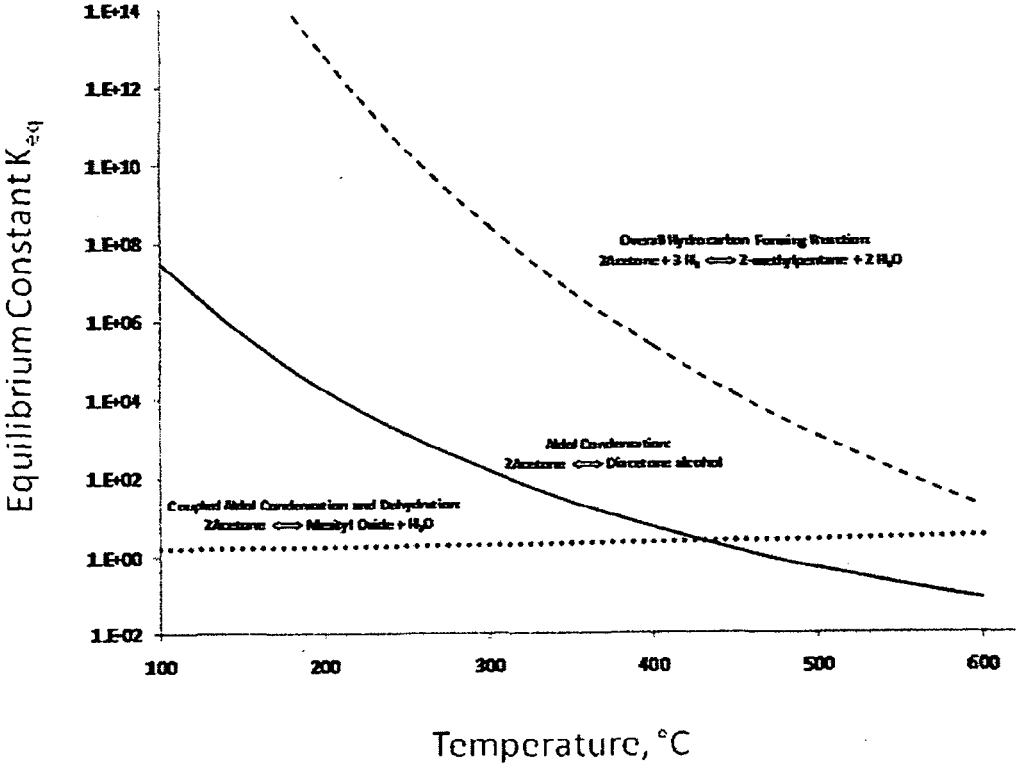

Equilibrium Constant K_{eq}
1.E+14
1.E+12
1.E+10
1.E+08
1.E+06
1.E+04
1.E+02
1.E+00
1.E-02
100
200
300
400
500
600
Temperature, °C
Overall Hydrocarbon Forming Reaction:
2Acetone + 3 H_2 ⟺ 2-methylpentane + 2 H_2O
Aldol Condensation:
2Acetone ⟺ Diacetone alcohol
Coupled Aldol Condensation and Dehydration:
2Acetone ⟺ Mesityl Oxide + H_2O

Fig. 5

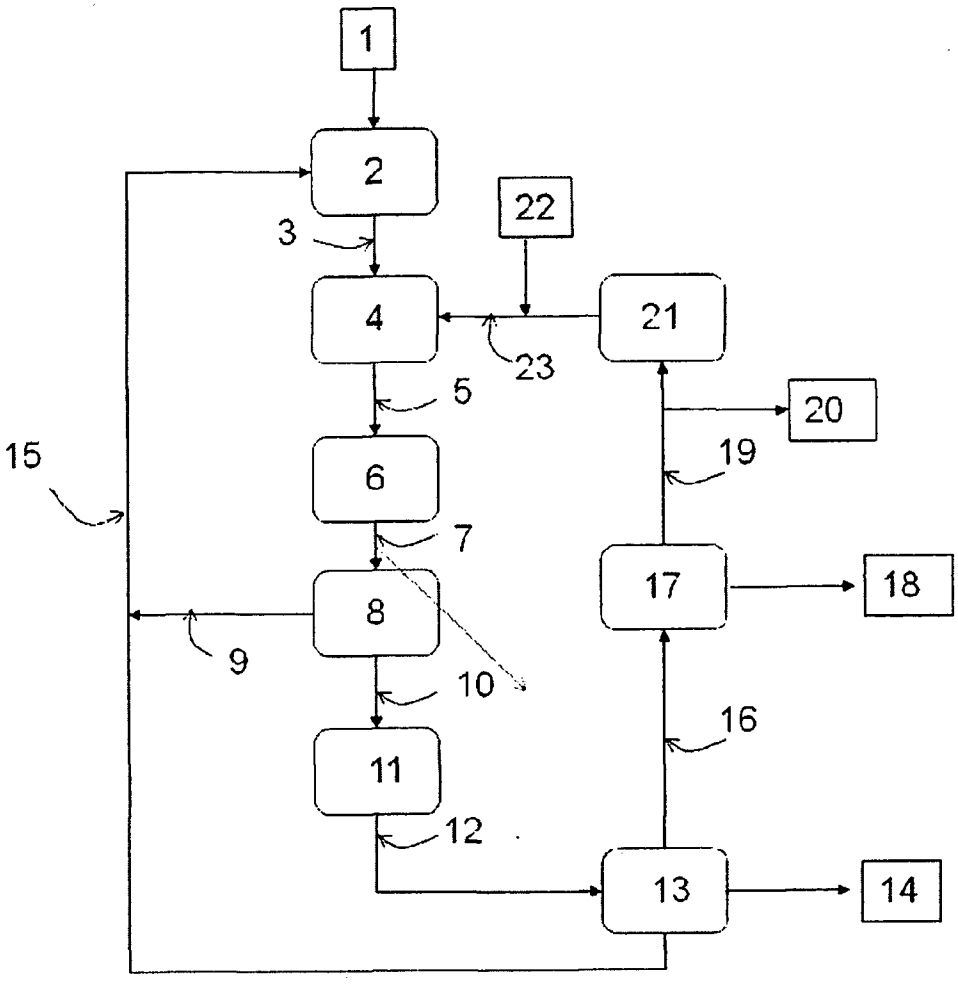


Fig. 6

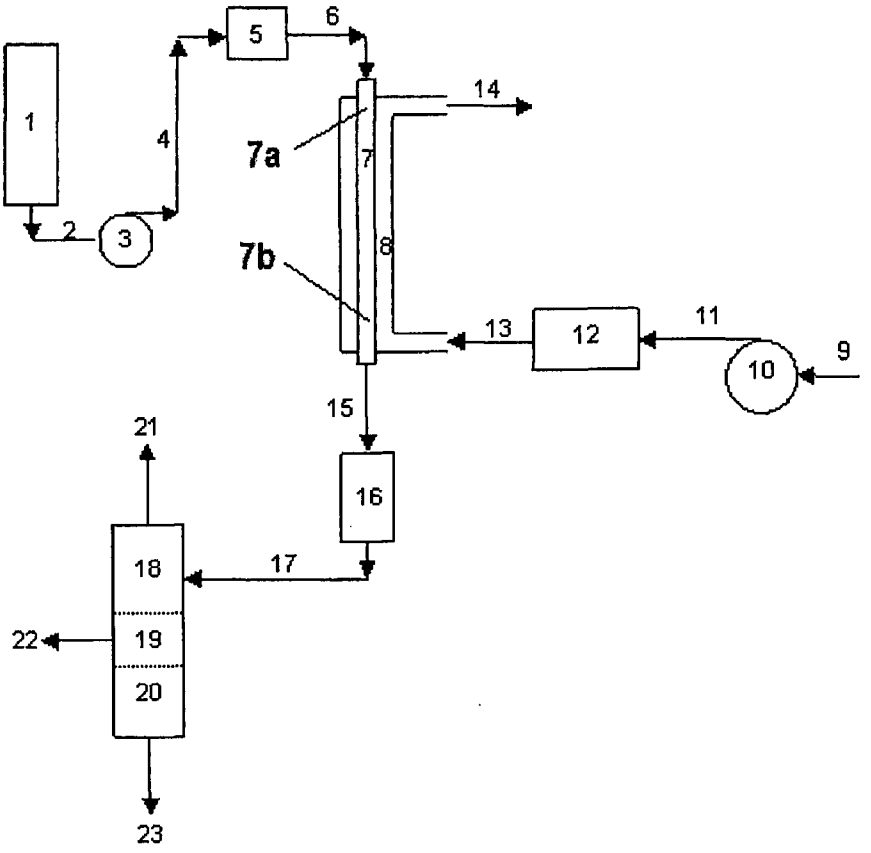


Fig. 7

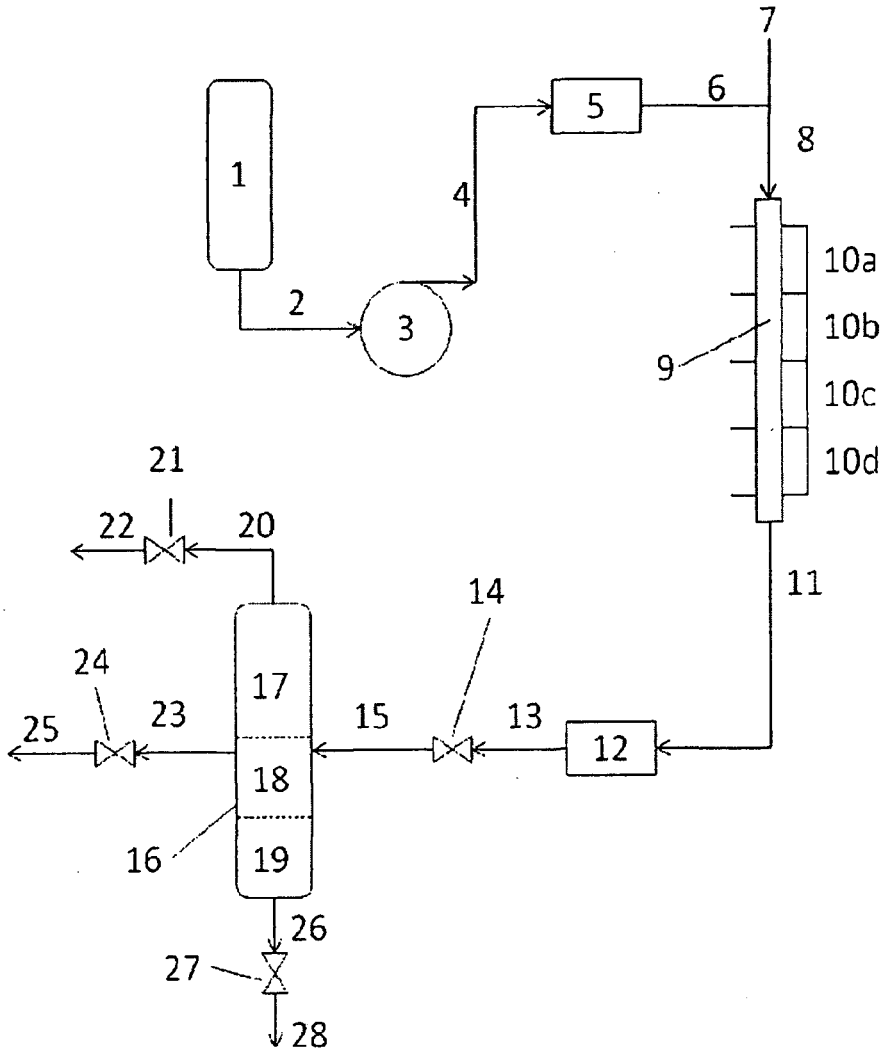

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

Fig. 8

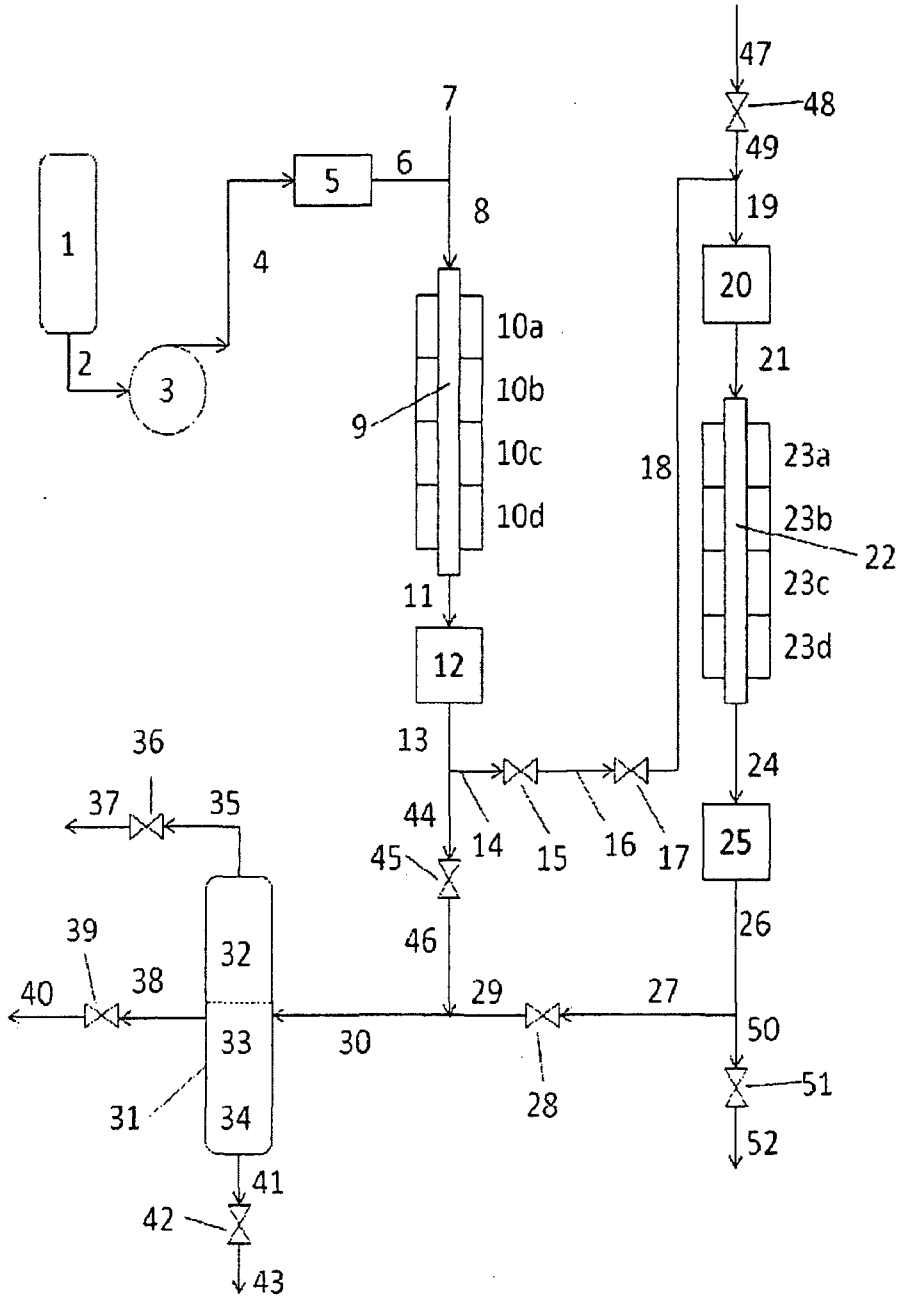

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23a
23b
23c
23d
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

Fig. 9

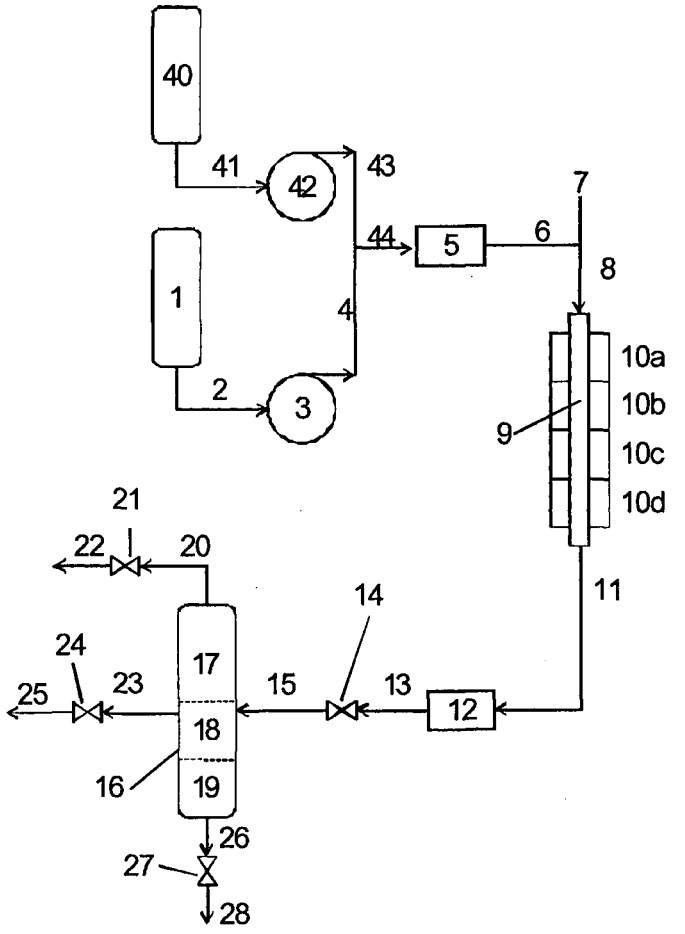

40
41
42
43
44
5
6
7
8
1
4
2
3
9
10a
10b
10c
10d
21
22
20
11
14
24
17
25
23
15
13
12
18
16
19
26
27
28

Fig. 10

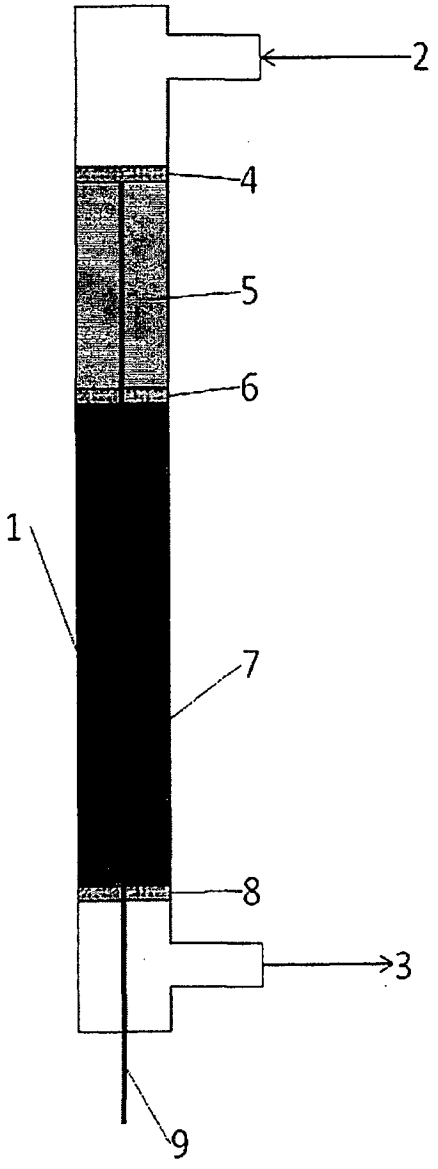


Fig. 11

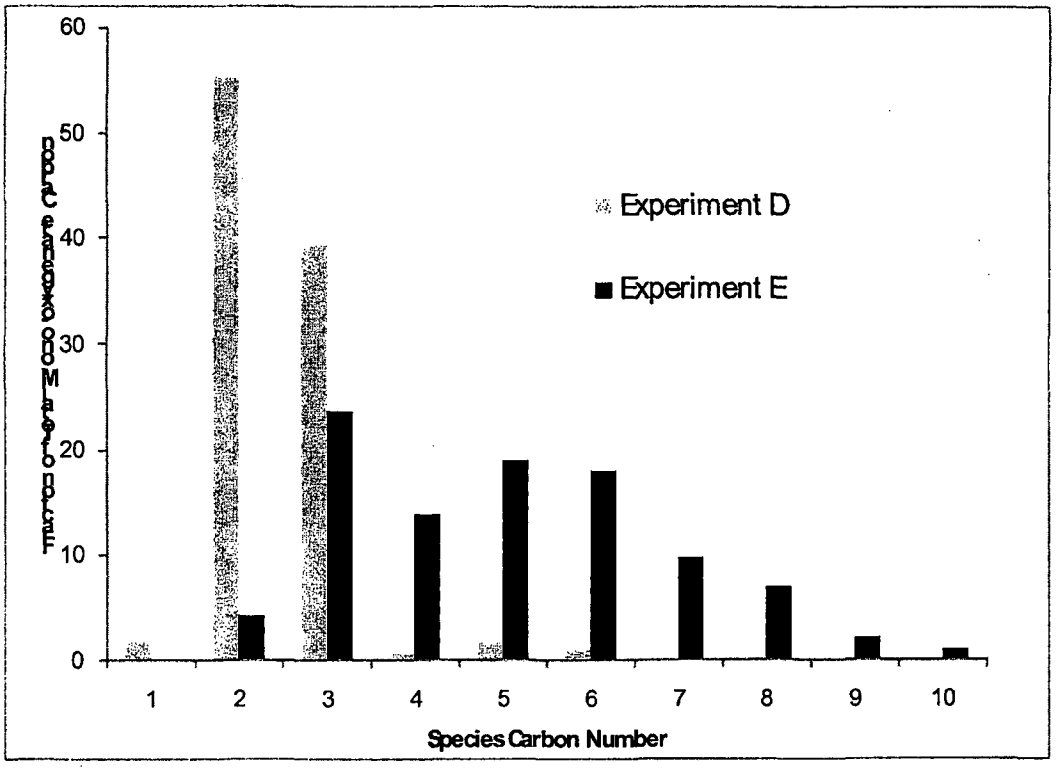

60
50
40
30
20
10
0
Experiment D
Experiment E
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Species Carbon Number

Fig. 12

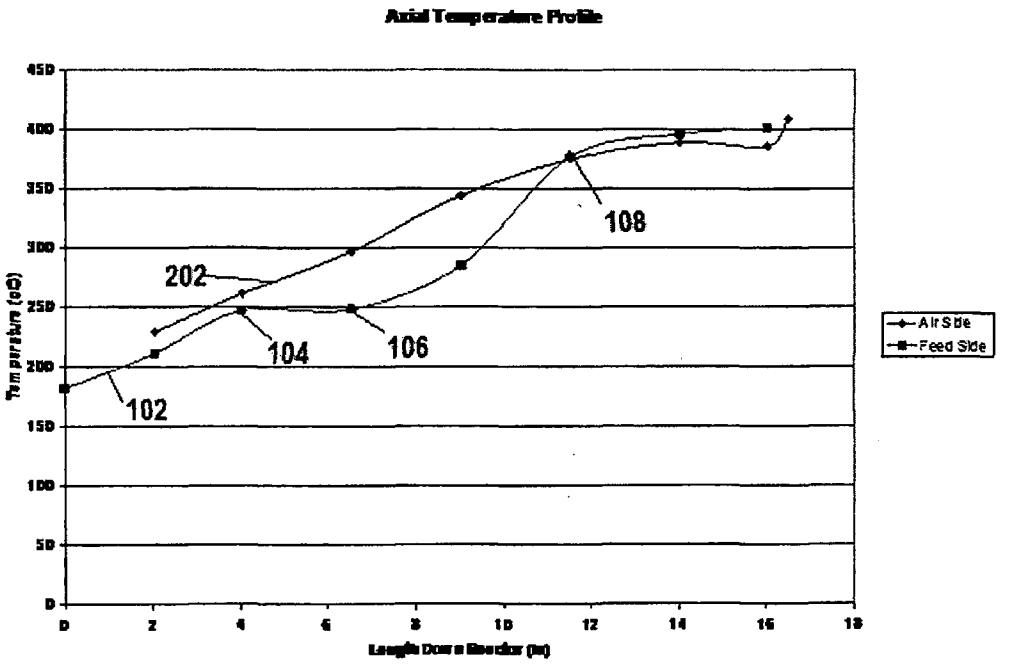

Axial Temperature Profile
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
202
102
104
106
108
Air Side
Feed Side

Fig. 13

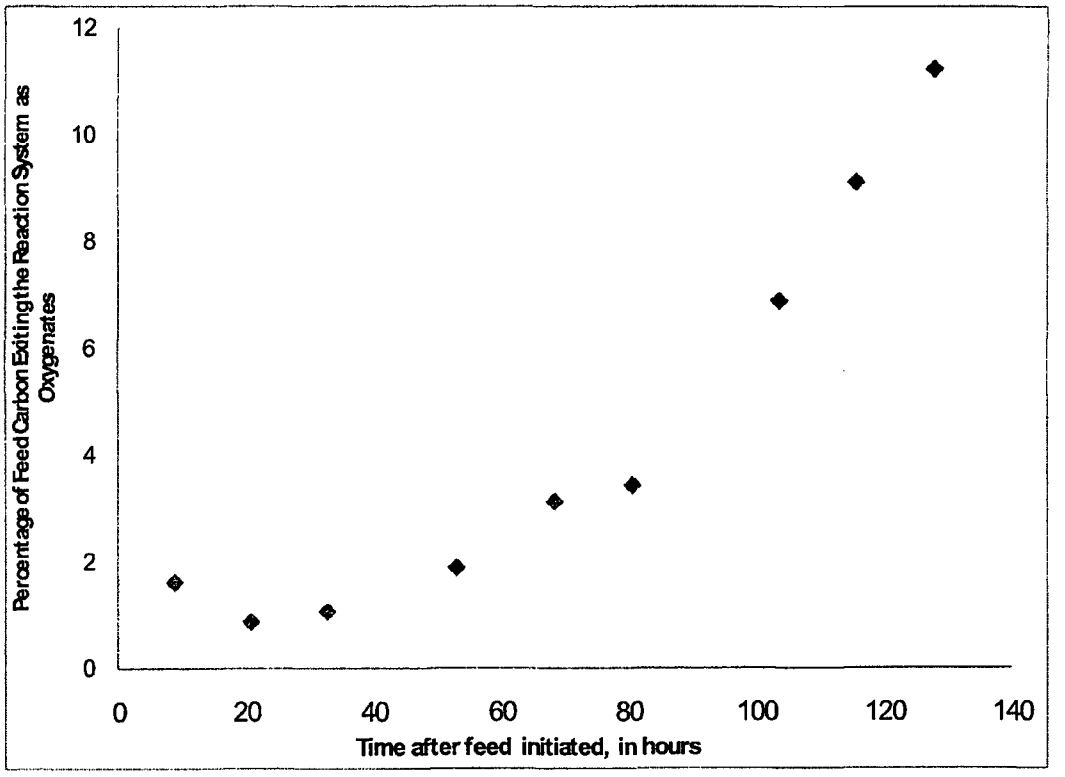

Percentage of Feed Carbon Exiting the Reaction System as Oxygenates
12
10
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Time after feed initiated, in hours

Fig. 14

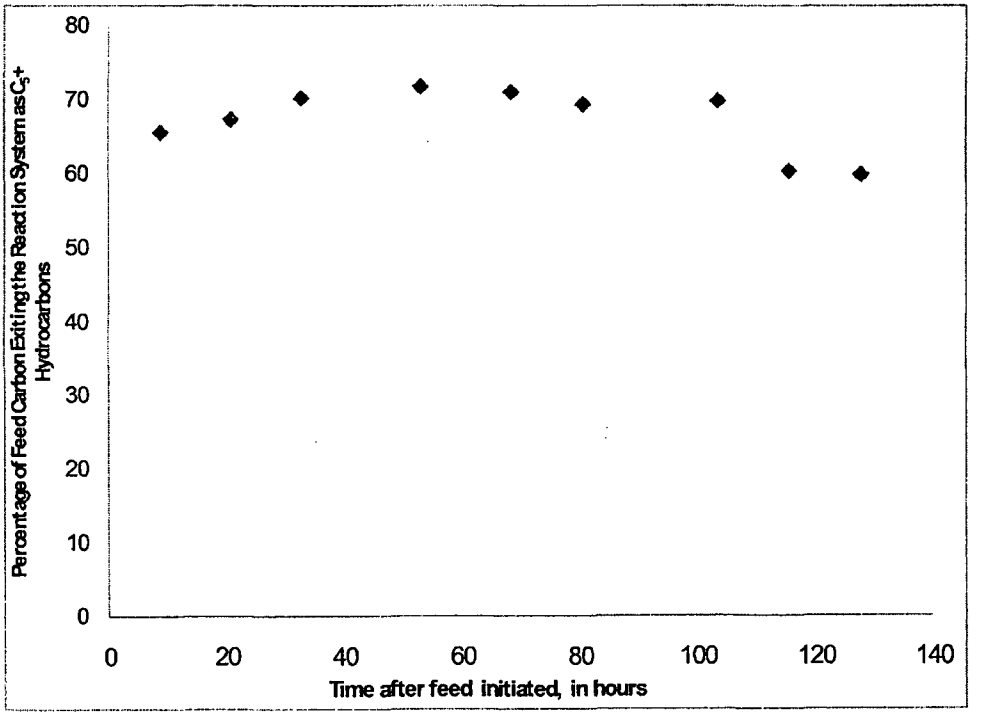

Percentage of Feed Carbon Exiting the Reaction System as C_5+ Hydrocarbons
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Time after feed initiated, in hours

Fig. 15

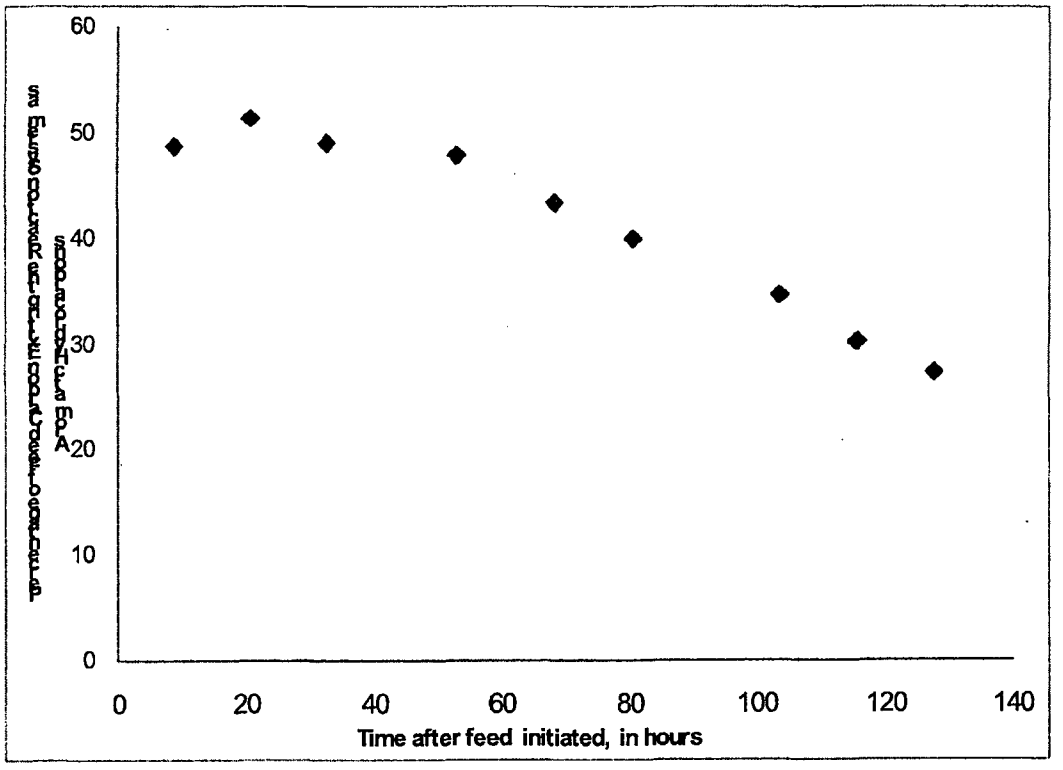

60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Time after feed initiated, in hours

Fig. 16

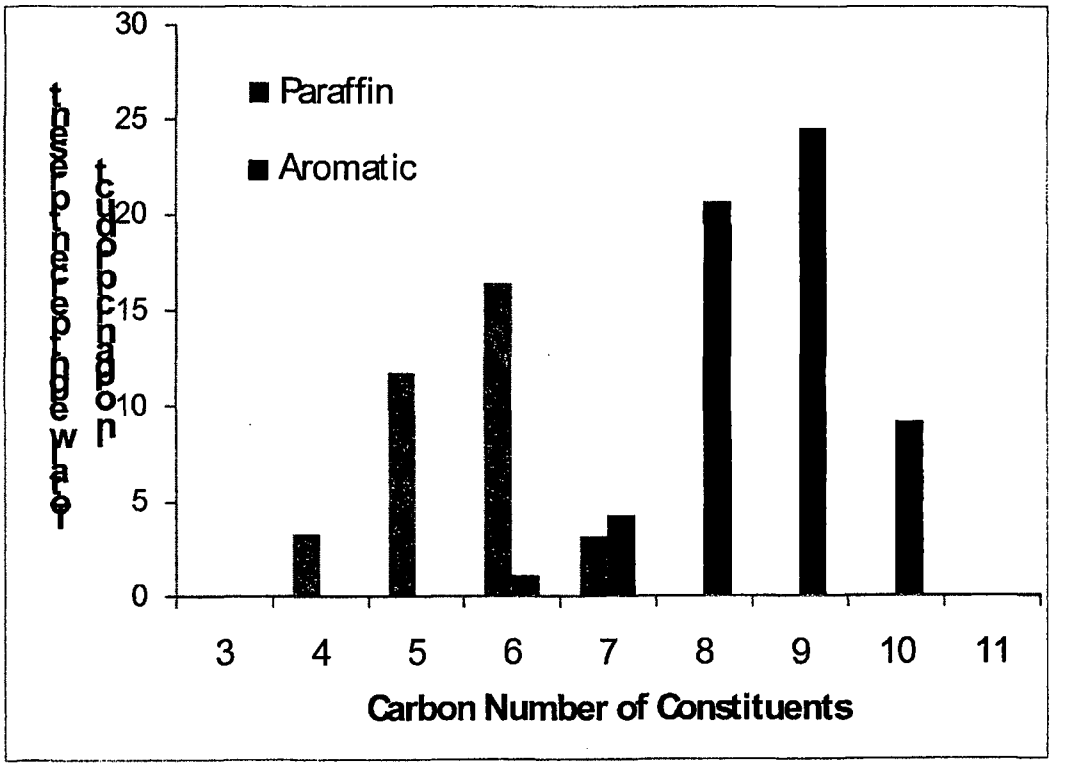

30
25
20
15
10
5
0
Paraffin
Aromatic
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Carbon Number of Constituents

Fig. 17

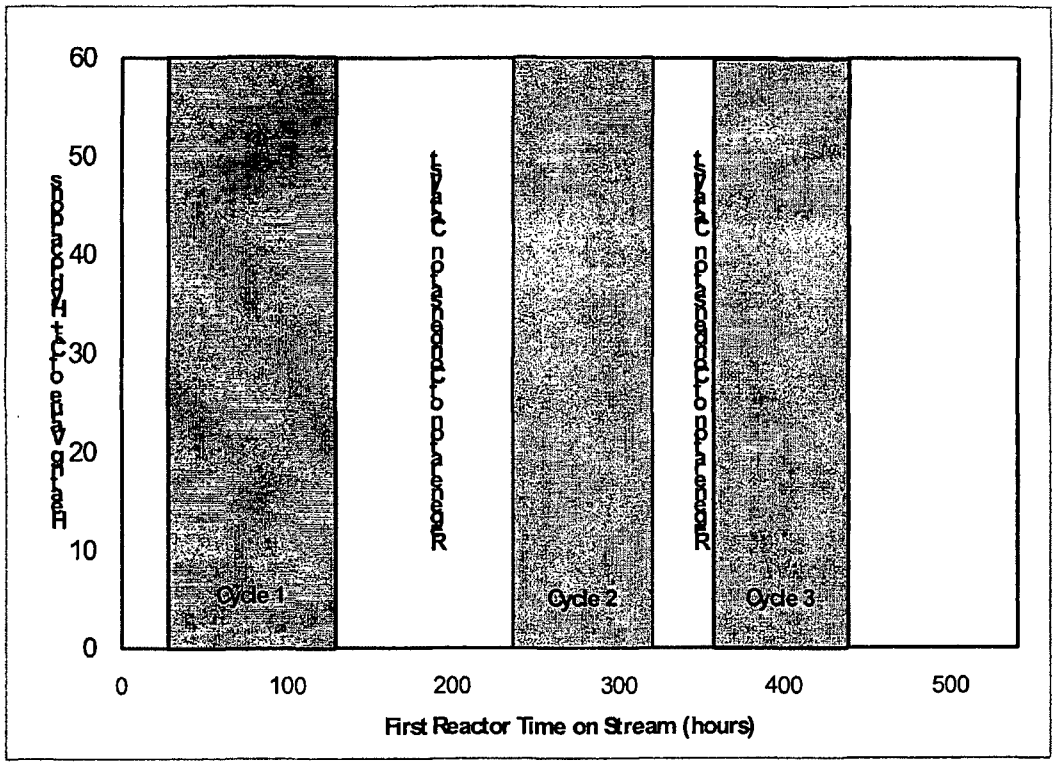

60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
First Reactor Time on Stream (hours)

Fig. 18

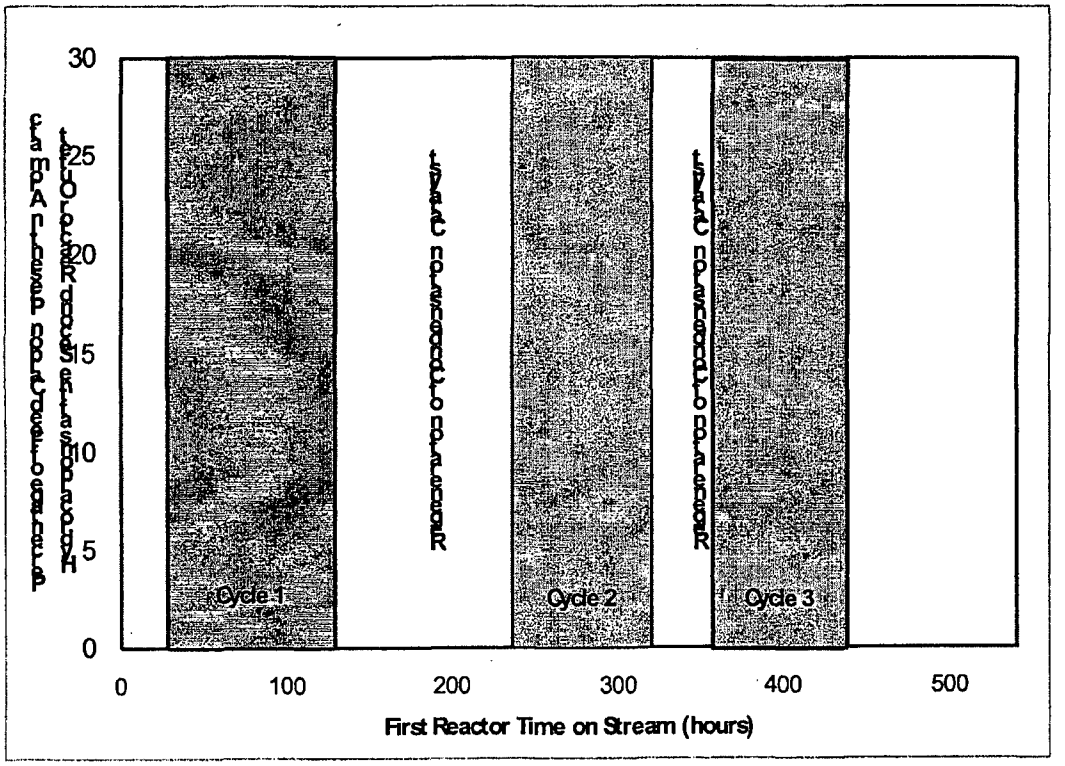

30
25
20
15
10
5
0
0
100
200
300
400
500
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
First Reactor Time on Stream (hours)

Fig. 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/056330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G3/00 C01B3/38 C07C1/20

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G C01B C07C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 894 107 A (BUTTER STEPHEN A ET AL) 8 July 1975 (1975-07-08)	155,157
Y	column 5, line 56 - line 59; claims 1-3,6,8; examples 4-8,10-12,24-26; tables 1,2	1-158
X	US 4 554 260 A (PIETERS WIM J M [US] ET AL) 19 November 1985 (1985-11-19)	155,157
Y	column 7, line 66 - column 8, line 13	1-158
X	EP 1 724 325 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 22 November 2006 (2006-11-22)	155,157
Y	figure 2; example 1	1-158
X	US 2003/220531 A1 (CORTRIGHT RANDY D [US] ET AL) 27 November 2003 (2003-11-27)	155,157
Y	claims 26,45; example 7	1-158

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 July 2008	10/07/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Deurinck, Patricia

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

149

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/056330

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CA 1 201 080 A1 (INST NAT RECH SCIENT L) 25 February 1986 (1986-02-25) page 3, line 12 - page 4, line 15; claim 1	1-158
Y	EP 0 204 354 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 10 December 1986 (1986-12-10) the whole document	1-158
Y	WO 99/10450 A (UNIV UTAH RES FOUND [US]) 4 March 1999 (1999-03-04) claims 1,11-15	1-158
Y	WO 2006/100584 A (LOPMENT AUTHORITY BEN GURION U [IL]; HERSKOWITZ MORDECHAY [IL]; LANDAU) 28 September 2006 (2006-09-28) claims 1,13,14	1-158
Y	US 2004/230085 A1 (JAKKULA JUHA [FI] ET AL) 18 November 2004 (2004-11-18) paragraphs [0016], [0021], [0025], [0041]; claims 1,6; figure 1	1-158
Y	GB 2 097 390 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 3 November 1982 (1982-11-03) claim 1	1-158
P,X	WO 2007/075476 A (VIRENT ENERGY SYSTEMS INC [US]; CORTRIGHT RANDY D [US]; VOLLENDORF NIC) 5 July 2007 (2007-07-05) claims 22,34,37	155,157

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

149

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/056330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3894107 A	08-07-1975	CA 1049566 A1	27-02-1979
US 4554260 A	19-11-1985	EP 0168185 A2	15-01-1986
		JP 1826346 C	28-02-1994
		JP 5033105 B	18-05-1993
		JP 61033235 A	17-02-1986
EP 1724325 A	22-11-2006	DE 102005023601 A1	23-11-2006
US 2003220531 A1	27-11-2003	NONE	
CA 1201080 A1	25-02-1986	NONE	
EP 0204354 A	10-12-1986	AU 585344 B2	15-06-1989
		AU 5716286 A	13-11-1986
		BR 8602032 A	06-01-1987
		CA 1279595 C	29-01-1991
		DE 3671463 D1	28-06-1990
		ES 8706756 A1	16-09-1987
		FI 861880 A	09-11-1986
		GR 861175 A1	09-09-1986
		HU 42798 A2	28-08-1987
		IE 58995 B1	15-12-1993
		IN 167892 A1	05-01-1991
		JP 61255991 A	13-11-1986
		NO 861797 A	10-11-1986
		NZ 216069 A	27-07-1989
		PH 21832 A	17-03-1988
		PT 82519 A	01-06-1986
		US 4670613 A	02-06-1987
		ZA 8603375 A	30-12-1986
		ZW 9586 A1	20-05-1987
WO 9910450 A	04-03-1999	US 5959167 A	28-09-1999
WO 2006100584 A	28-09-2006	AU 2006226062 A1	28-09-2006
		CA 2601708 A1	28-09-2006
		EP 1866266 A2	19-12-2007
		KR 20080012831 A	12-02-2008
US 2004230085 A1	18-11-2004	NONE	
GB 2097390 A	03-11-1982	BE 892968 A1	26-10-1982
		CH 651538 A5	30-09-1985
		DE 3214432 A1	18-11-1982
		ES 8305782 A1	16-07-1983
		FR 2504523 A1	29-10-1982
		JP 1666259 C	29-05-1992
		JP 3032533 B	13-05-1991
		JP 57181029 A	08-11-1982
		NL 8201095 A	16-11-1982
		US 4433184 A	21-02-1984
		ZA 8202326 A	30-03-1983
WO 2007075476 A	05-07-2007	NONE	

150

SINTESIS DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y QUIMICOS DE HIDROCARBUROS OXIGENADOS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

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.

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 de Diciembre de 2007, describen la materia objeto relacionada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se ha colocado una cantidad importante de atención en el 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.

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 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 polisacárico 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 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.

154

El biodiesel es otra fuente de energía potencial. El 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 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 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 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 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

156

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 compuesto C_{4+}, el oxigenado comprende un alcohol, cetona, aldehído, furano, diol, triol, ácido hidroxi 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 n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, pentanol, hexanol, 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, 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-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-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.

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.

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.

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.

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.

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 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 alquileno C_{3-4} ramificado, alquileno 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 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno 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 alquileno C_{3-12} ramificado, un alquileno 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 alquileno C_{3-4} ramificado, alquileno 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 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno 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 alquileno C_{3-12}

ramificado, un alquileno 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 alquileno C_{3-4} ramificado, un alquileno 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 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

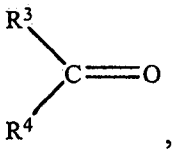
En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, el grupo sustituido es un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, un alquileno C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos.

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 alquileno C_{4+}

162

ramificado, un alquileno 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 sustituido, un arilo, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, la cetona C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo a la fórmula



, en donde R^3 y R^4 son independientemente un alquilo C_{3+} ramificado, alquilo C_{1+} de cadena recta, un alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena recta, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, el catalizador de condensación comprende un catalizador ácido, un catalizador base, o un catalizador ácido-base.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, 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, 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 compuesto C_{4+}, 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 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, 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, sílice-alúmina amorfa, aluminosilicato, zirconia, zirconia sulfatada, zirconia de tugnsteno, carburo de tungsteno, carburo de molibdeno, dióxido de titanio, carbono sulfatado, carbono fosfatado, sílice fosfatado, alúmina fosfatada,

resina ácida, heteropoliácido, ácido inorgánico, o una 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 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 pentasilo 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 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,

166

W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Mg, 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 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 mismos, o una combinación de los mismos.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C4+, 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 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 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 C4+, el catalizador ácido-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, 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 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 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 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 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 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,

169

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 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 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 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.

170

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C4+, la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de 100°C hasta alrededor de 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 100°C hasta alrededor de 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 hasta 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 hasta 600°C, y, la presión de desoxigenación es al menos 0.1 atmósfera.

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 hasta alrededor de 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 hasta alrededor de 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 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 hasta 280°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 reformación y temperatura de desoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 100°C hasta 450°C, y, la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 72 psig hasta 1300 psig (5.0616 hasta 91.39 kg/cm^2).

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 120°C hasta 300°C, y, la presión de reformación y presión de

deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 72 psig hata 1200 psig (5.0616 hasta 84.36 kg/cm^2).

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 200°C hasta 280°C, y, la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 200 psig hasta 725 psig (14.06 hasta 50.9675 kg/cm^2).

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 hasta 500°C, y, la presión de condensación está en el intervalo de alrededor de 0 psig hasta 1200 psig (0 hasta 84.36 kg/cm^2).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de 125°C hasta 450°C, y, la presión de condensación es al menos 0.1 atm.

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de 125°C hasta 250°C, y, la presión de condensación está en el intervalo de alrededor de 0 psig hasta 700 psig (0 hasta 49.21 kg/cm^2).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de 250°C hasta 425°C.

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 etapa o hecho de la eliminación de agua en la corriente de reacción previa a 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 H_2 en 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 de oxígeno 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 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 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, y, la presión de hidrogenólisis está en el intervalo

de alrededor de 10 psig hasta 2400 psig (0.703 hasta 168.72 kg/cm^2).

En otra modalidad ejemplar del método para hacer un compuesto C_{4+}, la temperatura de hidrogenólisis está en el intervalo de alrededor de 110°C hasta 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, 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 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 hasta 250°C, y, la presión de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de 100 psig hasta 2000 psig (7.03 hasta 140.6 kg/cm^2).

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 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.

176

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 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.

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, 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 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 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

127

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.

178

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

179

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.

180

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 hasta alrededor de 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 hasta 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 hasta 600°C, y, la presión de desoxigenación es al menos 0.1 atmósfera.

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 hasta 450°C, y, la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 72 psig hasta 1300 psig (5.0616 hasta 91.39 kg/cm^2).

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 hasta 500°C, y, la presión de condensación es al menos 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 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 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 oxígenados 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 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.

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 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 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 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 continúo 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 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.

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 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 compuesto C_{4+}, la temperatura de hidrogenólisis está en el intervalo de alrededor de 110°C hasta 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 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 hasta 250°C, y, la presión de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de 100 psig hasta 2000 psig (7.03 hasta 140.6 kg/cm^2).

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

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 hidrogenación comprende 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, 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,

187

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 la acción o etapas de proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un polisacárido, disacárido, monosacárido, alcohol polihídrico, azúcar, alcohol de azúcar, o una combinación de los mismos; 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 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.

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, 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 composición comprende benceno, tolueno, xileno, etil benceno, para xileno, meta xileno, orto xileno, aromáticos C9, un isómero de los mismos, o una mezcla de los mismos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS DE LAS MODALIDADES 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 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 termodinámicos a lo largo de la trayectoria de reacción para convertir la acetona a 2-metil pentano a 100°C y 400°C.

La Figura 5 es una gráfica que ilustra 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.

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.

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 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 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 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, 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 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-sustituidos, multi-sustituidos o no sustituidos. 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 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 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 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 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.

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 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:

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

La energía de la luz solar se almacena 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

198

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 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 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 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, pero es preferiblemente hidrógeno generado *in situ* por

199

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 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. 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 hidroxi 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;

201

(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

202

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

207

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 y 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) tiene un cambio de energía libre de -53 KJ/mol y se favorece termodinámicamente, mientras la reacción en la temperatura más alta (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 en presión atmosférica, para solamente 15% a 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 producrse 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

reación 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 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 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 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 acetona a alcohol de diacetona se limita a 15% a 400°C en presión atmosférica con alimentación de acetona pura. Al incrementar la presión del sistema a 600 psi de presión

265

nanométrica (42.18 kg/cm^2), la conversión en equilibrio cambia de manera que el 76% de la conversión puede 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 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 presiiones 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.

206

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 hidroxi carboxílicos, 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-ciclopentanonol, 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 (trimetiloletano), 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-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, 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 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) 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, fríjol de soya, y similares. El término también se refiere a los bloques de construcción primarios anteriores, principalmente, 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 microorganismos, reacciones Fischer-Tropsch para producir los alcoholes alfa C_{2-10} y las tecnologías de pirolisis para producir alcoholes de aceite entre otros. En una modalidad, los oxigenados se producen usando las tecnologías de

209

reformación catalítica, tales como la tecnología BioForming™ 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 $C_{1+}O_{1+}$). Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado tiene 2 hasta 12 átomos de carbono (hidrocarburo $C_{1-12}O_{1-11}$), y más preferiblemente 2 hasta 6 átomos de carbono (hidrocarburo $C_{1-6}O_{1-6}$). 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

malonico, butanodioles, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido taurárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohexosas, alditoles, hemicelulosas, derivados celulósicos, derivados lignocelulósicos, almidones, polioles y similares. Preferiblemente, el hidrocarburo oxigenado incluye azúcar, alcoholes de azúcar, sacáridos y 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 arabitol, eritritol, glicerol, isomalto, lactitol, malitol, mannitol, sorbitol, xilitol, 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 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 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

21

de alcohol correspondiente, tal como por hidrogenación, o a 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 2005/021475 A1), que involucran la preparación de alditioles 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,

2/2

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 hasta 250°C, y presiones de hidrogenación en el intervalo de alrededor de 100 psig hasta 2000 psig (7.03 hasta 140.6 kg/cm^2). El hidrógeno usado en la reacción puede incluir el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 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 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 (no calcinado) o 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, o entre 110°C y 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 alrededor de 12. La reacción también deberá conducirse a presiones de entre alrededor de 10 psig y 2400 psig (0.703 hasta 168.72 kg/cm^2), o entre alrededor de 250 psig y 2000 psig (17.575 hasta 140.6 kg/cm^2), o entre alrededor de 700 psig y 1600 psig (49.21 hasta 112.48 kg/cm^2). El hidrógeno usado en la reacción puede incluir el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

Producción de Oxigenados

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 reformación en fase acuosa (H_2 generado *in situ* o H_2 APR), o una combinación del H_2 APR, H_2 externo o H_2 reciclado, o H_2 externo simplemente justo o H_2 reciclado. El término "H_2

externo" se refiere a hidrógeno que no se origina de la solución de materia prima, pero se agrega al sistema del reactor de un recurso externo. El término "H_2 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 H_2 externo y H_2 reciclado pueden también referirse a colectivamente o individualmente como el "H_2 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 hidroxi 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,

220

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 isoeléctricos 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 espeies como $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, y $H_6P2W_{18}O_{62}$. Los heteropoliácidos son ácidos de fase sólida 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 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, 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 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 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 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 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 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.

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 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 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).

224

Por ejemplo, un incremento en la relación de flujo, y por ello una reducción de la materia prima expuesta los 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 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 hasta 300°C, y la presión de reacción desde alrededor de 72 psig hasta 1300 psig (5.0616 hasta 91.39 kg/cm^2). En una modalidad, la temperatura de reacción está entre alrededor de 120°C y 300°C, o entre alrededor de 200°C y 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 (5.0616 hasta 84.36 kg/cm^2), o entre alrededor de 145 y 1200 psig (10.1935 hasta 84.36 kg/cm^2), o entre alrededor de 200 y 725 psig (84.36 hasta 50.9675 kg/cm^2), o entre alrededor de 365 y 700 psig (25.6595 hasta 49.21 kg/cm^2), o entre alrededor de 600 y 650 psig (42.18 hasta 45.695 kg/cm^2).

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 (y preferiblemente una buena parte 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 hasta 600°C para las reacciones de fase de vapor. Preferiblemente, la temperatura de reacción está entre alrededor de 120°C y alrededor de

276

300°C, o entre alrededor de 200°C y alrededor de 280°C, o entre alrededor de 220°C y alrededor de 260°C.

En otra modalidad, la temperatura de desoxigenación está entre alrededor de 100°C y 400°C, o entre alrededor de 120°C y 300°C, o entre alrededor de 200°C y 280°C, y la presión de reacción está preferiblemente entre alrededor de 72 y 1300 psig (5.0616 hasta 91.39 kg/cm^2), o entre alrededor de 72 y 1200 psig (5.0616 hasta 84.36 kg/cm^2), o entre alrededor de 200 y 725 psig (14.06 hasta 50.9675 kg/cm^2), o entre alrededor de 365 y 700 psig (25.6595 hasta 4921 kg/cm^2).

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 H_2 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

272

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 insignificantemente efectiva del H_2 externo.

La cantidad del H_2 externo (o H_2 complementario) agregado 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 (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 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 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 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 dentron de la corriente de materia prima. La cantidad del H_2 APR puede 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.

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 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 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

234

(esto es, fase de vapor) también es una presión de operación adecuada. Para las reacciones de fase de vapor, la reacción 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 (y preferiblemente una buena parte superior), y la termodinámica de la reacción es favorable. La temperatura varía dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico usado, pero está generalmente en el intervalo desde alrededor de 100°C hasa 450°C, o desde alrededor de 100°C hasta 300°C, para las reacciones que se producen en la fase de vapor. Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de reacción puede ser desde alrededor de 80°C hasta 400°C, y la presión de reacción desde alrededor de 72 psig hasta 1300 psig. (5.0616 hasta 91.39 kg/cm^2).

En una modalidad, la temperatura de reacción está entre alrededor de 100°C y 400°C, o entre alrededor de 120°C y 300°C, o entre alrededor de 200°C y 280°C, o entre alrededor de 150°C y 270°C. La presión de reacción está preferiblemente entre alrededor de 72 y 1300 psig (5.0616 hasta 91.39 kg/cm^2), o entre alrededor de 72 y 1200 psig (5.0616 hasta 84.36 kg/cm^2), o entre alrededor de 145 y 1200 psig (10.1935 hasta 84.36 kg/cm^2), o entre alrededor de 200 y 725 psig (14.06 hasta 50.9675 kg/cm^2), o entre alrededor de 365 y 700

psig (25.6595 hasta 49.21 kg/cm^2), o entre alrededor de 600 y 650 psig (42.18 hasta 45.695 kg/cm^2).

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 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 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 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.

236

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

PATENTE DE INVENCION

09-111111

2/2

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 multi-funcional 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. Otros soportes del

240

catalizador pueden incluir aquellos descritos en detalle adicional a continuación.

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 tugnsteno, carburo de tugsteno, carburo de molibdeno, dióxido de titanio, alúmina ácida, alúmina fosfatada, sílice fosfatado, carbonos sulfatados, carbonos fosfatados, resinas ácidas, heteropoliácidos, ácidos 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 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 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 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 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.

Como se describe en la Patente de E.U.A 7,022,888, el catalizador ácido puede ser un catalizador de zeolita de pentasilo 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 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. La zeolita de pentasilo 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 pentasilo. La zeolita con la estructura tipo ZSM-5 es un catalizador particularmente preferido. El catalizador de zeolita de pentasilo 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 pentasilo 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 cercania de los sitios de ácido protónico zeolítico, los cuales se atribuyen a la presencia del aluminio tetraédrico y galio en la zeolita. El A1 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.

244

En una modalidad, el catalizador de condensación puede ser un galoaluminosilicato H de zeolita de pentasilo 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 pentasilo se usa como un catalizador de condensación, la densidad de los sitios de ácido fuerte 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 H_2 y corriente. La zeolita 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 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 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 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 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

246

la condensación catalizada del ácido. La acidez puede también agregar al carbono activado por la adición de ya sea sulfatos o fosfatos.

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 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 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 como Amberlyst. El catalizador base puede auto soportarse o adherirse a cualquiera de los soportes descritos a

247

continuación, incluyendo los 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 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 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.

En una modalidad, el catalizador de condensación se deriva de la combinación del MgO y Al_2O_3 para formar un material de hidrotalcita. Otro material preferido contiene ZnO y Al_2O_3 en la forma de una espinela de aluminato de zinc. Aun otro material preferido es una combinación de ZnO, Al_2O_3, 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.

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, Cd o fosfato. En una modalidad, el catalizador de

249

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 Al_2O_3 para formar un material de hidrotalcita. Otro material preferido contiene una combinación de MgO y ZrO_2, o una combinación de ZnO y Al_2O_3. 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 C_{4+} 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 (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 hasta 500°C para las reacciones que toman lugar en la fase de vapor, y más preferiblemente desde alrededor de 125°C hasta 450°C. Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de condensación puede ser desde alrededor de 80°C hasta 500°C, y la presión de condensación desde alrededor de 0 psig hasta 1200 psig (0 hasta 84.36 kg/cm^2). Preferiblemente, la temperatura de condensación está entre alrededor de 125°C y 300°C, o entre alrededor de 125°C y 250°C, o entre alrededor de 250°C y 425°C. La presión de

reacción es preferiblemente al menos alrededor de 0.1 atm, o entre alrededor de 0 y 1200 psig (0 hasta 84.36 kg/cm^2), o entre alrededor de 0 y 1000 psig (0 hasta 70.3 kg/cm^2), o entre alrededor de 0 y 700 psig (0 hasta 49.21 kg/cm^2).

Al variar los factores anteriores, así como otros, generalmente resulta en una modificación para la composición específica y los rendimientos de los compuestos C_{4+}. 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 hasta 250°C, y presiones finales en el intervalo de alrededor de 100 psig hasta 2000 psig (7.03 hasta 140.6 kg/cm^2). La etapa final puede realizarse en la fase de vapor o fase líquida, y puede usarse el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 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 C_{4+}, 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 C_{4+}

La práctica de la presente invención resulta en la producción de alcanos C_{4+}, alquenos C_{4+}, cicloalcanos C_{5+}, cicloalquenos C5+, 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, butano, pentano, penteno, 2-metilbutano, hexano, hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, hepteno, octano, octeno, 2,2,4,-trimetilpentano, 2,3-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 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{1+} de cadena recta, un alquileno 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 alquileno C_{3-12} ramificado,

un alquileno C_{1-12} de cadena recta, un alquileno 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 alquileno C_{3-4} ramificado, alquileno C_{1-4} de cadena recta, alquileno 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 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno 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 alquileno C_{3-12} ramificado, un alquileno 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

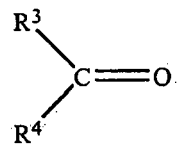
recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, alquileno C_{2-4} de cadena recta, un fenilo o una combinación de los mismos. Los ejemplos de diversos arilos incluyen, sin limitación, benceno, tolueno, xileno (dimetilbenceno), etil benceno, para xileno, meta xileno, orto xileno, aromáticos C_9.

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-sustituidos y multi-sustituidos, el grupo sustituido puede incluir 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 o una combinación de los mismos. En otra modalidad, al menos uno de los grupos sustituidos incluye 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 o una combinación de los mismos. Los ejemplos de diversos arilos fusionados incluyen, sin limitación, naftaleno, antraceno, tetrahidronaftaleno, y decahidronaftaleno, indano, indeno, e 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 seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{4+}

ramificado, alquilo C_{4+} de cadena recta, un alquileno C_{4+} ramificado, un alquileno 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 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, 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 carbono. En general, la cetona C_{4+} puede ser un compuesto de acuerdo a la fórmula



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 alquileno C_{3+} ramificado, un alquileno C_{2+} de cadena recta, un cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un

cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo y una combinación de los mismos. Los ejemplos de las cetonas C_{4+} deseables incluyen, sin limitación, butanona, pentanona, hexanona, heptanona, octanona, nonanona, decanona, undecanona, dodecanona, tridecanona, tetradecanona, pentadecanona, hexadecanona, heptildecanona, octildecanona, nonildecanona, eicosanona, uneicosanona, doeicosanona, trieicosanona, tetraeicosanona, 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.

260

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 fulereno de carbono pueden también usarse.

Un soporte del catalizador particularmente preferido es carbono, especialmente los soportes de carbono tienen áreas 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, fulereno de carbono, panales de carbono de área de superficie alta, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas), y bloques de carbono. El carbono puede

2.1

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 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.

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 la calcinación del material precursor en temperaturas que exceden 400°C y pueden incluir tanto fases cristalinas tetragonales y monoclínicas. Un agente modificante puede agregarse para mejorar las propiedades texturales o catalíticas de la zirconia. Tales agentes 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 elación 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 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, 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 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 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 evaporativa, deposición de vapor química, lavado de

264

recubrimiento, técnicas de pulverización de magnetrón, 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 diferentes resultados, dependiendo durante las consideraciones tales como área de superficie general porosidad, etc.

Materiales suplementarios

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 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.

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 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 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 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.

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 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 una combinación de los hidrocarburos C_{6-12}.

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 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 selectividad a los oxigenados deseados y, últimamente a los compuestos C_{4+}. 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 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 C_{4+} 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 reformacións 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

270

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 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 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 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

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 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 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

272

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

273

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 configuación 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

274

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 sepasó 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

227

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 kas 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 linea 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.

272

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 hidróeno, CO y CO2) así como 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), una fase líquida orgánica de baja densidad 19 (fase media) y

279

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 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 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 procesos del intermediario se recuperan.

La fase media 19 contiene los compuestos C_{5+}. Típicamente, esta fase contiene los hidrocarburos y mono-oxigenados en el intervalo principalmente desde C_4 hasta C_{30}. Las fracciones más ligeras, principalmente C_4-C_9, pueden 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 substancias 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 el 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, 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 prodente 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.

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 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 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 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 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.

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 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 - Ténicas de Análisis

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 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 para un cromatograma completo. Los compuestos se identificaron por comparación a los tiempos de retención estándar y/o comparación del especto de masa a una base de datos del espectro de masa compilado. Las composiciones de fase de gas se determinaron por 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 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 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.

292

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 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 monoclínico (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.

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 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.

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 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 - 125°C, 10b - 200°C, 10c - 265°C, 10d - 265°C, resultando en las temperaturas del lecho del reactor de aproximadamente ~110-

294

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 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					
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
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 monoclínico (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.

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 (Calgor 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. Una solución de ácido hexacloroplatínico y ácido

perrénico en agua luego se agregó al soporte usando una técnica de humedad incipiente para 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.

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 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/cm^2). 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.

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 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 significante de los mono-oxigenados contiene cuatro o más átomos de carbono, indicando que las reacciones de condensación se presenten 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

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
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						
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
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
Especies acuosas desconocidas	% de alimentación de carbono	1.2	7.8	15.8	30.4	10.7

300

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 (Dispal 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 extruyo usando un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a 100°C, luego se secaron además a 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.

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 y calcinó a 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 y calcinó a 400°C bajo aire fluido.

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 (Dispal 18N4-80) en una relación objetivo de 0.11 moles de CuO y 0.9 moles de ZnO a un molde Al_2O_3. El ácido nítrico diluido luego se agregó a un nivel de 1% en peso de 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 extruyo usando un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a 100°C, luego se secaron además 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.

302

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 y calcinó a 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 impregnación, el catalizador se secó y luego calcinó a 500°C durante 6 horas bajo aire fluido.

Ejemplo 18

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 durante seis horas y además calcinó a 550°C 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 secó a 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 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, 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 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 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 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

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.

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 favorece la producción de mono-oxigenados, principalmente cetonas. Los experimentos H y I además reforzan 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 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 significante de las olefinas (Experimento I). Los experimentos J, K y L muestran que un número de otros 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 hasta 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/Al2O3	Pd al 0.5%/ ZnO/Al2O3	Pd al 0.5%/ ZnO/Al2O3	CuO/ZnO/Al2O3			
Experimento		F	G	H	I	J	K	L
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/cm²)	600 (42.18 kg/cm²)	600 (42.18 kg/cm²)	600 (42.18 kg/cm²)	625 (43.9375 kg/cm²)	600 (42.18 kg/cm²)	600 (42.18 kg/cm²)	600 (42.18 kg/cm²)
Rendimiento de fase orgánica	% de la alimentación de carbono	75	99	95	55	107	74	98
Descomposición de la composición de fase orgánica								
Hidrocarburos C5	% en peso	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
Oxigenados C5	% 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 C6+	% en peso	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
Olefinas C6+	% en peso	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
Otros hidrocarburos C6+	% en peso	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
Mono-oxigenados C6+	% 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

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 18 mallas. La material luego se calcinó en un reactor de tubo de cuarzo a 450°C durante 6 horas bajo nitrógeno fluido.

Ejemplo 21

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 material impregnado se secó durante la noche bajo vacío a 100°C y calcinó posteriormente a 400°C durante 2 horas bajo aire fluido.

Ejemplo 22

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 platino que contiene el precursor fue ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 mientras el estaño se derivó de cloruro de estaño, $SnCl_2*2H_2O$. El material impregnado se secó durante la noche bajo vacío a 100°C y calcinó posteriormente a 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 un 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 y calcinó posteriormente a 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 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 (Dispal 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 acido 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 extruyo usando un extrusor de escala de laboratorio. Los extruidos se secaron durante la noche bajo vacío a 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 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

309

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 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

910

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 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 concensar 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-metilterahidrofurano. 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 (Experimento V), los productos de condensación mono-oxigenados predominan, mientras a 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 se 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.

3/2

Tabla 4

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

ón del metal		Ninguno	Pt al 1%/	Pt al 1%/, Sn al 0.2%	Pt al 1%/, Sn al 0.2%	Pt al 1%/, Sn al 0.2%	Pt al 1%/, Sn al 0.2%	Pt al 1%/, Sn al 0.2%
rimento		M	N	O	P	Q	R	S
ntación		alcohol isopropílico al 50%, acetona al 50%	alcohol isopropílico al 50%, acetona al 50%	alcohol isopropílico al 50%, acetona al 50%	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%	2-Pentanona al 49.5%, 2-pentanol al 50.5%
SV	peso de alimentación/ (peso en catalizador hr)	1.0	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
geno agregado	$mol_{H2}/mol_{alimentación}$	0.5	0	0	1	1	1	1
peratura	°C	350	350	350	300	325	350	375
ón	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)
imiento de orgánica	% de la alimentación de carbono	61	95	91	108	104	108	85
Descomposición de la composición de fase orgánica								
ocarburos C5	% en peso	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4	20.0
enados C5	% en peso	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7	8.8
ponentes no ensados totales	% en peso	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1	28.8
finas C6+	% en peso	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6	53.0
nas C6+	% en peso	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0
hidrocarburos	% en peso	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-oxigenados	% en peso	5.7	54.3	80.4	51.4	60.1	47.8	18.2
ductos Cond. es	% 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

nción del metal		Pd al 0.5%/zirconia Mg al 5%	Pd al 0.5%/zirconia Mg al 5%	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)	Pd al 0.5%/Aluminato de zinc (0.85:1 $ZnO:Al_2O_3$)
perimento		T	U	V	W	X
mentación		2-pentanona al 100%	2-metiltetrahidrofurano al 100%	alcohol isopropílico al 100%	alcohol isopropílico al 100%	alcohol isopropílico al 90%, ácido válerico al 10%
HSV	peso de alimentación/ (peso en catalizador hr)	2	2	1	1	1
lrógeno agregado	$mol_{H_2}/mol_{alimentación}$	1	1	0	0	0
mperatura	°C	400	400	300	400	400
esión	Psig (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)
ndimiento de fase orgánica	% de la alimentación de carbono	85	76	104	58	53
	Descomposición de la composición de fase orgánica					
drocarburos C5	% en peso	7.4	4.0	0.4	2.8	2.0
igenados C5	% en peso	21.4	66.5	5.2	6.9	17.3
mponentes no ndensados totales	% en peso	28.8	70.6	5.6	9.7	19.3
rafinas C6+	% en peso	22.1	10.9	3.4	17.1	5.6
efinas C6+	% en peso	0.0	2.8	0.0	23.8	13.6
os hidrocarburos C6+	% en peso	1.3	0.3	0.0	8.1	19.8
no-oxigenados C6+	% en peso	46.5	14.7	90.8	41.2	38.6
oductos Cond. totales	% en peso	69.9	28.8	94.2	90.1	77.7

314

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 Al_2O_3.

Ejemplo 27

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 secó durante la noche bajo vacío a 100°C y calcinó a 400°C bajo aire fluido.

Ejemplo 28

Los sistemas del catalizador referenciados en los 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 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. 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 bajo hidrógeno fluido previo al uso. En todos los casos, el hidrógeno se combinó con la 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 rastos 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.

3/7

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	$p_{alimentado}/(p_{catalizador}$ hr)	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
Hidrógeno agregado	$mol_{H2}/mol_{alimentado}$	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

318

Fraccionamiento del producto.

Ejemplo 29

El material del Experimento E1 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 C_{5-10} 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.

Ejemplo 30

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

320

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. 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, 39.85% Pt) y solución de ácido perrémico (Alfa Aesar, 76.41% $HReO_4$) se aplicó gota a gota, mientras se agita, para el carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno. El carbono húmedo se secó a 100°C bajo vacío.

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/cm^2). 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

32

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 H2/mol del glicerol alimentado	1.03
	% de carbono/carbono en alimentación
CO2	31.79
Metano	7.35
Etano	7.28
Propano	5.25
Butano	0.56
Pentano	1.40
Hexano	2.05
Normal C7 - C13	0.87
Iso C4 - C13	2.87
Aromático C6 - C12	3.87
Naftaleno/naptenos C8 - C11	1.89
Olefinas C5 - C10	5.67
Compuestos oxigenados C4-C6 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
Propilen glicol en fase acuosa	2.79
1-propanol en fase acuosa	1.71
Alcohol de isopropilo en fase acuosa	1.28
C4/C5/C6 en fase acuosa	2.20

Producción de compuestos C5+ a partir de Alcoholes de azúcar

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 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

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. 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 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/cm^2).

Una fase orgánica se recolectó de la fase separada, pesada, y analizada con un GC-MS como se describe en el

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 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

Sulfato cargado K_2SO_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		
CO_2	48.9%	44.4%	27.4%
CH_4	14.5%	12.7%	6.1%
C_2H_6	18.9%	16.0%	6.0%
C_3H_8	9.4%	7.4%	4.8%
C_4H_{10}	0.6%	0.7%	0.2%
C_5H_{12}	1.0%	1.0%	0.3%
C_6H_{14}	1.1%	0.7%	0.1%
Hidrocarburos C_6^+ en fase orgánica	0.0%	0.4%	5.4%
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

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 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. La presión separadora se mantuvo a 600 psig (42.18 kg/cm^2).

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.

326

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

Sulfato cargado K_2SO_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
H2 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_2H_6	15.8%	11.9%
C_3H_8	19.9%	18.2%
C_4H_{10}	1.8%	3.0%
C_5H_{12}	2.3%	3.4%
C_6H_{14}	1.0%	1.7%
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

327

adición del carbono se completó, la mezcla se dejo 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. 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 húmero luego se secó a 100°C bajo vacío.

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

320

últimos 10.1 cm del reactor a 410°C. La presión separadora se mantuvo a 600 psig (42.18 kg/cm^2). 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 Antonia, 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 H2/mol de Sorbitol alimentado	1.36
% de carbono/carbono en alimentación	
CO2	44.37
Metano	9.24
Etano	8.25
Propano	11.74
Butano	6.53
Pentano	5.66
Hexano	3.79
Normal C7 – C13	0.08
Isoparafina C4 – C13	0.99
Aromático C6 – C12	2.45
Naftaleno/naptenos C8 – C11	0.93
Olefinas C5 – C10	0.45
Compuestos oxigenados C4 – C6 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 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 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 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-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 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.

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 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.

Ejemplo 42

El ácido fosfórico se diluyó con agua desionizada y se agregó por humedad incipiente a un soporte de Davicat SiO_2/Al_2O_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.

Ejemplo 43

Una solución de nitrato de níquel acuosa se agregó a una preparación de zeolita ZSM de enlace de alúmina ($SiO_2:Al_2O_3$ 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.

Ejemplo 44

Una solución de nitrato de galio acuosa se agregó a una preparación de zeolita ZSM-5 de enlace de alúmina (SiO_2:Al_2O_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.

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/cm^2) y 625 psig (43.9375 kg/cm^2), 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

394

importantes componentes aromáticos y parafínicos.

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

Catalizador		La/mordenito	Ni/mordenito	Eu/mordenito	Eu/mordenito	Ga/Beta	Fosforo/silice-alúmina al 5%	Ni / 30:1 SiO2:Al2O3 ZSM-5	Ga/ 80:1 SiO2:Al2O3 ZSM-5
Experimento		FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
Alimentación		2-pentanol al 50%	Alcohol de isopropilo al 50%	2-pentanol al 59%	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	1.3	1.5	29.0	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 del Ejemplo 44 se siguió con la excepción de que el material ZSM-5 de enlace de alúmina tiene una relación SiO_2:Al_2O_3 de 30:1.

Ejemplo 47

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/cm^2). En esta investigación, 11.3 gramos del catalizador se cargaron en un reactor de tubo de acero inoxidable de 8.5 mm de 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 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,

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 C_{5+} como una función de tiempo. La 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.

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 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 acumulación de depósitos carbonáceos que limitan la accesibilidad de los reactivos de los sitios activos.

337

Ejemplo 48

Una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico y ácido

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 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 corriente de hidrógeno que fluye a 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 del Ejemplo 44 se siguió con la excepción de que el material ZSM-5 de enlace de alúmina tiene una relación SiO_2:Al_2O_3 de 150:1.

Ejemplo 50

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

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 posteriormente se calcinó en una corriente de aire que fluye a 400°C.

Ejemplo 51

El mismo procedimiento usado para preparar el 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 SiO_2:Al_2O_3 (Zeolyst 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 y posteriormente se

339

calcinaron a 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.

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°C.

340

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.

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 indica en la Tabla 13. Los productos de hidrocarburo de estos estudios, descritos en la Tabla 13, se agruparon en una

341

fracción C_{4-}, que están predominantemente presentes en la fase de gas a temperatura y presión ambiente, y una fracción C_{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 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

342

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 C_{4-} totales	% 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 C_{5+} totales	% 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 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 descontinuó mientras que el flujo de nitrógeno continuó. Las segundas temperaturas del bloque de reactor luego se redujeron hasta 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

344

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:

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,

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

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 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.

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.

346

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 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 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 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 $C_{1-6}O_{1-6}$.

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, xilosa, arabitol, eritritol, glicerol, isomalta, lactitol,

347

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 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 hidroxi carboxílico, ácido carboxílico, y 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, 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, 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-metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetil-tetrahidrofurano, 2-etil-

340

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

11. El método de conformidad con la reivindicación 1, en 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.

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 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}, C_{12-24} y una mezcla de los mismos.

349

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 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 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 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.

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 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 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 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.

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 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

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.

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 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 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, un fenilo y una combinación de los mismos.

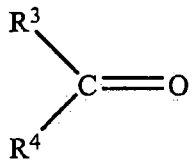
28. El método de conformidad con la reivindicación 27, en donde el grupo sustituido es un miembro seleccionado del grupo que consiste de un alquilo C_{3-4} ramificado, un alquilo C_{1-4} de cadena recta, un alquileno C_{3-4} ramificado, un alquileno C_{2-4} de cadena recta, un fenilo y una combinación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

372

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 grupo que consiste de un alquilo C_{4+} ramificado, alquilo C_{4+} de cadena recta, un alquileno C_{4+} ramificado, un alquileno 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 sustituido, un arilo, un fenilo y una combinación de los mismos.

30. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la cetona C_{4+} comprende un compuesto de acuerdo a la fórmula



en donde R^3 y R^4 son independientemente un 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 cicloalcano C_{5+} sustituido, un cicloalcano C_{5+} no sustituido, un cicloalqueno C_{5+} sustituido, un cicloalqueno C_{5+} no sustituido, un arilo, un fenilo y una combinación de los mismos.

31. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el catalizador de condensación comprende un miembro

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 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, ácico inorgánico, resina 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 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 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, 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 tugsteno, 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, 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, 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, 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.

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 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 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 39, en donde el catalizador ácido comprende una zeolita de aluminosilicato que contiene el anillo de pentasilo bifuncional.

43. El método de conformidad con la reivindicación 42, en donde el catalizador ácido comprende además un modificador seleccionado del grupo que consiste de Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta, un lantánido, y una combinación de los mismos.

44. El método de conformidad con la reivindicación 42, 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.

45. El método de conformidad con la reivindicación 31, 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.

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.

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 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.

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, 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.

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.

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 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 Al_2O_3, una combinación de MgO y ZrO_2, y una combinación de ZnO y Al_2O_3.

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.

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.

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, Cu, Ag, Au, Sn, Ge, P, Al, Ga, In, Tl, y una combinación de los mismos.

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, 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.

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.

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.

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 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 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 acuerdo a las reivindicaciones 57-60.

360

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.

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 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 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 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 alrededor de 100°C hasta alrededor de 450°C, y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el

361

hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

70. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de 100°C hasta alrededor de 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 donde la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de 80°C hasta 400°C, y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

72. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de 100°C hasta 600°C, y, en donde la presión de desoxigenación es al menos 0.1 atmósfera.

73. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de 80°C hasta alrededor de 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 200°C hasta alrededor de 280°C, y, en donde la presión de desoxigenación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son líquidos.

362

75. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de desoxigenación está en el intervalo de alrededor de 100°C hasta 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 200°C hasta 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 100°C hasta 450°C, y, en donde la presión de reformación y presión de desoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 72 psig hasta 1300 psig (5.06 hasta 91.39 kg/cm^2).

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 120°C hasta 300°C, y, en donde la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 72 psig hasta 1200 psig (5.06 hasta 84.36 kg/cm^2).

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 200°C

hasta 280°C, y, en donde la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 200 psig hasta 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 alrededor de 80°C hasta 500°C, y, en donde la presión de condensación está en el intervalo de alrededor de 0 psig hasta 1200 psig (0 hasta 84.36 kg/cm^2).

81. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de condensación está en el intervalo de alrededor de 125°C hasta 450°C, y, en donde la presión de condensación es al menos 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 125°C hasta 250°C, y, en donde la presión de condensación está en el intervalo de alrededor de 0 psig hasta 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 250°C hasta 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.

364

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 insignificativamente efectiva del H_2 externo.

86. El método de conformidad con la reivindicación 2, en donde la relación molar de los átomos oxígenados 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°C y la presión de hidrogenólisis está en el intervalo de alrededor de 10 psig hasta 2400 psig (0.703 hasta 168.72 kg/cm^2).

89. El método de conformidad con la reivindicación 88, en donde la temperatura de hidrogenólisis está en el intervalo de alrededor de 110°C hasta 300°C.

90. El método de conformidad con la reivindicación 87, en donde el catalizador de hidrogenólisis comprende un

365

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 H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 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 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.

96. El método de conformidad con la reivindicación 95, en donde la temperatura de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de 80°C hasta 250°C, y, en donde la presión de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de 100 psig hasta 2000 psig (7.03 hasta 140.6 kg/cm^2).

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, 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 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, en donde el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado, o una combinación de los mismos.

101. El método de conformidad con la reivindicación 1, 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

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, Cr, 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 C_{4+}, caracterizado porque comprende:

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 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

360

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 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 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 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.

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 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 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 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 a las reivindicaciones 55-60.

370

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, 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.

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 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, aleaciones de los mismos, y una combinación de los mismos.

371

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.

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, en donde la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de 100°C hasta alrededor de 450°C, y, en donde la presión de reformación es una presión donde el agua y el hidrocarburo oxigenado son gaseosos.

121. El método de conformidad con la reivindicación 104, en donde la temperatura de reformación está en el intervalo de alrededor de 80°C hasta 400°C, y, en donde la presión de 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 100°C hasta 600°C, y, en donde la presión de desoxigenación es al menos 0.1 atmósfera.

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 100°C

hasta 450°C, y, en donde la presión de reformación y presión de deoxigenación están en el intervalo desde alrededor de 72 psig hasta 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 80°C hasta 500°C, y, en donde la presión de condensación es al menos 0.1 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 oxigenado en presencia del catalizador de condensación.

126. El método de conformidad con la reivindicación 104, 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 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. 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 se adapta para configurarse como flujo, lote, semi-lote, multi-sistema o una combinación de los mismos.

132. El método 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 un recipiente del reactor.

133. El método de conformidad con la reivindicación 131,

en donde se realiza en el sistema de reactor de flujo continúo en equilibrio en régimen permanente.

134. El método 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 desoxigenación, y, un lecho de condensación adaptado para contener el catalizador de condensación.

135. El método de conformidad con la reivindicación 134, en donde el lecho de reformación y lecho de desoxigenación se orientan en una configuración en 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 de conformidad con las 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 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 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 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 de conformidad con la reivindicación 133, en donde el sistema de reactor de flujo contínuo se orienta para proporcionar el flujo horizontal, vertical o diagonal.

141. El método 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 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 110°C hasta 300°C.

144. El método de conformidad con la reivindicación 107, en donde el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado o una combinación de los mismos.

145. El método de conformidad con la reivindicación 106,

en donde la temperatura de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de 80°C hasta 250°C, y, en donde la presión de hidrogenación está en el intervalo de alrededor de 100 psig hasta 2000 psig (7.03 hasta 140.6 kg/cm^2).

146. El método de conformidad con la reivindicación 106, en donde el H_2 comprende el H_2 generado *in situ*, H_2 externo, H_2 reciclado o una combinación de los mismos.

147. 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 azúcar, furfural, ácido carboxílico, cetona, furano, y una mezcla de 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 H_2 en 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 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 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.

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, 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 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 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 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 atómicamente.

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

proporcionar una solución acuosa que comprende agua y un miembro seleccionado del grupo que consiste de un 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 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 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 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.

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.

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 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, 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 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 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+}, 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 reivindicaciones 12-30, 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.

157. Una composición caracterizada porque comprende uno o más compuestos C_{4+} hechos por cualquiera de los métodos de conformidad con las reivindicaciones 1-156.

158. La composición de conformidad con la reivindicación 157, en donde la composición comprende un miembro seleccionado del grupo de benceno, tolueno, xileno, etil benceno, para xileno, meta xileno, orto xileno, aromáticos C_9, isómeros de los mismos y mezclas de los mismos.

RESUMEN

Los procesos y sistemas del reactor se proporcionan para 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-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.

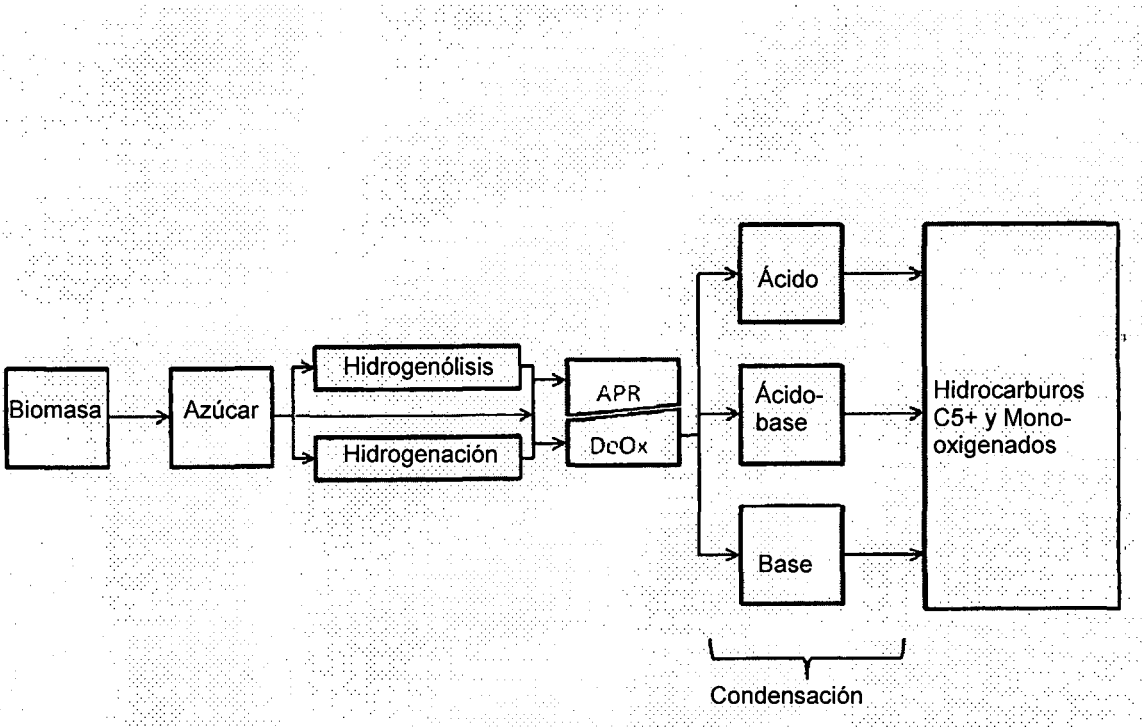

Biomasa
Azúcar
Hidrogenólisis
Hidrogenación
APR
DcOx
Ácido
Ácido-base
Base
Hidrocarburos C5+ y Mono-oxigenados
Condensación

Fig. 1

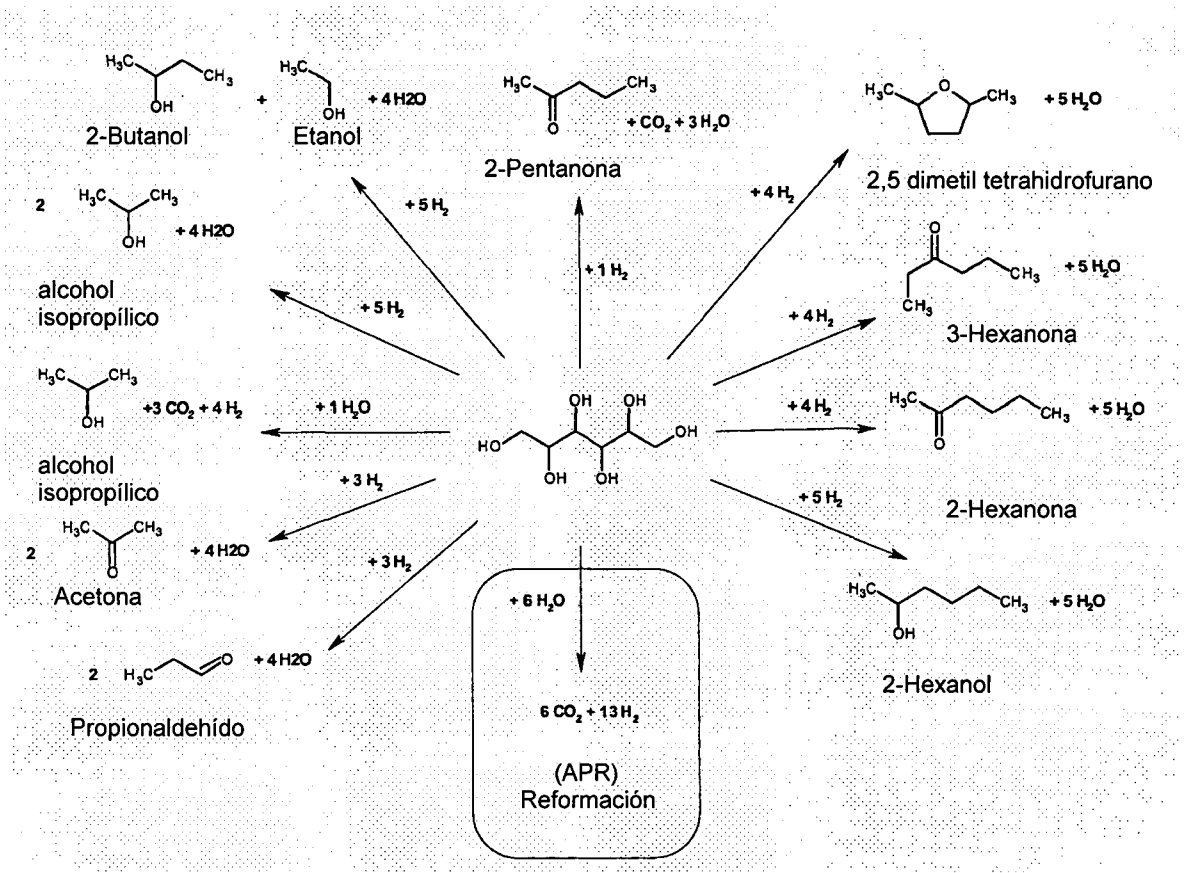

2-Butanol
Etanol
+ 4 H2O
2-Pentanona
+ CO2 + 3 H2O
+ 5 H2O
2,5 dimetil tetrahidrofurano
+ 4 H2
+ 5 H2
+ 1 H2
alcohol isopropílico
+ 4 H2O
+ 5 H2
+ 4 H2
3-Hexanona
+ 5 H2O
+ 3 CO2 + 4 H2
+ 1 H2O
alcohol isopropílico
+ 4 H2
2-Hexanona
+ 5 H2O
+ 3 H2
+ 5 H2
Acetona
+ 4 H2O
+ 3 H2
+ 6 H2O
2-Hexanol
+ 5 H2O
Propionaldehído
+ 4 H2O
6 CO2 + 13 H2
(APR)
Reformación

Fig. 3

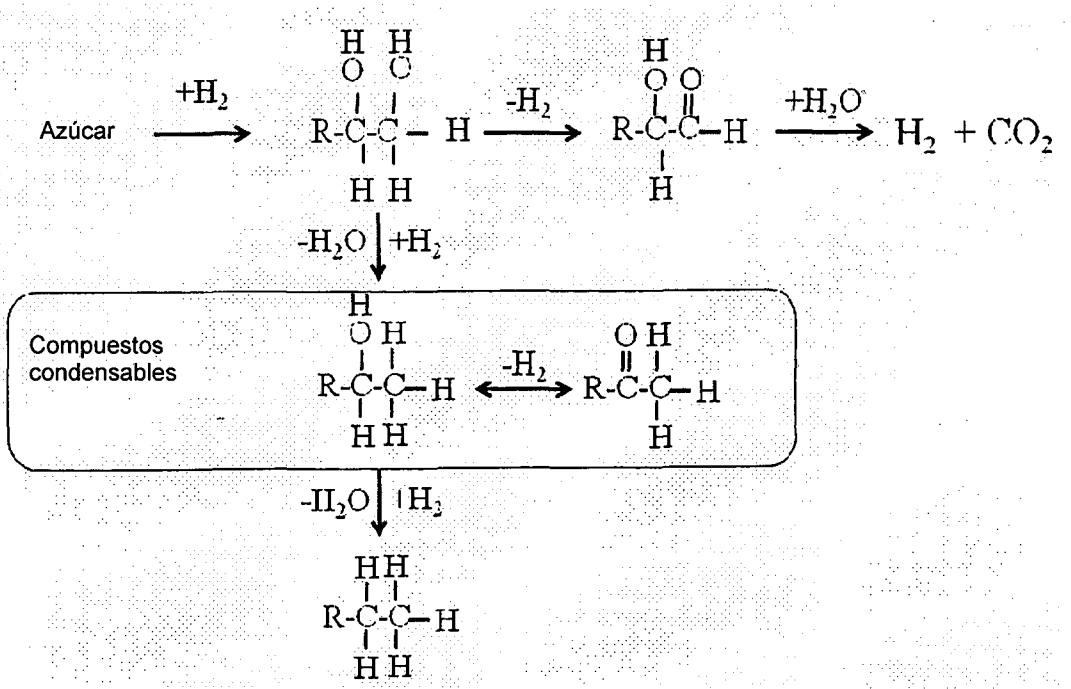

Azúcar
+H2
-H2
+H2O
H2 + CO2
-H2O
+H2
Compuestos condensables
-H2
-H2O
+H2

Fig. 2

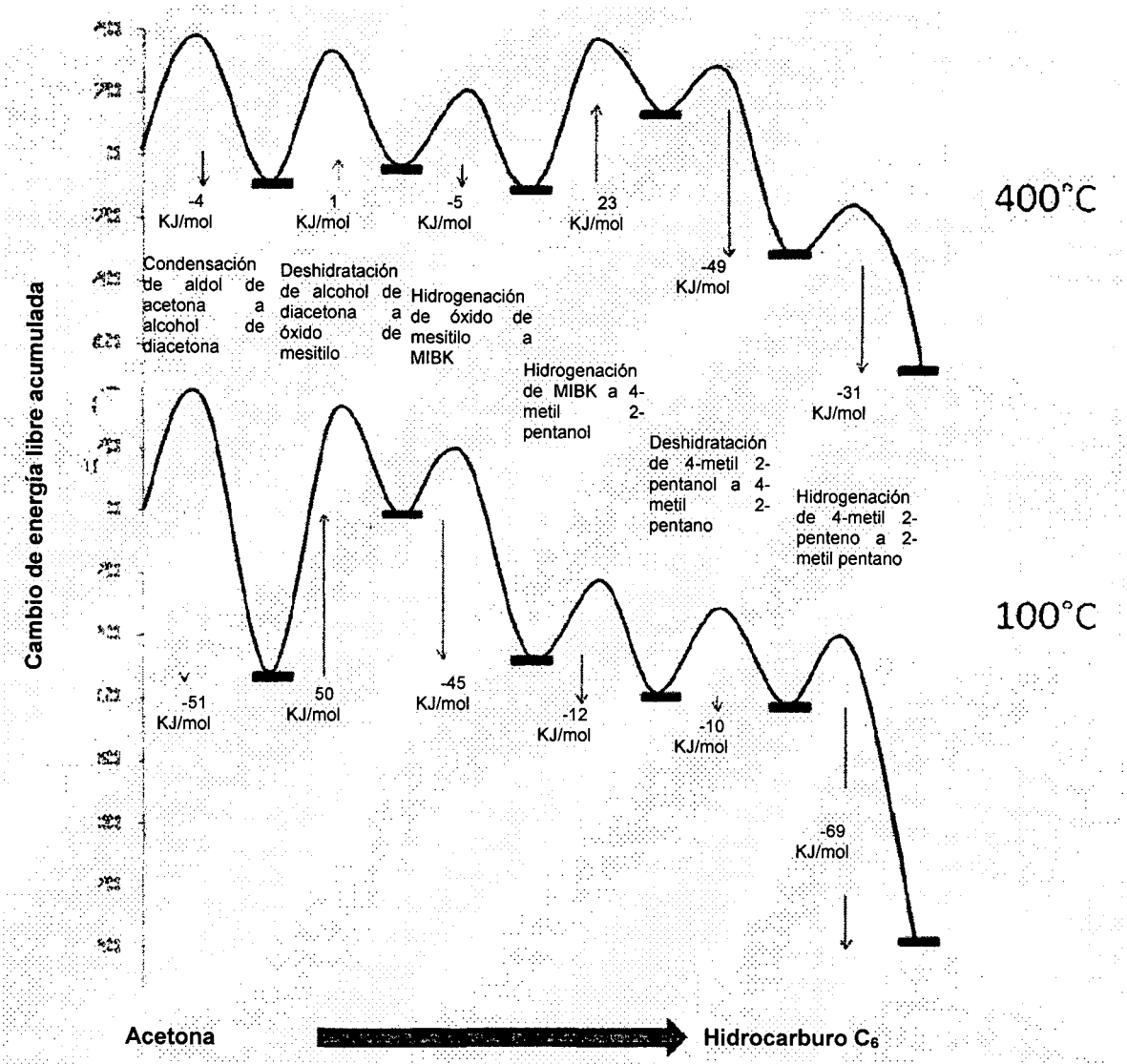

Cambio de energía libre acumulada
400°C
-4 KJ/mol
1 KJ/mol
-5 KJ/mol
23 KJ/mol
-49 KJ/mol
-31 KJ/mol
Condensación de aldol de acetona a alcohol de diacetona
Deshidratación de alcohol de diacetona a óxido de mesitilo
Hidrogenación de óxido de mesitilo a MIBK
Hidrogenación de MIBK a 4-metil 2-pentanol
Deshidratación de 4-metil 2-pentanol a 4-metil 2-pentano
Hidrogenación de 4-metil 2-penteno a 2-metil pentano
100°C
-51 KJ/mol
50 KJ/mol
-45 KJ/mol
-12 KJ/mol
-10 KJ/mol
-69 KJ/mol
Acetona
Hidrocarburo C6

Fig. 4

387

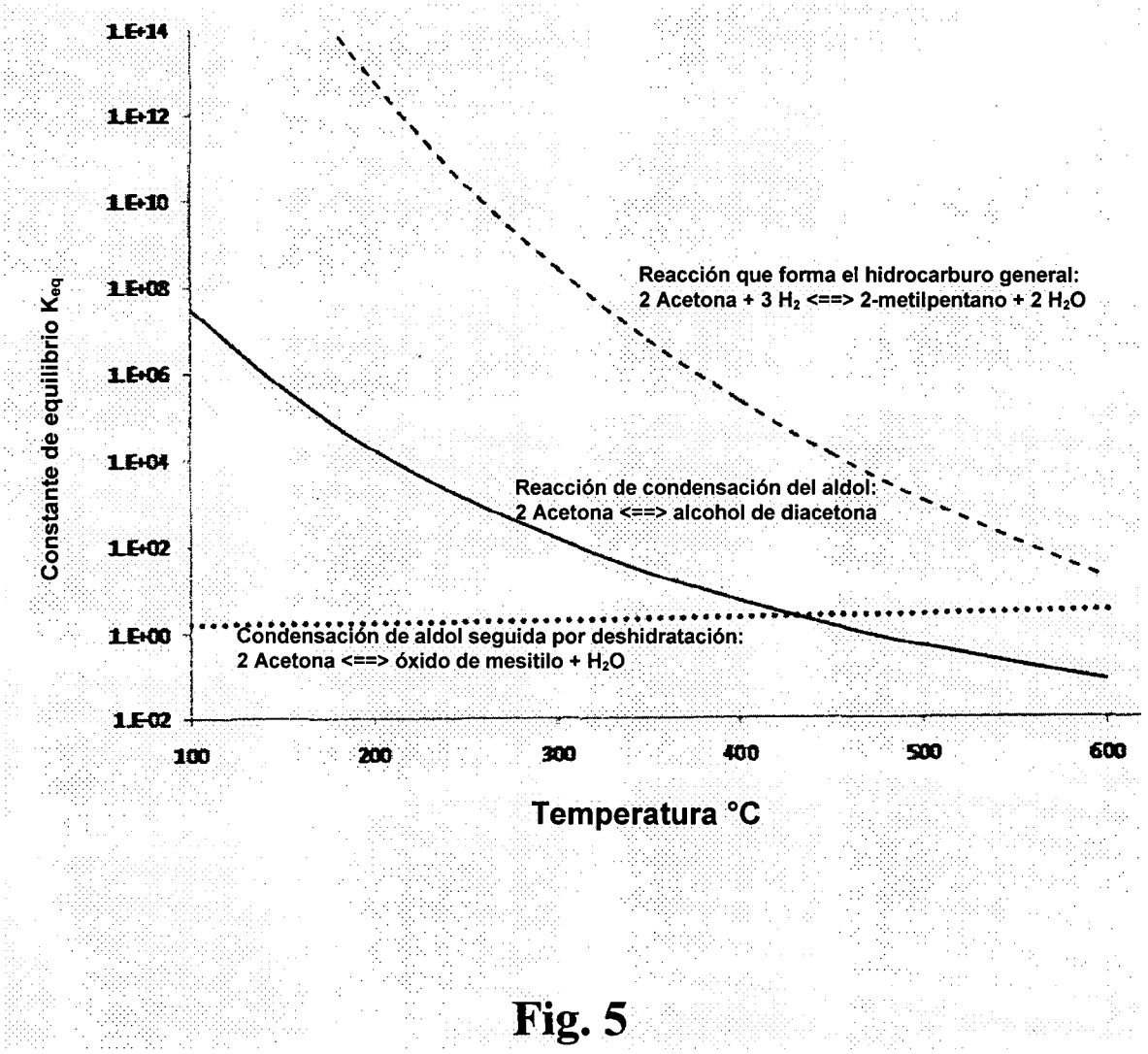

1.E+14
1.E+12
1.E+10
1.E+08
1.E+06
1.E+04
1.E+02
1.E+00
1.E-02
Constante de equilibrio K_{eq}
100
200
300
400
500
600
Temperatura °C
Reacción que forma el hidrocarburo general:
2 Acetona + 3 H_2 <==> 2-metilpentano + 2 H_2O
Reacción de condensación del aldol:
2 Acetona <==> alcohol de diacetona
Condensación de aldol seguida por deshidratación:
2 Acetona <==> óxido de mesitilo + H_2O

Fig. 5

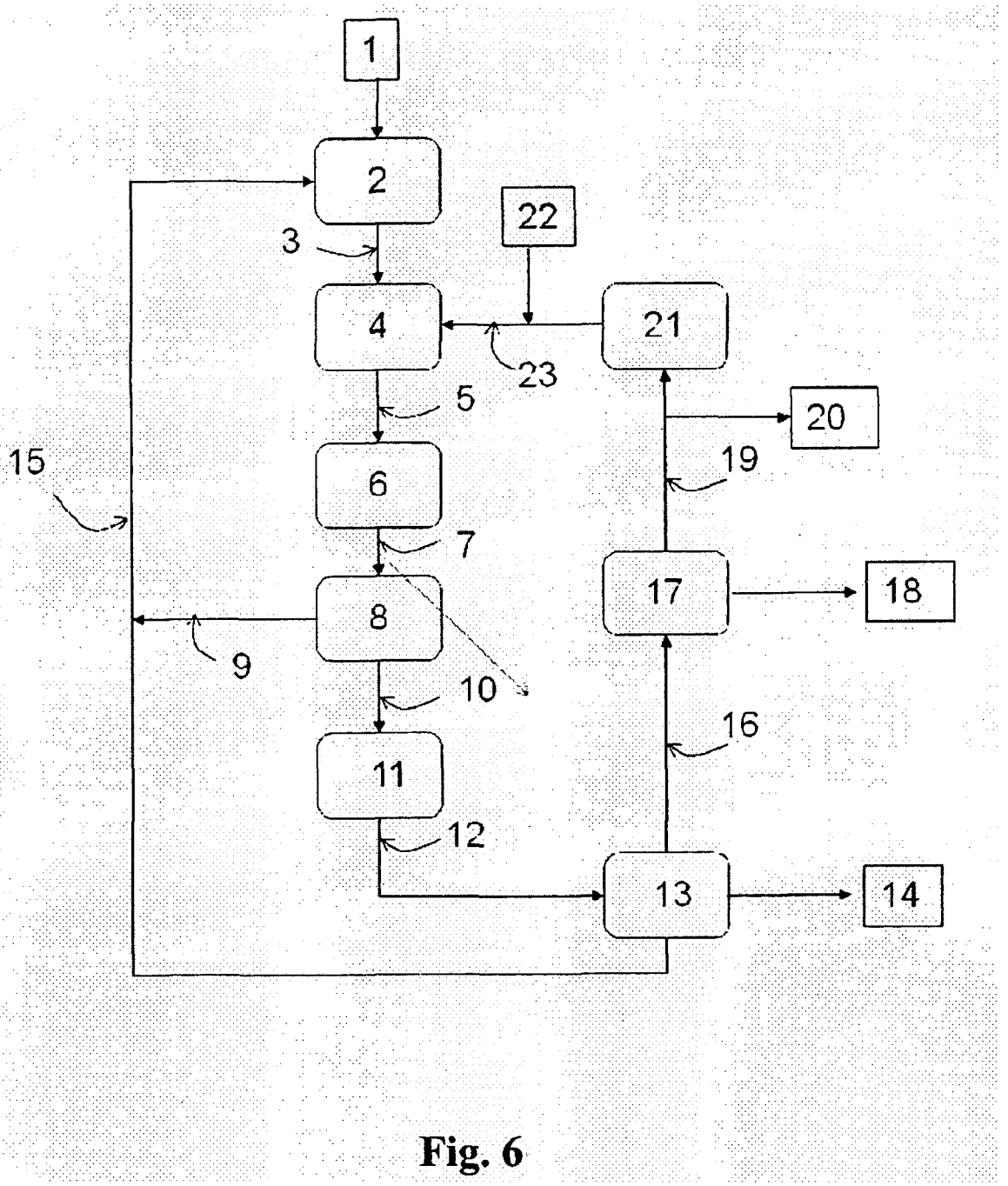


Fig. 6

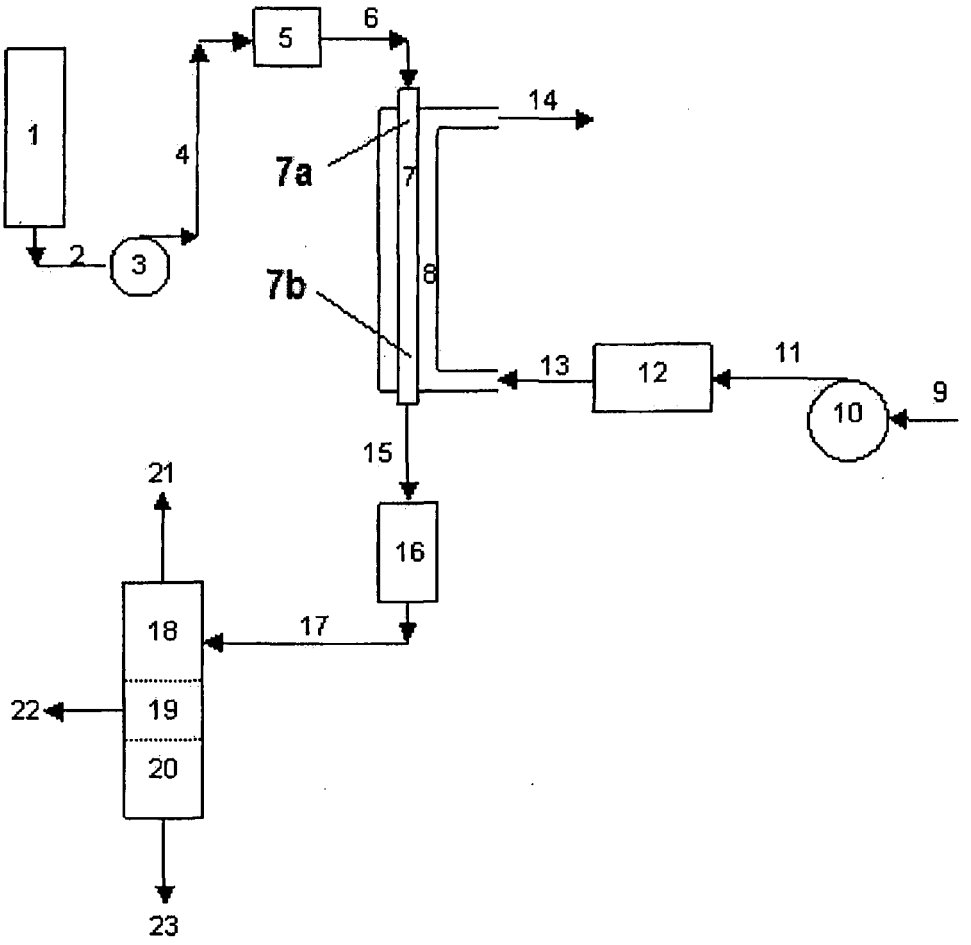


Fig. 7

390

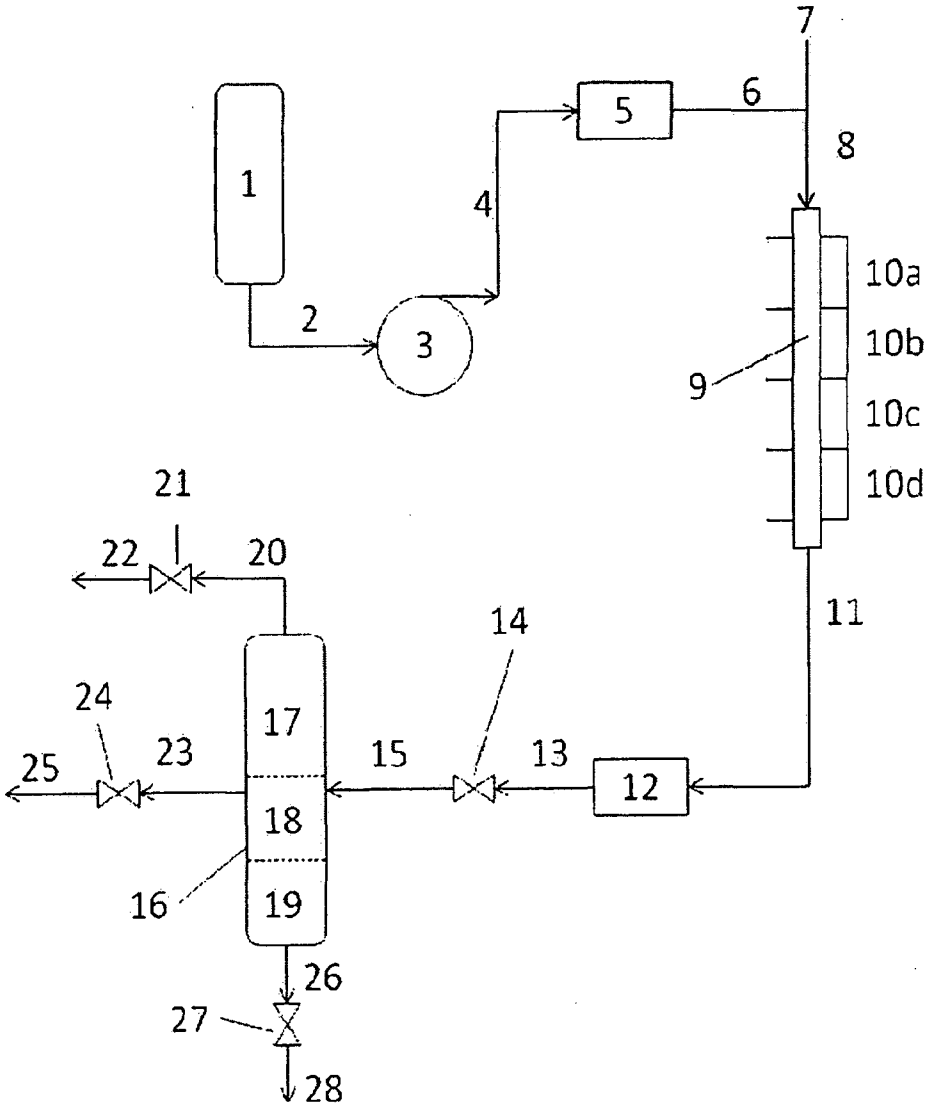

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

Fig. 8

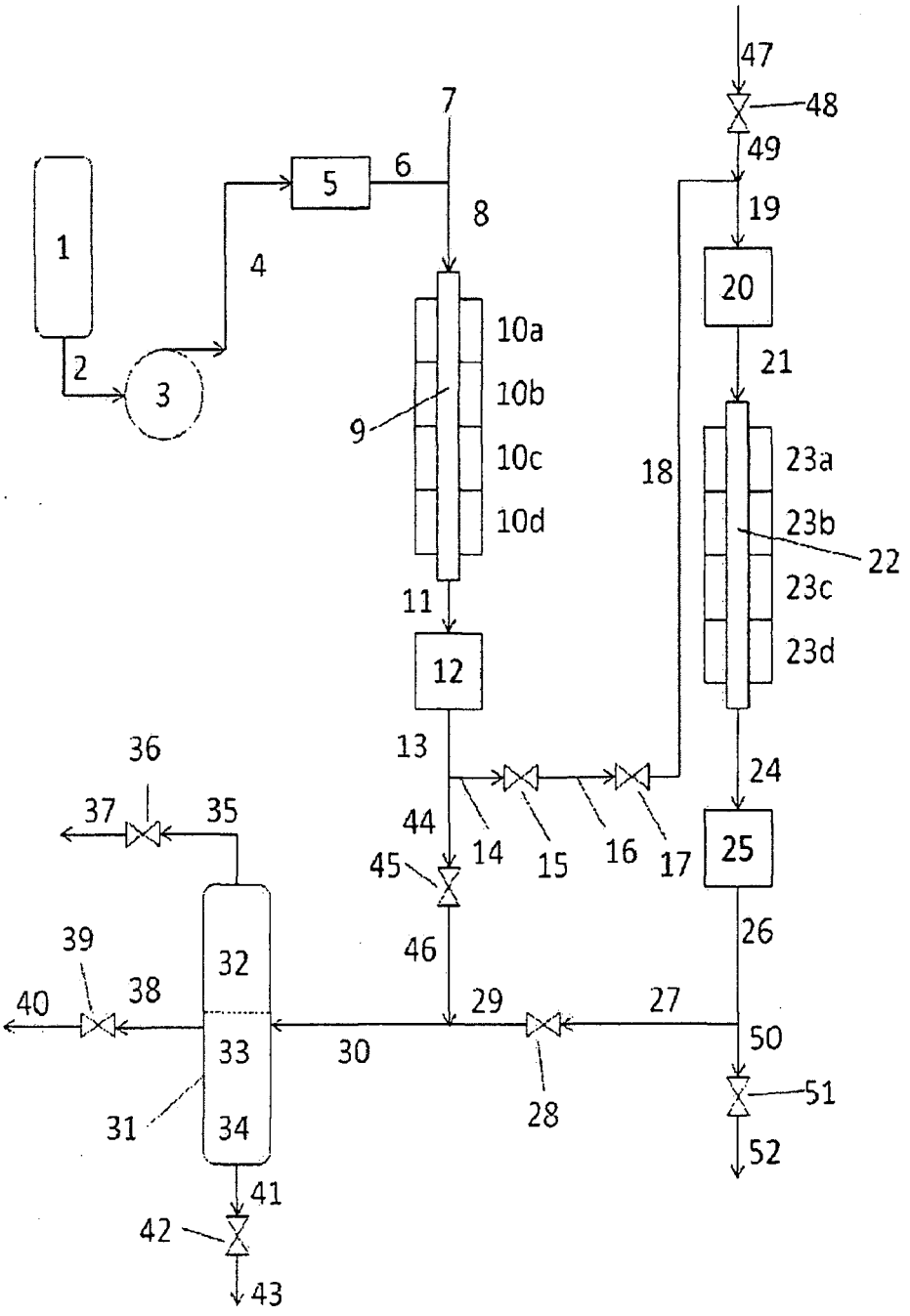

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10a
10b
10c
10d
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23a
23b
23c
23d
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

Fig. 9

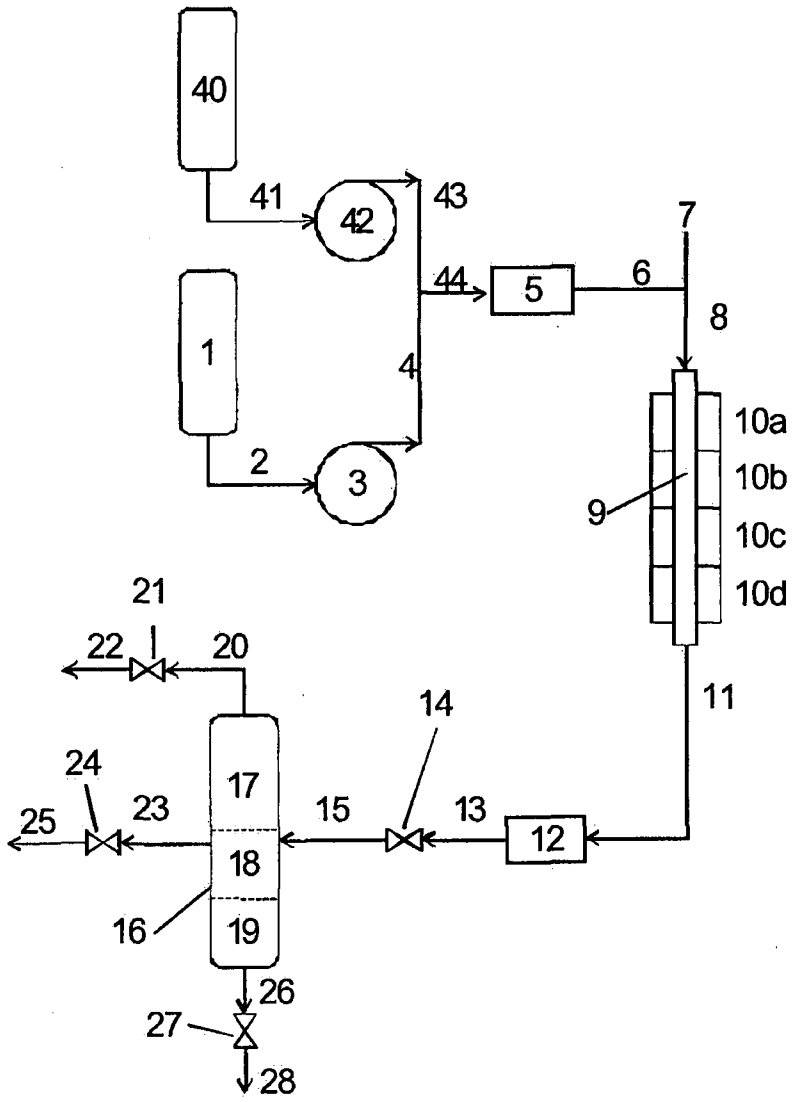

40
41
42
43
44
5
6
7
8
1
4
2
3
10a
10b
10c
10d
9
21
22
20
11
14
24
17
23
15
13
12
25
18
16
19
26
27
28

Fig. 10

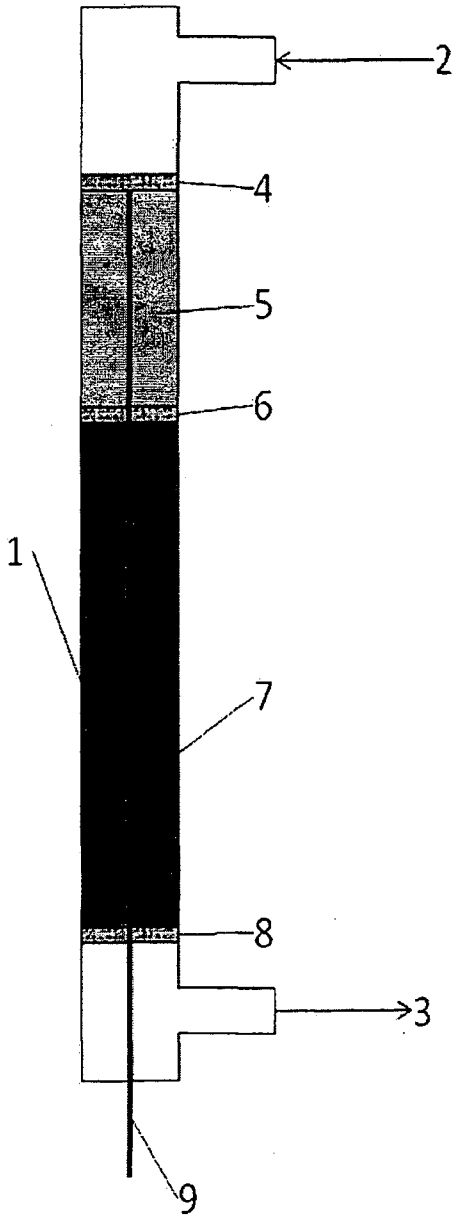


Fig. 11

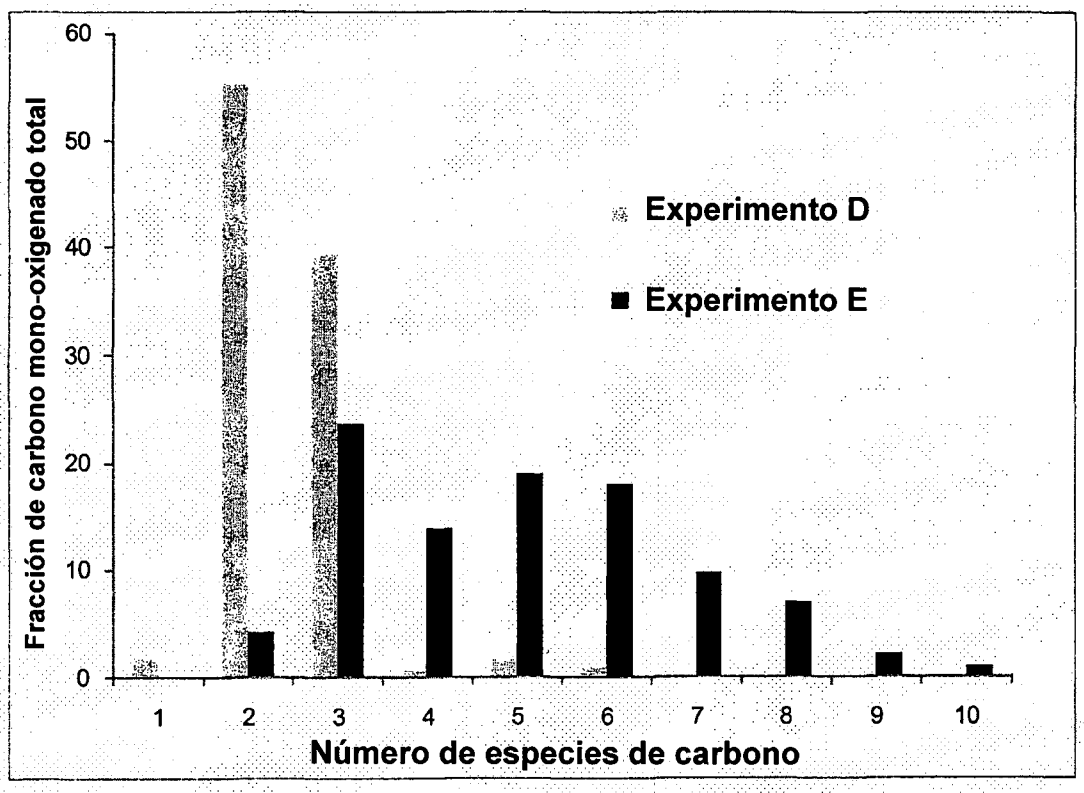

60
50
40
30
20
10
0
Fracción de carbono mono-oxigenado total
Experimento D
Experimento E
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Número de especies de carbono

Fig. 12

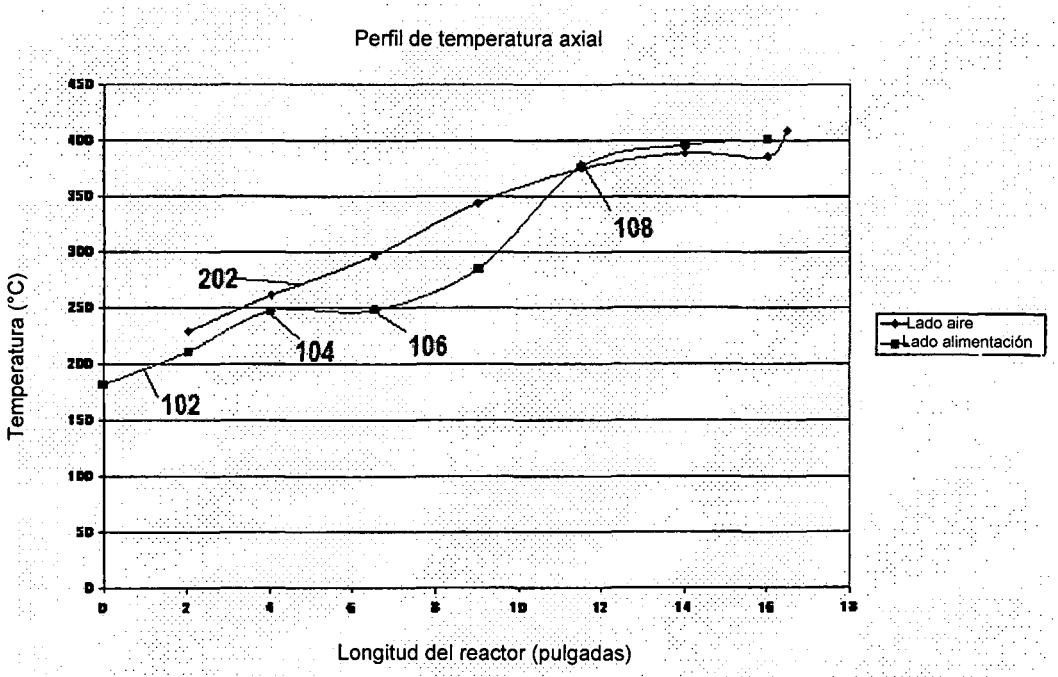

Perfil de temperatura axial
Temperatura (°C)
Longitud del reactor (pulgadas)
Lado aire
Lado alimentación
102
104
106
108
202

Fig. 13

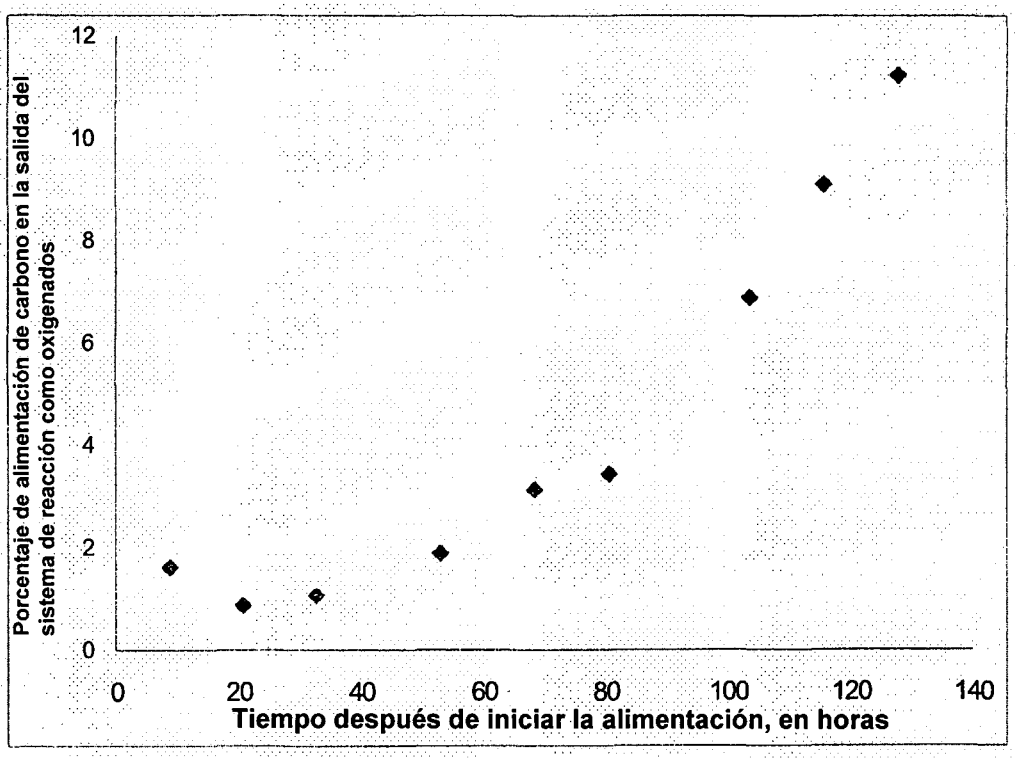

Porcentaje de alimentación de carbono en la salida del sistema de reacción como oxigenados
12
10
8
6
4
2
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo después de iniciar la alimentación, en horas

Fig. 14

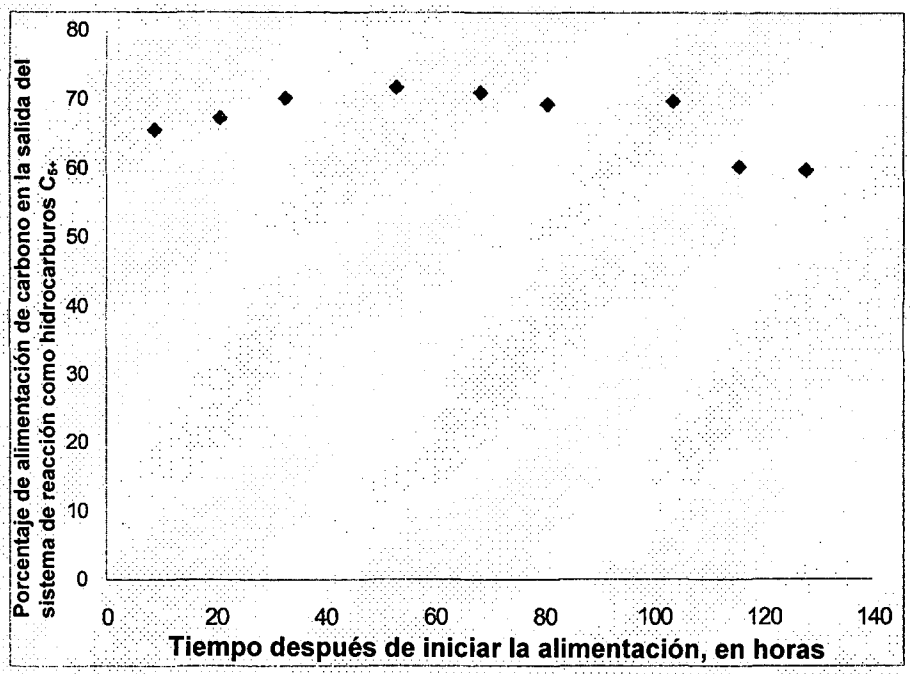

Porcentaje de alimentación de carbono en la salida del sistema de reacción como hidrocarburos C_{5+}
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo después de iniciar la alimentación, en horas

Fig. 15

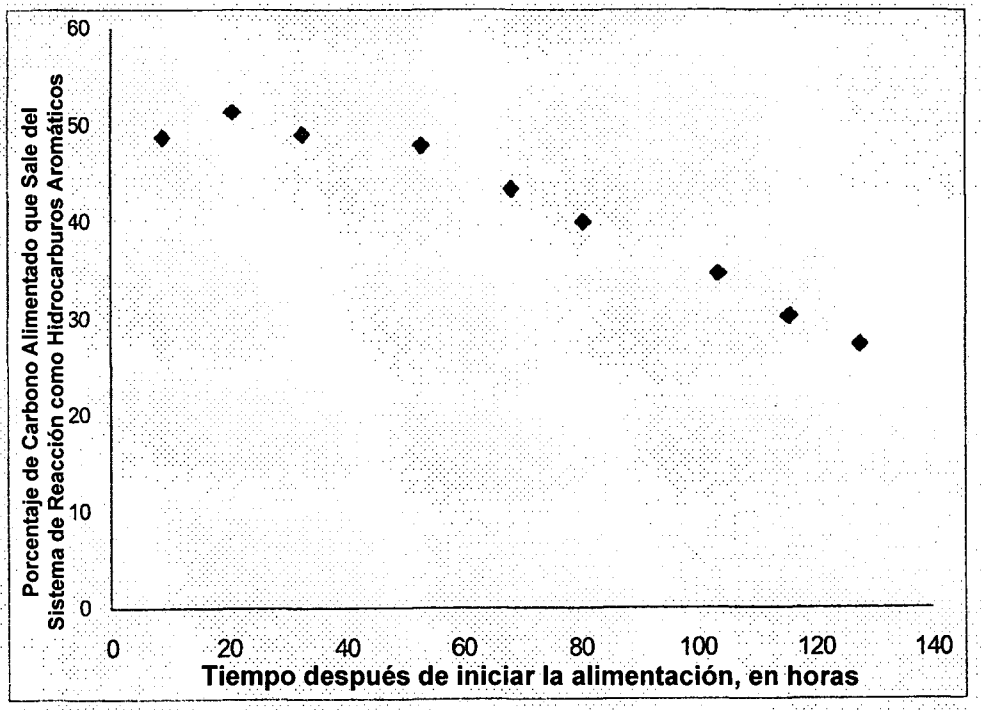

Porcentaje de Carbono Alimentado que Sale del Sistema de Reacción como Hidrocarburos Aromáticos
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiempo después de iniciar la alimentación, en horas

Fig. 16

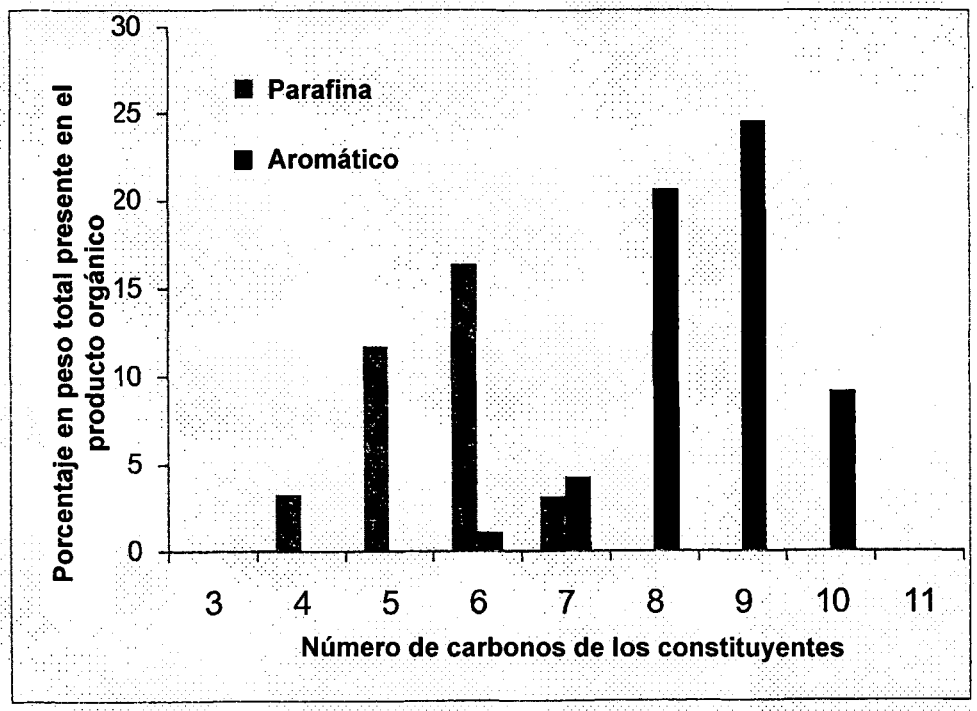

30
25
20
15
10
5
0
Parafina
Aromático
Porcentaje en peso total presente en el producto orgánico
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Número de carbonos de los constituyentes

Fig. 17

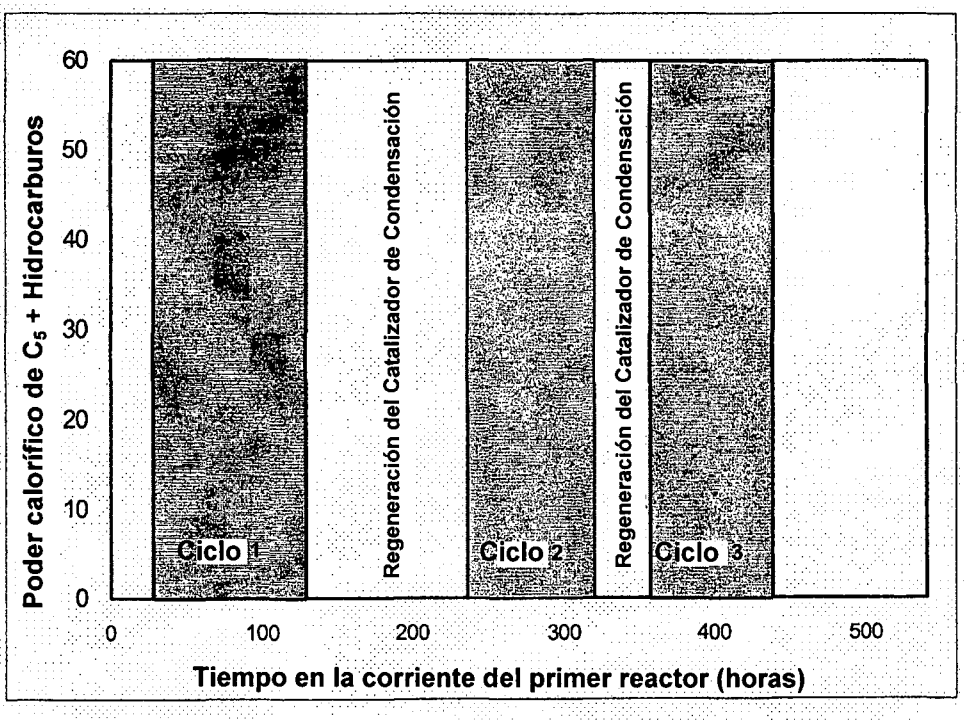

Poder calorífico de C_5 + Hidrocarburos
60
50
40
30
20
10
0
Ciclo 1
Regeneración del Catalizador de Condensación
Ciclo 2
Regeneración del Catalizador de Condensación
Ciclo 3
0
100
200
300
400
500
Tiempo en la corriente del primer reactor (horas)

Fig. 18

401

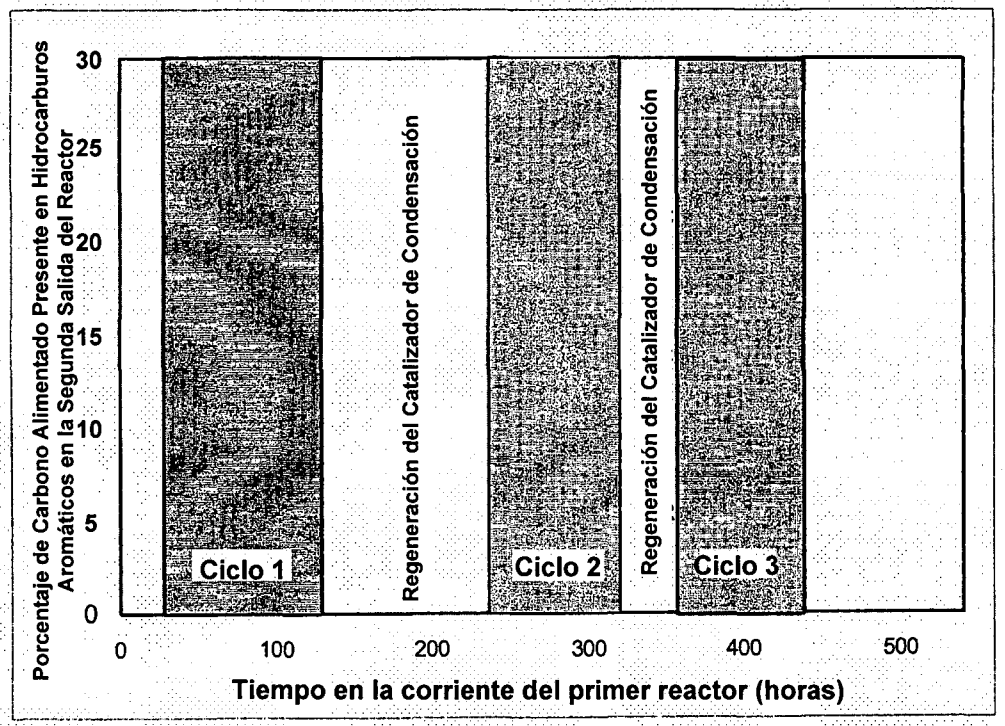

Porcentaje de Carbono Alimentado Presente en Hidrocarburos Aromáticos en la Segunda Salida del Reactor
30
25
20
15
10
5
0
Ciclo 1
Regeneración del Catalizador de Condensación
Ciclo 2
Regeneración del Catalizador de Condensación
Ciclo 3
0
100
200
300
400
500
Tiempo en la corriente del primer reactor (horas)

Fig. 19

402

1691 VIRENT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 57,903
FECHA : AGOSTO 4 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-111111- -00000-0000
Fecha: 2009-10-07 16:13:32 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 404

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	54203111	04/08/2009	7,361,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL : $	540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

407

1641 DIRECT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 57,904
FECHA : AGOSTO 4 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-111111- -00000-0000
Fecha: 2009-10-07 16:13:32 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 404

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	54203111	04/08/2009	7,361,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO		TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99	OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	3,575,000.00
			TOTAL : $	3,575,000.00

SON: TRES MILLONES QUINIENTOS SETENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

404

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCIÓN [ ] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Descripción de la invención [ ]
- Dibujos de ser estos pertinentes [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

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

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica del esquema trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-111121 -00000-0000
Fecha: 2009-10-07 16:13:32 Dep. 2020 NUECREACIO
Tra. 11 PATENTES II Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACIÓN Folios: 404

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5,7y10
Conmutador: 3 82 0840
Fax: 3505220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO

REFERENCIA	Radicación No.	9 111111
	Solicitud internacional	PCT/US2008/056330
	Fecha inicio fase nacional	08/10/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	11600

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. En la documentación allegada no se evidencia la existencia y representación de la sociedad solicitante, por lo tanto debe allegar el documento que así lo acredite.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continua en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.:9 111111

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 16 OCT. 2009
adpa11