

REPUBLICA DE COLOMBIA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-122746- -00000-0000

Fecha: 2014-06-06 16:00:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 12 **13**

T= F= 12

PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE No. _____

Contiene los documentos relativos a la solicitud de Patente de:

Título: DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOLES PARA INCREMENTAR LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Solicitante: VIRENT, INC.

De MADISON, WISCONSIN, EE.UU.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO C.

Bogotá, D.C., Mayo de 2014

WF- 7444



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-122746- -00000-0000

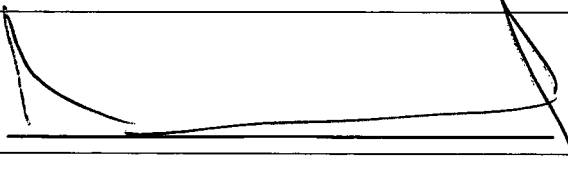
Fecha: 2014-06-06 16:00:44
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 12 13

e radicación

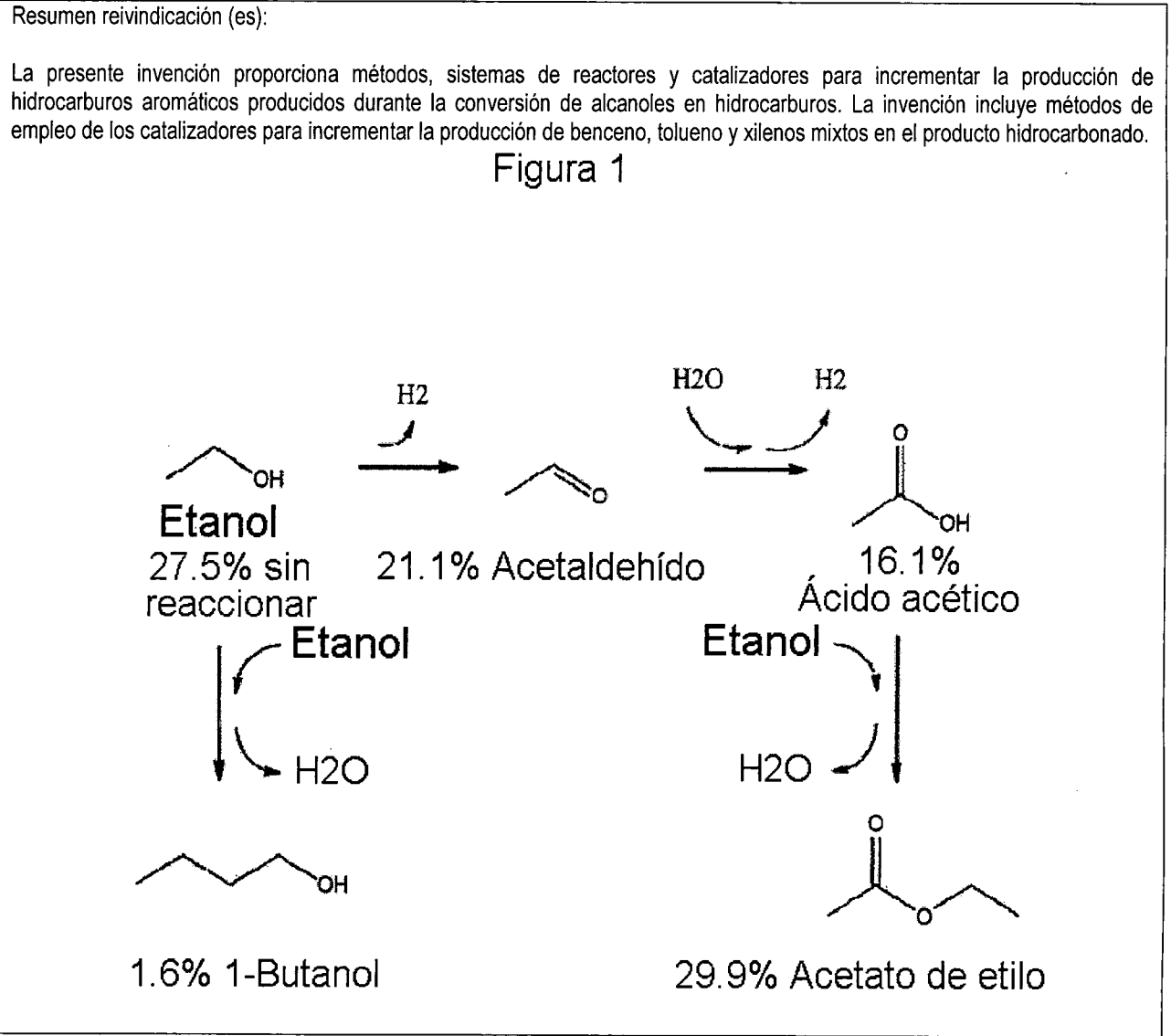
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/062341	Fecha 29/11/2011
Publicación Internacional No.		WO2013077885	Fecha 30/05/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOLES PARA INCREMENTAR LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C07C 1/207 (2006.01), C07C 15/04 (2006.01), C07C 15/06 (2006.01), C07C 15/08(2006.01), C07C 45/38 (2006.01)			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
1. VIRENT, INC.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		3571 Anderson Street	No. TELÉFONO
CIUDAD		Madison	CORREO ELECTRÓNICO
DEPARTAMENTO/ESTADO		Wisconsin	NACIONALIDAD O
PAÍS DE RESIDENCIA		Estados Unidos de América	LUGAR DE CONSTITUCIÓN Estados Unidos de América
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. BLOMMEL		Paul G.	Estados Unidos de América
2. YUAN		Li	China
3. VAN STRATEN		Matt	Estados Unidos de América
4. LYMAN		Warren	Estados Unidos de América
5. CORTRIGHT		Randy	Estados Unidos de América
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América	Wisconsin	Orregon	684 Hawkinson Road
2. Estados Unidos de América	Wisconsin	Madison	4859 Sheboygan Ave., #310
3. Estados Unidos de América	Wisconsin	Madison	4591 Lotus Lane
4. Estados Unidos de América	Wisconsin	Madison	26 Singleton Ct.
5. Estados Unidos de América	Wisconsin	Madison	2117 Chadbourne Avenue
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
JARAMILLO CAMPUZANO		MAURICIO	C.C. 80.421.942 T.P. 74.555
DIRECCIÓN		Calle 67 NO. 7 – 35, oficina 1204	No. TELÉFONO 3192900
CIUDAD		Bogotá D.C.	CORREO ELECTRÓNICO jbenoit@gpzlegal.com
PAÍS		Colombia	No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL 08-129829

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN 1.Estados Unidos de América 2. 3.		CÓDIGO PAÍS US	(31) NÚMERO 13/304,052	(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 2011/11/23
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>			
				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 39 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 28 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 3 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.		Documentación Jurídica 9. ☒ Poderes, si fuera el caso. Expediente No. 08-129829 10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ☐ Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT
---	---

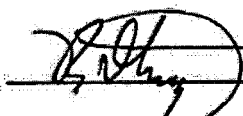
(21) No. de solicitud:	(51) int. Cl: C07C 1/207 (2006.01), C07C 15/04 (2006.01), C07C 15/06 (2006.01), C07C 15/08(2006.01), C07C 45/38 (2006.01)
(22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s): VIRENT, INC.
(30) Prioridad:	(72) Inventor(es): Paul G. BLOMMEL Li YUAN Matt VAN STRATEN Warren LYMAN Randy CORTRIGHT
(31) No. Prioridad: 13/304,052	
(32) Fecha: 23/11/2011	
(33) Pais: Estados Unidos de América	(74) Apoderado(s): MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
(54) Título: DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOL PARA INCREMENTAR LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional: 23/06/2014	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	(87) Publicación internacional
Fecha: 29/11/2011	Fecha: 30/05/2013
No. de solicitud PCT: PCT/US2011/062341	No. Publicación: WO2013077885



Colombia

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s) CORTRIGHT, Randy, D. Domiciliado (s) en 2117 Chadbourne Avenue, Madison, WI 53726, US Aquí llamado(s) CEDENTE, propietario (s) de los siguientes derechos de propiedad intelectual:	I (we), the undersigned: CORTRIGHT, Randy, D. Domiciled at: 2117 Chadbourne Avenue, Madison, WI 53726, US Hereinafter the ASSIGNOR owner of the following intellectual property rights:
DEHYDROGENATION OF ALKANOLS TO INCREASE YIELD OF AROMATICS PCT/US 2011/062341	
declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a: VIRENT, INC. sociedades organizadas y existentes bajo las leyes de: US domiciliadas en 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US (aquí llamadas la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso. Dado y firmado hoy _____ en _____	Declares by this document that assigns the mentioned invention to: VIRENT, INC. Corporations organized and existent under the laws of US and domiciled in 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment. Given and signed this (date) 5/12/2014 in (location) Madison, WI USA

Cedente/Assignor


Cesionario/Assignee

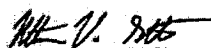


4

Colombia

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s) VAN STRATEN, Matt Domiciliado (s) en 4591 Lotus Lane, Madison, WI 53718, US Aquí llamado(s) CEDENTE, propietario (s) de los siguientes derechos de propiedad intelectual:	I (we), the undersigned: VAN STRATEN, Matt Domiciled at: 4591 Lotus Lane, Madison, WI 53718, US Hereinafter the ASSIGNOR owner of the following intellectual property rights:
DEHYDROGENATION OF ALKANOLS TO INCREASE YIELD OF AROMATICS POT/US2011/062341	
declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a: VIRENT, INC. sociedades organizadas y existentes bajo las leyes de: US domiciliadas en 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US (aquí llamadas la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso. Dado y firmado hoy _____ en _____	Declares by this document that assigns the mentioned invention to: VIRENT, INC. Corporations organized and existent under the laws of US and domiciled in 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment. Given and signed this (date) 5-12-14 _____ in (location) Madison, WI _____

Cedente/Assignor



Cesionario/Assignee

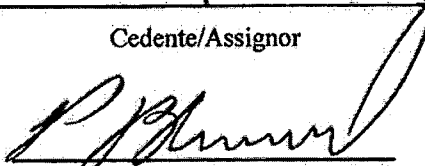


5

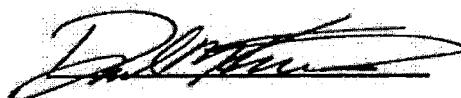
Colombia

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s) BLOMMEL, Paul, G. Domiciliado (s) en 1684 Hawkinson Road, Orregon, WI 53575, US Aquí llamado(s) CEDENTE, propietario (s) de los siguientes derechos de propiedad intelectual:	I (we), the undersigned: BLOMMEL, Paul, G. Domiciled at: 1684 Hawkinson Road, Orregon, WI 53575, US Hereinafter the ASSIGNOR owner of the following intellectual property rights:
DEHYDROGENATION OF ALKANOLS TO INCREASE YIELD OF AROMATICS PCT/US 2011/062341	
declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a: VIRENT, INC. sociedades organizadas y existentes bajo las leyes de: US domiciliadas en 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US (aquí llamadas la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso. Dado y firmado hoy _____ en _____	Declares by this document that assigns the mentioned invention to: VIRENT, INC. Corporations organized and existent under the laws of US and domiciled in 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment. Given and signed this (date) 12-May-2014 (in)(location) Madison, WI, USA

Cedente/Assignor



Cesionario/Assignee

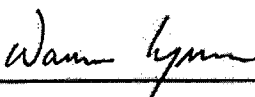


6

Colombia

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s) LYMAN, Warren Domiciliado (s) en 26 Singleton Ct., Madison, WI 53711, US Aquí llamado(s) CEDENTE, propietario (s) de los siguientes derechos de propiedad intelectual:	I (we), the undersigned: LYMAN, Warren Domiciled at: 26 Singleton Ct., Madison, WI 53711, US Hereinafter the ASSIGNOR owner of the following intellectual property rights:
DEHYDROGENATION OF ALKANOLS TO INCREASE YIELD OF AROMATICS PCT/US 2011/062341	
declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a: VIRENT, INC. sociedades organizadas y existentes bajo las leyes de: US domiciliadas en 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US (aquí llamadas la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso. Dado y firmado hoy _____ en _____	Declares by this document that assigns the mentioned invention to: VIRENT, INC. Corporations organized and existent under the laws of US and domiciled in 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment. Given and signed this (date) 5/12/14 in (location) Madison, WI

Cedente/Assignor



Cesionario/Assignee



X

Colombia

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s) YUAN, Li Domiciliado (s) en 4859 Sheboygan Ave., #310, Madison, WI 53705, US Aquí llamado(s) CEDENTE, propietario (s) de los siguientes derechos de propiedad intelectual:	I (we), the undersigned: YUAN, Li Domiciled at: 4859 Sheboygan Ave., #310, Madison, WI 53705, US Hereinafter the ASSIGNOR owner of the following intellectual property rights:
DEHYDROGENATION OF ALKANOLS TO INCREASE YIELD OF AROMATICS PCT/US2011/062341	
declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a: VIRENT, INC. sociedades organizadas y existentes bajo las leyes de: US domiciliadas en 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US (aquí llamadas la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso. Dado y firmado hoy _____ en _____	Declares by this document that assigns the mentioned invention to: VIRENT, INC. Corporations organized and existent under the laws of US and domiciled in 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, US Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment. Given and signed this (date) 5.17.2014 in (location) Arlington Heights, IL USA

Cedente/Assignor



Cesionario/Assignee



10

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

nrent. 7444

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0052528

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2014 - 15:55:07

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.

NI 830.121.797

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	609726596	16/05/2014	6.584.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-122746- -00000-0000

Fecha: 2014-06-06 16:00:44
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 12/13

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

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

Mayo 19 de 2014 - 15:55:08

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

vrcat 7444

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0052531

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2014 - 15:55:07

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCA S.A.

NI 830.121.797

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	609726596	16/05/2014	6.584.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
13	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	403.000.00
				\$403.000.00

SON: **CUATROCIENTOS TRES MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-122746-00000-0000

Fecha: 2014-06-06 16:00:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 12/13

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

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

Mayo 19 de 2014 - 15:55:08

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0060614

Bogotá D.C., Junio 06 de 2014 - 15:45:07

RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCA S.A.

NI 830.121.797

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062870282	610943863	06/06/2014	2.424.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
5 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	155.000.00
				\$155.000.00

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

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-122746- -00000-0000

Fecha: 2014-06-06 16:00:44 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 13

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

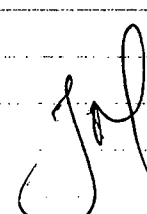
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Junio 6 de 2014 - 15:45:09

	PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS		
Dependencia: 2020	Fecha: 14 6 6 AAAA MM DD	Recorrido: 4	
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:			Planilla:

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	14-122746	0	7
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
7	CD ☒
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones: EL CD ANEXO CONTIENE UN TOTAL DE 1 ARCHIVO: 1 EN FORMATO PDF, EL CUAL FUE PROCESADO: EL CD SE ENCUENTRA EN EL FOLIO 12 
--



No. 14-122746- -00000-0000

Fecha: 2014-06-06 16:00:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 12 B

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO D

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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

DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOL PARA INCREMENTAR LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente de EE. UU. 13/304.052 presentada el 23 de noviembre de 2011.

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a catalizadores y a
10 métodos para incrementar la producción de compuestos aromáticos en procesos para convertir alcoholes en hidrocarburos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los hidrocarburos aromáticos, especialmente el benceno,
15 tolueno y *orto*- y *para*-xileno (colectivamente, xilenos mixtos), son productos básicos industriales importantes que se emplean, por ejemplo, para producir numerosos productos químicos, fibras, plásticos y polímeros, incluidos el estireno, fenol, anilina, poliéster y nailon.

20 Se pueden producir mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos convirtiendo los alcoholes en presencia de un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados, tal como un catalizador zeolítico. Por ejemplo, el metanol se puede convertir en parafinas, compuestos aromáticos y
25 olefinas del rango de las gasolinas. Los alcoholes superiores, tales como el etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, 2-butanol, isobutanol, alcohol *tert*-butílico, pentanol y hexanol, también se pueden convertir en hidrocarburos utilizando este proceso.

Cuando los compuestos oxigenados se convierten en hidrocarburos en presencia de un catalizador zeolítico, la proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono (proporción H:C_{ef}) de los reactivos afecta a la proporción H:C_{ef} de los productos de la reacción. La proporción H:C_{ef} se calcula como se indica a continuación:

$$H:C_{ef} = \frac{H-2O}{C},$$

donde H representa el número de átomos de hidrógeno, O representa el número de átomos de oxígeno y C representa el número de átomos de carbono. El agua y el hidrógeno molecular (hidrógeno diatómico, H₂) se excluyen del cálculo. La proporción H:C_{ef} se aplica tanto a los componentes individuales como a las mezclas de componentes, pero no es válida para los componentes que contienen átomos que no sean carbono, hidrógeno y oxígeno. Para las mezclas, se suman los C, H y O de todos los componentes excepto el agua y el hidrógeno molecular. El término "hidrógeno" se refiere a cualquier átomo de hidrógeno, mientras que la expresión "hidrógeno molecular" se limita al hidrógeno diatómico, H₂.

A efectos ilustrativos, la proporción H:C_{ef} de etanol (y de todos los alcoholes) es 2, tal como se muestra a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Proporción H:C_{ef} de alcoholes

Alcohol (en número de átomos de carbono)	H:C _{ef}
C	2
C ₂	2
C ₃	2
C ₄	2
C ₅	2

C ₆	2
C ₇	2
C ₈	2
C ₉	2
↓	↓
C _∞	2

Las parafinas generalmente tienen una proporción H:C_{ef} superior a 2, mientras que los compuestos monoaromáticos alquílicos generalmente tienen una proporción H:C_{ef} comprendida entre 1 y 2, tal como se muestra a continuación

5 en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Proporción H:C_{ef} de parafinas

Parafinas	H:C _{ef}
C ₁	4
C ₂	3
C ₃	2.67
C ₄	2.5
C ₅	2.4
C ₆	2.33
C ₇	2.29
C ₈	2.25
C ₉	2.22
↓	↓
C _∞	2

Tabla 3. Proporción H:C_{ef} de compuestos monoaromáticos sustituidos con alquilo

Compuesto aromático	H:C _{ef}
Benceno	1.0

Tolueno	1.14
Xileno	1.25
C ₉	1.33
↓	↓
C _∞	2

Otras especies de interés incluyen el dióxido de carbono (CO₂) con una proporción H:C_{ef} de -4, el monóxido de carbono (CO) con una proporción H:C_{ef} de -2 y el carbono (C) con una proporción H:C_{ef} de 0. El residuo carbonoso o coque que se
5 puede acumular en los catalizadores u otras superficies exhibe un rango de proporciones H:C_{ef}, dependiendo de la cantidad de hidrógeno y oxígeno residual del coque.

Para la conversión de alcoholes en hidrocarburos, muchas materias primas de interés están esencialmente exentas de
10 átomos que no sean C, H y O, lo cual permite caracterizar, desde un punto de vista práctico, el material alimentado a un paso de reacción utilizando la proporción H:C_{ef} y los productos de un paso de reacción utilizando la proporción H:C_{ef}. Por ejemplo, los alcoholes pueden reaccionar a través
15 de catalizadores zeolíticos para formar una mezcla de hidrocarburos. Debido a la alta proporción H:C_{ef} de los alcoholes, la conversión de alcoholes a través de catalizadores zeolíticos generalmente genera una proporción relativamente alta de parafinas respecto a compuestos
20 aromáticos (se generan aproximadamente tres moles de parafinas por mol de benceno o compuestos monoaromáticos sustituidos con alquilo). Esta es una mezcla deseable para algunas aplicaciones, tales como la producción de gasolina. Sin embargo, la baja producción de compuestos aromáticos

limita la aplicación de este proceso a la producción de compuestos químicos aromáticos de alto valor tales como el benceno, tolueno y xilenos (BTX).

5 Zhang y sus colaboradores han estudiado recientemente el
impacto de la proporción $H:C_{ef}$ sobre la conversión de materias
primas derivadas de biomasa en coque, olefinas y compuestos
aromáticos utilizando un catalizador ZSM-5 (Zhang *et al.*,
Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into
olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon
10 *effective ratio*, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 2297). En
este estudio, Zhang reportó que las materias primas derivadas
de biomasa con proporciones $H:C_{ef}$ comprendidas entre 0 y 0.3
producían niveles altos de coque, lo cual hace que la
conversión de las materias primas derivadas de biomasa en
15 compuestos aromáticos y químicos no sea rentable. Zhang
también reportó que la producción de compuestos aromáticos +
olefinas aumenta y la producción de coque disminuye al
aumentar la proporción $H:C_{ef}$ de la materia prima. Sin embargo,
existe un punto de inflexión para una proporción $H:C_{ef}$ de 1.2,
20 en el que la producción de compuestos aromáticos + olefina no
aumenta tan rápidamente. La proporción de olefinas respecto a
compuestos aromáticos también aumenta al aumentar la
proporción $H:C_{ef}$, mientras que las producciones de CO y CO₂ se
maximizan al aumentar la proporción $H:C_{ef}$. Específicamente,
25 Zhang reportó que las producciones de compuestos aromáticos y
olefinas aumentaban de un 12% y un 15% a un 24% y 56% al
aumentar la proporción $H:C_{ef}$, respectivamente, y que la
producción de olefinas es superior a la producción de
compuestos aromáticos para todas las materias primas, siendo

esta diferencia cada vez mayor cuanto mayor es la proporción $H:C_{ef}$. De nuevo, esta baja producción de compuestos aromáticos limita la aplicación de este proceso a la producción de compuestos químicos aromáticos de alto valor tales como el benceno, tolueno y xilenos (BTX).

Se sigue necesitando disponer de un método para incrementar la producción de hidrocarburos aromáticos producidos durante la conversión de alcanoles en hidrocarburos.

10 COMPENDIO DE LA INVENCION

La invención proporciona métodos para convertir alcanoles en hidrocarburos aromáticos. El método generalmente implica: (1) exponer una materia prima alcanólica a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir hidrógeno y un componente oxigenado; y (2) exponer el componente oxigenado a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos.

Un aspecto de la invención es que el componente oxigenado tiene una proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono deseada (proporción $H:C_{ef}$). En una realización, el componente oxigenado tiene una proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono inferior a 2.0, 1.9, 1.8, 1.7 o 1.6. En otra realización, el componente oxigenado tiene una proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono superior a 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 1.4 o 1.5. En otra realización adicional, el componente oxigenado tiene una proporción

efectiva de hidrógeno respecto a carbono comprendida entre 1.0 y 1.8, o entre 1.2 y 1.7.

Una vez finalizada la deshidrogenación y la conversión del componente oxigenado, parte del carbono de la materia prima alcohólica está contenida en los hidrocarburos aromáticos. En una realización, más del 40% del carbono en la materia prima alcohólica está contenido en el producto hidrocarbonado aromático. En otra realización, más del 45% del carbono en la materia prima alcohólica está contenido en el producto hidrocarbonado aromático.

Otro aspecto de la invención es la composición de la materia prima alcohólica. En una realización, la materia prima alcohólica se deriva de material de origen biológico reciente, de modo que la edad de los compuestos o de las fracciones que contienen los compuestos es menor de 100 años, preferentemente menor de 40 años y más preferentemente menor de 20 años, según se calcula a partir de la concentración de carbono 14 de la materia prima. En otras realizaciones, la materia prima alcohólica comprende un alcohol primario, etanol, *n*-butanol, 2-butanol o isobutanol. En otras realizaciones, la materia prima alcohólica se deriva de una fermentación, Fischer-Tropsch, pirólisis, reformado en fase acuosa u otro proceso de conversión catalítica.

Cuando se expone la materia prima alcohólica a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura y presión de deshidrogenación, se producen hidrógeno y un componente oxigenado. En una realización, el componente oxigenado comprende un ácido carboxílico, un aldehído y un éster. En otras realizaciones, el componente oxigenado

comprende un ácido carboxílico y un éster, o el componente oxigenado comprende un aldehído.

El catalizador de la deshidrogenación es capaz de deshidrogenar alcanos para formar el componente oxigenado.

5 En una realización, el catalizador de la deshidrogenación comprende un metal seleccionado del grupo constituido por Cu, Ru, Ag, CuCr, CuZn, Co, aleaciones de estos y combinaciones de estos. El catalizador de la deshidrogenación además puede comprender un soporte. El soporte puede comprender un

10 material seleccionado del grupo constituido por alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, carbón, circonita y mezclas de estos. En una realización, el catalizador de la deshidrogenación comprende Cu sobre un soporte de sílice. En otra realización, el catalizador de la deshidrogenación

15 comprende aluminato de zinc-cobre o cobre Raney.

La reacción de deshidrogenación se lleva a cabo a una temperatura y presión a las cuales las condiciones termodinámicas son favorables. En una realización, la temperatura de deshidrogenación está comprendida entre

20 aproximadamente 80 °C y 500 °C, y la presión de deshidrogenación varía de por debajo de la presión atmosférica a aproximadamente 1000 psig.

Los hidrocarburos aromáticos se producen por reacción catalítica del componente oxigenado en presencia de un

25 catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados. En una realización, el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados comprende una zeolita. En otra realización, el

catalizador de la conversión de compuestos oxigenados es ZSM-5. El catalizador de la conversión de compuestos oxigenados puede estar modificado por un material seleccionado del grupo constituido por fósforo, galio, zinc, níquel, wolframio y mezclas de estos. El catalizador de la conversión de compuestos oxigenados también puede contener un aglomerante seleccionado del grupo constituido por alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, circonita, fosfato de aluminio y mezclas de estos.

La reacción de conversión de los compuestos oxigenados se lleva a cabo a una temperatura y presión a las cuales las condiciones termodinámicas son favorables. En una realización, la temperatura de conversión de los compuestos oxigenados está comprendida entre aproximadamente 250 °C y 550 °C, y la presión de conversión de los compuestos oxigenados varía de por debajo de la presión atmosférica a aproximadamente 1000 psig.

Otro aspecto de la invención es un método para producir hidrocarburos por reacción catalítica de una materia prima alcanólica con un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados/deshidrogenación multifuncional a una temperatura y presión adecuadas para producir hidrocarburos.

Otro aspecto adicional de la invención es un método para producir hidrocarburos aromáticos que comprende los siguientes pasos o acciones: (1) exponer una materia prima que comprende un primer componente oxigenado a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir hidrógeno y un segundo componente oxigenado; y (2) exponer el segundo

componente oxigenado a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos.

5 Otro aspecto de la invención es un método para convertir etanol en hidrocarburos aromáticos, donde el método comprende los siguientes pasos o acciones: (1) exponer una materia prima etanólica a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de
10 deshidrogenación para producir una corriente de reacción que comprende acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo; y (2) exponer la corriente de reacción a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de
15 conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una ilustración de la química que interviene en un aspecto de la presente invención utilizando
20 etanol como materia prima.

La Fig. 2 es un gráfico que ilustra el aumento de la producción de compuestos aromáticos en los procesos reivindicados frente a los métodos tradicionales de conversión de alcoholes en hidrocarburos como una función de
25 la proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono.

La Fig. 3 es un gráfico que ilustra el desplazamiento en la composición del producto líquido asociado con una reducción de la proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a métodos, sistemas de reactores y catalizadores para incrementar la producción de hidrocarburos aromáticos producidos durante la conversión de alcanoles en hidrocarburos. La invención incluye métodos de
5 empleo de los catalizadores para incrementar la producción de benceno, tolueno y xilenos mixtos en el producto hidrocarbonado.

El término "alcanoles", tal como se utiliza en la
10 presente, se refiere, sin carácter limitante, a alcoholes alifáticos de fórmula general $C_nH_{2n+2}O_1$. Los alcanoles adecuados para utilizar en las materias primas de acuerdo con la invención incluyen los alcanoles C_1 - C_6 , que pueden ser alcoholes primarios o secundarios, tales como uno o más de
15 metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, 2-butanol, isobutanol, *n*-pentanol o *n*-hexanol. Los alcoholes terciarios son menos preferidos como componentes únicos de una materia prima alcanólica, pero se pueden utilizar si se combinan con más alcoholes primarios o secundarios adecuados.

20 Los alcanoles pueden proceder de cualquier fuente, pero se derivan preferentemente de biomasa. El término "biomasa", tal como se utiliza en la presente, se refiere, sin carácter limitante, a materiales orgánicos producidos por plantas (tales como hojas, raíces, semillas y tallos), y residuos
25 metabólicos de animales y microbianos. Las fuentes comunes de biomasa incluyen: (1) residuos agrícolas, tales como tallos del maíz, paja, cáscaras de semillas, despojos de la caña de azúcar, bagazo, cáscaras de nueces y estiércol del ganado bovino, avícola y porcino; (2) material maderero, tal como

madera o corteza, serrín, virutas de madera y desperdicios de la molienda; (3) residuos municipales, tales como papel de desecho y recortes de pasto; y (4) cultivos energéticos, tales como álamos, sauces, pasto varilla, alfalfa, pasto azul, maíz, soya y similares. El término también se refiere a las unidades constitutivas fundamentales de los anteriores, a saber, sacáridos, lignina, materiales celulósicos, hemicelulosa y almidones, entre otros.

Los alcanoles derivados de biomasa se pueden producir mediante cualquier método conocido. Tales métodos incluyen tecnologías de fermentación que emplean enzimas o microorganismos, reacciones de Fischer-Tropsch para producir alcoholes alfa C₂₋₁₀ y tecnologías de pirólisis para producir alcoholes a partir de aceite, entre otros. En una realización, los alcanoles se producen utilizando tecnologías de reformado catalítico tales como la tecnología BioForming[®] desarrollada por Virent Inc. (Madison, Wisconsin) y que se describe en las Patentes de EE. UU. N.^{os} 7.767.867 (Cortright), 7.898.664 (Cortright), 8.053.615 (Cortright *et al.*), 8.017.818 (Cortright *et al.*) y 7.977.517 (Cortright *et al.*), todas las cuales se incorporan a la presente por referencia. Los alcanoles también se pueden derivar del gas natural utilizando reacciones de tipo Fischer-Tropsch.

Sorprendentemente, los inventores incrementaron las producciones de hidrocarburos aromáticos mediante la deshidrogenación parcial de materias primas alcanólicas utilizando un catalizador de la deshidrogenación en el entorno de reacción que se describe a continuación. Sin que ello suponga ceñirse a ninguna teoría en particular, los

inventores creen que el catalizador puede transferir átomos de hidrógeno, de los cuales se dispone a través de la conversión de alcanos con un contenido relativamente alto de hidrógeno en compuestos aromáticos, a componentes insaturados. Si se transfiere el hidrógeno a una olefina, se genera una parafina. Debido a que las olefinas son precursoras de compuestos aromáticos, la conversión de una olefina en una parafina reduce la cantidad de material disponible que se puede convertir en compuestos aromáticos.

Si el hidrógeno se transfiere a una cetona o un aldehído, se forma un alcohol. De este modo, el grupo carbonilo de la cetona o el aldehído actúa como una trampa de hidrógeno, eliminando el hidrógeno reactivo y evitando la conversión de olefinas en parafinas, de este modo se reduce la cantidad de parafinas y se incrementa la producción global de compuestos aromáticos. El alcohol resultante también es productivo ya que sirve de materia prima adicional para las reacciones de formación de hidrocarburos.

Los compuestos oxigenados capaces de reaccionar con hidrógeno de este modo, tal como se utilizan en la presente, se denominan "aceptores de hidrógeno". Se cree que los carbonilos, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres cíclicos, dioles, polioles, furanos y otros compuestos oxigenados caracterizados por que tienen una proporción $H:C_{ef} < 2$ pueden ser aceptores de hidrógeno, ya sea directamente o después de otras reacciones (tales como la deshidratación) que han convertido a los componentes en aceptores de hidrógeno. El impacto neto de la transferencia de hidrógeno a compuestos

oxigenados insaturados es la producción de menos parafinas y el incremento de la producción de hidrocarburos aromáticos.

En una realización, el alcohol es etanol. Los compuestos oxigenados producidos a partir de etanol generalmente incluyen acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo. Durante la reacción reivindicada, los alcoholes primarios producen los productos equivalentes correspondientes con el número de carbonos del alcohol de partida. Los alcoholes secundarios no son capaces de convertirse en ácidos o ésteres y producirán principalmente cetonas, a menos que se utilicen mezclados con otros alcoholes. Los productos específicos dependen de varios factores que incluyen la composición de la materia prima alcohólica, la temperatura de reacción, la presión de reacción, la concentración del alcohol, la reactividad del catalizador y el flujo de la materia prima alcohólica ya que este afecta a la velocidad espacial (la masa/volumen de reactivo por unidad de catalizador por unidad de tiempo).

También se pueden producir éteres a partir de alcoholes. Por ejemplo, la conversión de metanol en éter dimetílico se puede utilizar para reducir la exoterma de la conversión de los compuestos oxigenados. También puede haber éteres dialquílicos presentes en el material alimentado al catalizador de la conversión de compuestos oxigenados como producto del catalizador de la deshidrogenación o como un componente introducido por separado. Los éteres dialquílicos, tales como el éter dietílico, éter dimetílico, etc., tienen una proporción $H:C_{ef}$ de 2.0 y, como tales, afectan a la

proporción de compuestos aromáticos respecto a parafina del producto al igual que un alcohol.

Como se ha indicado anteriormente, la proporción $H:C_{ef}$ de los reactivos afecta a la proporción $H:C_{ef}$ de los productos de reacción. Cuando los aceptores de hidrógeno se hacen pasar como reactivos por un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados, se consigue una producción de hidrocarburos aromáticos mejorada, en comparación con la producción obtenida cuando los reactivos son alcoholes. La proporción $H:C_{ef}$ de los aldehídos que se pueden formar por deshidrogenación de alcoholes primarios está comprendida entre cero y 2 tal como se muestra a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Proporción $H:C_{ef}$ de aldehídos y cetonas

Número de carbonos de los aldehídos o las cetonas	$H:C_{ef}$
C_1	0
C_2	1.0
C_3	1.33
C_4	1.5
C_5	1.6
C_6	1.67
C_7	1.71
C_8	1.75
C_9	1.78
↓	↓
C_{∞}	2

De acuerdo con la invención, el proceso para convertir alcoholes en hidrocarburos puede ser un proceso de dos pasos

(en el que el catalizador de la deshidrogenación y el catalizador de la conversión de los compuestos oxigenados pueden ser catalizadores independientes) o un proceso de un paso (en el que el catalizador de la deshidrogenación y el catalizador de la conversión de los compuestos oxigenados puede ser un catalizador multifuncional). Cuando se proporcionan catalizadores independientes, estos pueden estar presentes en recipientes independientes, en lechos independientes dentro de un único recipiente, en capas alternativas en un único lecho de catalizador o mezclados físicamente dentro del mismo lecho.

El proceso de dos pasos general es como se indica a continuación. Una materia prima alcohólica se hace pasar primero en contacto con un catalizador de la deshidrogenación por un reactor a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación, y de este modo se libera hidrógeno molecular y se producen los compuestos oxigenados ilustrados en la Figura 1. La materia prima alcohólica puede ser una corriente de alcohol esencialmente puro o, como alternativa, la materia prima alcohólica puede estar mezclada con agua para crear una solución acuosa en la que la concentración de alcohol es superior al 1%, o superior al 5%, o superior al 10%, o superior al 20%, o superior al 30%, o superior al 40%, o superior al 50%.

El catalizador de la deshidrogenación incluye uno o más materiales de funcionalidad básica y/o metálica capaces de catalizar la conversión de elementos de tipo hidroxilo a carbonilos. Los componentes metálicos adecuados incluyen, sin carácter limitante, Cu, Ru, Ag, CuCr, CuZn, Co, Sn, Mo y

combinaciones de estos. Los catalizadores de la deshidrogenación catalizada por una base adecuados incluyen Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Zn, Ce, La, Y, Zr, hidrotalcita, aluminosilicato zeolítico tratado con una base. Los catalizadores básicos también pueden incluir un óxido de Ti, Zr, V, Mo, Cr, Mn, Al, Ga, Co, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Mg, P, Fe y combinaciones de estos. Los materiales del Grupo IA preferidos incluyen Li, Na, K y Cs. Los materiales del Grupo IIA preferidos incluyen Mg, Ca y Ba. Un material del Grupo IIB preferido es el Zn. Los materiales del Grupo IIIB preferidos incluyen Y y La. Las resinas básicas incluyen resinas que exhiben una funcionalidad básica, tales como Amberlyst A26 y Amberlyst A21. El catalizador básico puede estar autosoportado o adherido a cualquiera de los soportes que se describen más detalladamente más adelante, incluidos los soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, circonita, titanita, vanadita, cerita, aleaciones y mezclas de estos.

El catalizador básico también puede incluir zeolitas y otros soportes microporosos que contengan compuestos del Grupo IA tales como Li, Na, K y Cs. Preferentemente, el material del Grupo IA está presente en una cantidad superior a la requerida para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Estos materiales se pueden utilizar en cualquier combinación y también combinados con alúmina o sílice. También se puede proporcionar una función metálica mediante la adición de metales del grupo VIIIB o Cu, Ga, In, Zn, Cr o Sn.

El catalizador de la deshidrogenación está autosoportado o, preferentemente, incluye un material de soporte. El

soporte para el componente metálico puede contener uno o más cualesquiera de alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, carbón, circonita y mezclas de estos. El cobre sobre un soporte de sílice, el cobre Raney y el aluminato de zinc-cobre son
5 los catalizadores de la deshidrogenación particularmente preferidos. Para el catalizador de cobre sobre un soporte de sílice, el contenido de cobre puede variar generalmente entre un 0.05% y un 40%, preferentemente entre un 0.1% y un 20%, y aún más preferentemente entre un 0.2% y un 10%.

10 En algunas realizaciones, la temperatura de deshidrogenación está comprendida entre aproximadamente 80 °C y 500 °C, preferentemente entre aproximadamente 100 °C y 450 °C, y aún más preferentemente entre aproximadamente 150 °C y 400 °C. La presión de deshidrogenación varía entre por debajo
15 de la presión atmosférica y aproximadamente 100 psig, preferentemente entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 700 psig, y aún más preferentemente entre aproximadamente 10 psig y aproximadamente 500 psig.

El grado de deshidrogenación de la materia prima
20 alcanólica se puede medir según la cantidad de hidrógeno molecular liberado durante la deshidrogenación, y puede variar entre 0.05 y 2.0 moles de hidrógeno molecular liberado por mol de materia prima alcanólica. Se pueden obtener valores superiores a 1 mol de hidrógeno molecular liberado
25 por mol de materia prima cuando los carbonilos se convierten posteriormente en ácidos, con un consumo de agua y liberación de hidrógeno molecular asociados. En general, la reacción se debe llevar a cabo en condiciones en las que el tiempo de permanencia de la materia prima alcanólica en el catalizador

sea adecuado para generar los productos de la deshidrogenación deseados. Por ejemplo, el tiempo de permanencia se puede establecer a una velocidad espacial horaria másica (WHSV, por sus siglas en inglés) de entre 0.01 y 30, o de entre 0.05 y 10, o de entre 0.1 y 5, o de entre 1.0 y 4.

Los niveles deseables de deshidrogenación dependen de la composición de la materia prima alcohólica. Para producir un desplazamiento de la proporción de compuestos aromáticos respecto a parafinas durante la conversión de los compuestos oxigenados, los alcoholes de cadena larga se deben deshidrogenar en mayor medida que los alcoholes de cadena corta. Para una materia prima metanólica, es deseable que la deshidrogenación sea menor del 50% (0.5 moles de hidrógeno molecular liberado por mol de materia prima total alimentada al sistema) y se prefiere que sea menor del 37% para evitar que la tasa de coquificación sea excesiva. Para una materia prima etanólica, es deseable que la deshidrogenación sea menor del 85% (0.85 moles de hidrógeno molecular liberado por mol de materia prima total alimentada al sistema) y se prefiere que sea menor del 75%. Para las materias primas alcohólicas mixtas, el grado de deshidrogenación global debe ser tal que la proporción $H:C_{ef}$ global sea inferior a 2.0, 1.9, 1.8, 1.7 o 1.6 y superior a 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 o 1.5. Por ejemplo, el grado global de deshidrogenación debe ser tal que la proporción efectiva de carbono esté comprendida entre 1.0 y 1.8, y preferentemente entre 1.2 y 1.7. Para los alcanos que contienen tres o más carbonos, cualquier nivel de hasta deshidrogenación total puede ser

deseable. El grado de deshidrogenación se puede controlar variando el catalizador y las condiciones de funcionamiento. Unas temperaturas más elevadas generalmente conducen a niveles superiores de deshidrogenación. Se puede añadir
5 hidrógeno a la reacción para limitar el grado de deshidrogenación y para evitar la desactivación del catalizador de la deshidrogenación.

Se pueden añadir otros componentes, tales como compuestos oxigenados e hidrógeno adicionales, a los
10 productos de la deshidrogenación. Si se añaden componentes adicionales, puede ser preferible deshidrogenar los alcoholes de cadena más corta, tales como metanol y etanol, en mayor medida de modo que la proporción $H:C_{ef}$ global sea de entre 1.0 y 1.8, y preferentemente de entre 1.2 y 1.7.

15 Los productos de la deshidrogenación, que incluyen los alcoholes sin reaccionar y los aceptores de hidrógeno, se hacen pasar a continuación enteros o en parte en contacto con un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados por un reactor en condiciones de temperatura y presión efectivas
20 para convertir una porción de los productos de la deshidrogenación en hidrocarburos aromáticos. El catalizador de la conversión de compuestos oxigenados dispone de uno o más materiales ácidos capaces de catalizar la conversión de los productos de la deshidrogenación en los hidrocarburos
25 aromáticos deseados. El catalizador de la conversión puede incluir, sin carácter limitante, aluminosilicatos (zeolitas), silicoaluminofosfatos (SAPO), fosfatos de aluminio (ALPO), alúmina-sílice amorfa, circonita, circonita sulfatada, circonita wolframiada, titanita, alúmina ácida, alúmina fosfatada,

sílice fosfatada, carbones sulfatados, carbones fosfatados, heteropoliácidos y combinaciones de estos. En una realización, el catalizador también puede incluir un modificador tal como Ce, Y, Sc, La, P, B, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba y combinaciones de estos. El catalizador también se puede modificar mediante la adición de un metal, tal como Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Fe, Co, Ru, Zn, Cd, Ga, In, Rh, Pd, Ir, Re, Mn, Cr, Mo, W, Sn, Os, aleaciones y combinaciones de estos, para proporcionar una funcionalidad metálica, y/o óxidos de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Zn, Sn, Cd, P y combinaciones de estos. El catalizador de la conversión puede estar autosoportado o adherido a cualquiera de los soportes que se describen más detalladamente más adelante, incluidos los soportes que contienen carbono, sílice, alúmina, circonita, titania, vanadia, ceria, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de estos.

El Ga, In, Zn, Fe, Mo, Ag, Au, Ni, P, Sc, Y, Ta y los lantánidos también se pueden intercambiar sobre zeolitas para proporcionar un catalizador zeolítico. El término "zeolita", tal como se utiliza en la presente, no se refiere únicamente a un aluminosilicato cristalino microporoso sino también a estructuras de aluminosilicato que contienen metales cristalinos microporosos tales como galioaluminosilicatos y galosilicatos. La funcionalidad metálica puede ser proporcionada 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 estos.

Los ejemplos de catalizadores zeolíticos adecuados incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-48. La zeolita ZSM-5 y su preparación convencional se describen en las Pat. de EE. UU. N.^{os} 3.702.886; Re. 29.948
5 (ZSM-5 muy silíceas); 4.100.262 y 4.139.600, todas las cuales se incorporan a la presente por referencia. La zeolita ZSM-12 y su preparación convencional se describen en la Pat. de EE. UU. N.^o 3.832.449, incorporada a la presente por referencia. La zeolita ZSM-23 y su preparación convencional
10 se describen en la Pat. de EE. UU. N.^o 4.076.842, incorporada a la presente por referencia. La zeolita ZSM-35 y su preparación convencional se describen en la Pat. de EE. UU. N.^o 4.016.245, incorporada a la presente por referencia. Otra preparación de ZSM-35 se describe en la Pat. de EE. UU.
15 N.^o 4.107.195, cuyo contenido se incorpora a la presente por referencia. La zeolita ZSM-48 y su preparación convencional se presentan en la Pat. de EE. UU. N.^o 4.375.573, incorporada a la presente por referencia. Otros ejemplos de catalizadores zeolíticos se describen en la Patente de EE.
20 UU. 5.019.663 y en la Patente de EE. UU. 7.022.888, que también se incorporan a la presente por referencia.

Tal como se describe en la Patente de EE. UU. 7.022.888, el catalizador ácido puede ser un catalizador zeolítico pentasílico bifuncional que incluya al menos un elemento
25 metálico del grupo constituido 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 estos, o un modificador del grupo constituido por Ga, In, Zn, Fe, Mo, Au, Ag, Y, Sc, Ni, P, Ta, los lantánidos y combinaciones de estos. La zeolita se

puede utilizar con corrientes de reactivos que contengan un hidrocarburo oxigenado a una temperatura inferior a 600 °C. La zeolita puede tener una estructura cristalina de tipo ZSM-5, ZSM-8 o ZSM-11 constituida por un gran número de anillos
5 que contienen oxígeno de 5 miembros, es decir, anillos pentasílicos. La zeolita con una estructura de tipo ZSM-5 es un catalizador particularmente preferido.

El catalizador puede contener opcionalmente cualquier aglomerante tal como alúmina, sílice o material arcilloso. El
10 catalizador se puede utilizar en forma de pellets, extrusados y partículas de formas y tamaños diferentes. En un aspecto, los catalizadores de la conversión de compuestos oxigenados son ZSM-5 y zeolita beta.

En general, la temperatura de conversión de los
15 compuestos oxigenados está comprendida entre aproximadamente 250 °C y 550 °C, preferentemente entre aproximadamente 300 °C y 500 °C, y aún más preferentemente entre aproximadamente 320 °C y 480 °C. La presión de conversión de los compuestos oxigenados varía entre por debajo de la presión atmosférica y
20 aproximadamente 1000 psig, preferentemente entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 700 psig, y más preferentemente entre aproximadamente 10 psig y aproximadamente 500 psig. En general, la reacción se debe llevar a cabo en condiciones en las que el tiempo de
25 permanencia de los productos de la deshidrogenación en el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados sea adecuado para generar los hidrocarburos deseados. Por ejemplo, el tiempo de permanencia se puede establecer a una

velocidad espacial horaria másica (WHSV) de entre 0.01 y 30, o de entre 0.05 y 10, o de entre 0.1 y 5, o de entre 1.0 y 4.

Excluyendo el hidrógeno molecular (H_2), la proporción $H:C_{ef}$ global de los productos de la deshidrogenación es
5 generalmente inferior a 2, lo cual produce un aumento de la producción de los compuestos aromáticos y una mejora en comparación con los métodos tradicionales para la conversión de alcoholes en hidrocarburos. Cuando la deshidrogenación y la conversión de los compuestos oxigenados finalizan, más de
10 un 40%, o 45%, o 50%, o 60%, o 70%, o 75%, del carbono en la materia prima alcohólica está contenido en el producto hidrocarbonado aromático. La Figura 2 muestra la mejora de la producción de compuestos aromáticos conseguida mediante la reducción de la proporción $H:C_{ef}$ por debajo de 2. La Figura 3
15 muestra el aumento en el contenido de productos aromáticos líquidos conseguido mediante la reducción de la proporción $H:C_{ef}$ por debajo de 2. También se pueden introducir componentes adicionales oxigenados alimentados al segundo reactor.

20 La presente invención también se puede poner en práctica en un proceso de un paso en el que el catalizador de la deshidrogenación y el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados es un catalizador multifuncional. En este enfoque, los alcanos se convierten en hidrocarburos
25 empleando un catalizador multifuncional que contenga uno o más materiales capaces de catalizar tanto la reacción de deshidrogenación como la de conversión de compuestos oxigenados. El catalizador multifuncional puede incluir cualquiera de los elementos adecuados para los catalizadores

de la deshidrogenación y la conversión de compuestos oxigenados independientes indicados anteriormente. Un catalizador particularmente útil es cobre soportado en ZSM-5 unida por sílice. En esta realización de un único paso, la
5 reacción de deshidrogenación y las reacciones de conversión de compuestos oxigenados ocurren en el mismo recipiente de reacción en condiciones de temperatura y presión como las que se han descrito anteriormente y que son adecuadas para que se produzcan tanto para las reacciones de deshidrogenación como
10 de conversión de compuestos oxigenados.

En algunas realizaciones, los productos del paso de deshidrogenación se separan para proporcionar una o más corrientes que se dirigen al reactor de conversión y una o más corrientes que no se alimentan directamente al reactor de
15 conversión. Las corrientes que no se alimentan directamente al reactor de conversión se pueden retirar del sistema o reciclar al reactor de deshidrogenación para su conversión posterior. Los medios de separación incluyen, sin carácter limitante, la separación basada en las diferencias de
20 volatilidad entre los componentes, la extracción, las membranas y el intercambio iónico. En una realización preferida, los productos del paso de deshidrogenación se enfrían y una porción del hidrógeno molecular producido en el paso de reacción se elimina como un producto en fase gaseosa
25 para enviar el resto de los componentes al reactor de conversión. En otra realización preferida, el producto de la deshidrogenación se separa por destilación para proporcionar una corriente enriquecida en aldehídos que se recicla al reactor de deshidrogenación para conseguir convertir los

aldehídos en ácidos y ésteres. En otra realización preferida más, los alcoholes se separan de la corriente de los productos y se reciclan al reactor de deshidrogenación para incrementar la conversión global de los alcoholes.

- 5 En otras realizaciones, se pueden utilizar compuestos oxigenados que no sean los alcoholes además de la materia prima alcohólica o como suplemento de esta.

Los siguientes ejemplos se deben considerar ilustrativos de diversos aspectos de la invención y no se deben
10 interpretar como limitantes del alcance de la invención, el cual se define en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS

Preparación de los catalizadores de la deshidrogenación de etanol

15 **Ejemplo 1**

Se preparó circona monoclinica modificada con cobre mediante la adición de una solución acuosa de nitrato de cobre a circona monoclinica (Saint-Gobain Norpro, Ohio) utilizando una técnica de impregnación por humedad incipiente
20 para conseguir una carga de cobre diana de un 1, un 2 y un 5% en peso. El catalizador se secó durante la noche al vacío a 110 °C y se calcinó a 400 °C en flujo de aire durante 6 horas.

Ejemplo 2

25 Se añadió nitrato de cobre (Acros, Geel, Bélgica) a un soporte de gamma alúmina (Norpro Saint Gobain, París, Francia) utilizando una técnica de impregnación por humedad incipiente para conseguir una carga de Cu diana de un 5% en peso. El catalizador se secó en un horno con una purga de

aire a 120 °C, después se calcinó en el mismo horno con un aumento gradual de la temperatura de 2 °C/min hasta 550 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 7 horas.

Ejemplo 3

5 Se preparó un catalizador de gamma alúmina dopado con calcio y modificado con cobre mediante la adición de una solución acuosa de nitrato de cobre a gamma alúmina dopada con calcio (Saint-Gobain Norpro, Ohio) utilizando una técnica de impregnación por humedad incipiente para conseguir una
10 carga de cobre diana de un 2% en peso. El catalizador se secó durante la noche al vacío a 110 °C y se calcinó a 400 °C en flujo de aire durante 6 horas.

Ejemplo 4

 Se añadió nitrato de cobre (Acros, Geel, Bélgica) a un
15 soporte de sílice (Davisil, grado 635, Sigma Aldrich, San Luis, Misuri) utilizando una técnica de impregnación por humedad incipiente para conseguir una carga de Cu diana de un 5% en peso. El catalizador se secó en un horno con una purga de aire a 120 °C, después se calcinó en el mismo horno con un
20 aumento gradual de la temperatura de 2 °C/min hasta 550 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 7 horas.

Ejemplo 5

 El cobre Raney (W.R.Grace) se utilizó directamente en la prueba de deshidrogenación de etanol después de lavar con
25 agua y coalimentar H₂ al catalizador durante la noche.

Ejemplo 6

 Se conformó aluminato de zinc-cobre (Sud-Chemie, ShiftMax® 230) con el tamaño de malla 18x30 y se utilizó directamente en la prueba de deshidrogenación de etanol.

Deshidrogenación de etanol

Ejemplo 7

Se investigaron los sistemas catalizadores a los que se hace referencia en los Ejemplos 1-6 para determinar la
5 deshidrogenación de etanol. Los estudios se realizaron en un reactor con forma de tubo de acero inoxidable con un tamaño equivalente a un diámetro de interno de 8.5 mm. Se introdujeron 22 gramos de catalizador en el reactor. En todos los casos, el catalizador se redujo a 350 °C con flujo de
10 hidrógeno antes de su uso. A continuación, se hizo pasar una materia prima que consistía en un 95% de etanol en agua sobre el catalizador en las condiciones que se muestran en la Tabla 5.

Se recogieron el gas, la fase orgánica (cuando esta
15 estaba presente) y acuosa, y se analizaron para determinar las producciones de los productos. La Tabla 5 muestra los productos de reacción como una función de las condiciones de funcionamiento para los catalizadores descritos en los Ejemplos 1-6. El grado global de deshidrogenación se puede
20 estimar por la producción de hidrógeno, que variaba entre 0.18 y 0.84 moles de hidrógeno producido por mol de etanol alimentado.

Varias rutas de reacción son evidentes a partir de los perfiles de los productos, debido a la funcionalidad
25 inherente tanto en la función metálica de cobre como en los soportes. Estos productos de reacción eran mezclas de compuestos oxigenados adecuados para ser procesados posteriormente en hidrocarburos. Cabe destacar que la

proporción $H:C_{ef}$ de las mezclas de compuestos oxigenados fue menor que la del alcohol alimentado en todos los casos.

Tabla 5. Deshidrogenación de etanol sobre los catalizadores de los Ejemplos 1-6

Catalizador		1% de Cu/mZrO ₂	2% de Cu/mZrO ₂	5% de Cu/mZrO ₂	5% de Cu/mZrO ₂	5% de Cu/ γ - Al ₂ O ₃	2% de Cu/Ca- γ - Al ₂ O ₃	5% de Cu/SiO ₂	Cu Raney	ShiftMax230
WHSV	peso _{material} alimentado/ (peso _{catalizador} h)	1.5	0.75	1.5	1.5	0.75	0.75	0.75	0.77	0.77
Nitrógeno diluyente	mol de N ₂ /mol _{material} alimentado	0.11	0.22	0.11	0.11	0.11	0.22	0.11	0.11	0.11
Temperatura	°C	350	350	300	350	300	350	350	325	300
Presión	Psig	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Producción de hidrógeno	mol de H ₂ /mol _{material} alimentado	0.18	0.52	0.60	0.78	0.58	0.48	0.80	0.84	0.82
Conversión de etanol	%	71.5	94.6	77.9	97.4	87.3	85.7	64.3	56.9	58.1
Producción de los productos, carbono contenido en cada categoría como porcentaje de carbono alimentado										
Acetaldehído		17.5	16.2	3.0	6.0	3.3	22.0	20.5	14.3	9.4
Cetona		4.2	11.9	9.6	36.3	7.9	5.1	-	0.9	0.9
Ácido acético		4.0	4.3	4.5	4.8	2.5	1.2	11.1	18.6	21.9
Acetato de etilo		18.5	16.9	45.2	14.5	31.1	16.2	21.7	31.1	20.1
Éter dietílico		6.5	-	0.02	0.5	11.1	3.8	-	-	-
Alcohol (excluyendo el etanol)		14.5	15.9	11	11.4	24.0	19.4	1.1	0.6	0.4
Olefina		3.0	3.8	0.1	0.6	4.5	2.4	0.1	0.1	0.1

Deshidrogenación y condensación de etanol utilizando
cobre y catalizadores ácidos

Los siguientes ejemplos ilustran un proceso para deshidrogenar una materia prima alcohólica en hidrocarburos oxigenados y a continuación convertir los compuestos oxigenados en hidrocarburos a través de un catalizador de la condensación.

En estos experimentos se empleó un soporte de ZSM-5 unida por Al_2O_3 comercializada (extrusados de 1/16", 20% de Al_2O_3 como aglomerante, ZSM-5 SAR 30, Zeolyst).

Ejemplo 8

Se añadió nitrato de níquel (Sigma Aldrich, San Luis, Misuri) a un soporte de ZSM-5 unida por Al_2O_3 comercializada (extrusados de 1/16", 20% de Al_2O_3 como aglomerante, ZSM-5 SAR 30, Zeolyst) utilizando agua en exceso y evaporando el agua al calentar a 60 °C al vacío y con rotación en un matraz de fondo redondo a sequedad hasta conseguir una carga de Ni diana de un 1% en peso.

Ejemplo 9

(Ejemplo comparativo sin deshidrogenación)

En un reactor Inconel con un diámetro interno de 0.369 pulgadas se introdujo el catalizador del Ejemplo 8 hasta una profundidad de lecho de catalizador de 18 pulgadas. El catalizador se redujo con H_2 a presión atmosférica con un flujo de aproximadamente 800 mL/min y la temperatura se incrementó gradualmente desde 25 °C hasta 370 °C en 3 horas. Una vez alcanzada dicha temperatura, el reactor se presurizó con H_2 hasta 100 psig y a continuación se alimentó una mezcla de etanol al 70% (en agua DI) en flujo descendente al reactor

a una WHSV de 1.9 g etanol/g de catalizador/hora. Una vez que se consiguieron estabilizar las condiciones, se realizó un análisis de los productos de reacción. Los productos gaseosos se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama, los productos en la fase acuosa se analizaron para determinar su contenido de carbono total y los componentes en la fase orgánica se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama y un espectrómetro de masas. Los resultados obtenidos para este experimento se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 10

En un reactor Inconel con un diámetro interno de 0.87 pulgadas y con un termopozo Inconel con un DE de 0.1875 pulgadas que atraviesa el centro del reactor, se introdujeron en forma de lechos apilados los catalizadores de los Ejemplos 4 (catalizador superior, 4.25 pulgadas) y 8 (catalizador inferior, 8.5 pulgadas), separados por una capa fina de lana de cuarzo. El catalizador se redujo con H_2 a presión atmosférica con un flujo de aproximadamente 800 mL/min y la temperatura se incrementó gradualmente desde 25 °C hasta 350 °C en 3 horas. Una vez alcanzada dicha temperatura, el reactor se presurizó con H_2 hasta 125 psig y a continuación se alimentó una mezcla de etanol al 70% (en agua desionizada) en flujo descendente al reactor a una WHSV de 1.1 g etanol/g de catalizador ZSM-5. Una vez que se consiguieron estabilizar las condiciones, se realizó un análisis de los productos de reacción. Los productos gaseosos se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases equipado con un detector de

ionización de llama, los productos en la fase acuosa se analizaron para determinar su contenido de carbono total y los componentes en la fase orgánica se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama y un espectrómetro de masas. Los resultados obtenidos para este experimento se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 11

En un reactor Inconel con un diámetro interno de 0.369 pulgadas se introdujeron en forma de lechos apilados los catalizadores de los Ejemplos 2 (catalizador superior, 9.5 pulgadas) y 8 (catalizador inferior, 9.5 pulgadas), separados por una capa fina de lana de cuarzo. El catalizador se redujo con H₂ a presión atmosférica con un flujo de aproximadamente 800 mL/min y la temperatura se incrementó gradualmente desde 25 °C hasta 370 °C en 3 horas. Una vez alcanzada dicha temperatura, el reactor se presurizó con H₂ hasta 100 psig y a continuación se alimentó una mezcla de etanol al 70% (en agua DI) en flujo descendente al reactor a una WHSV de 1.9 g etanol/g de catalizador ZSM-5. Una vez que se consiguieron estabilizar las condiciones, se realizó un análisis de los productos de reacción. Los productos gaseosos se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama, los productos en la fase acuosa se analizaron para determinar su contenido de carbono total y los componentes en la fase orgánica se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama y un espectrómetro de masas. Los

resultados obtenidos para este experimento se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Deshidrogenación y condensación de etanol utilizando cobre y catalizadores ácidos

Experimento		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Catalizador de la deshidrogenación de etanol		Ninguno	5% de Cu sobre SiO ₂	5% de Cu sobre gamma alúmina
Catalizador de la condensación		1% de Ni sobre ZSM-5 unida por Al ₂ O ₃	1% de Ni sobre ZSM-5 unida por Al ₂ O ₃	ZSM-5 unida por Al ₂ O ₃
Producción en la fase orgánica	% de carbono alimentado	55	69	59
Producción de hidrógeno	Moles de H ₂ producido/moles de carbono alimentado	0.03	0.42	0.10
Producción total de compuestos aromáticos	% de carbono alimentado	41	57	50
Producción total de parafinas	% de carbono alimentado	49	29	42

Control del grado de deshidrogenación del alcohol
eludiendo el catalizador de la deshidrogenación

En ciertos casos puede ser conveniente alimentar una porción del alcohol alimentado directamente al catalizador de la condensación sin pasar por el catalizador de la deshidrogenación. Esto permite un control preciso del grado medio de deshidrogenación.

Ejemplo 12

En un reactor Inconel con un diámetro interno de 0.87 pulgadas y con un termopozo Inconel con un DE de 0.1875 pulgadas que atraviesa el centro del reactor, se creó una configuración de lechos apilados utilizando los catalizadores de los Ejemplos 4 y 8. Se colocó un termopozo con un DE de 0.1875 pulgadas en la línea central del lecho inferior de catalizador del Ejemplo 4. Dicho catalizador se introdujo hasta una longitud de 8.5 pulgadas. El catalizador superior, del Ejemplo 8, se introdujo hasta una longitud de 8.5 pulgadas. Los dos lechos de catalizador estaban separados por una capa fina de lana de cuarzo y aproximadamente 2 pulgadas de material de embalaje inerte. Se instalaron dos líneas de alimentación y dos bombas de HPLC para suministrar la materia prima a ambos lechos de catalizador. Una línea de alimentación entraba a través del cabezal del reactor y la segunda línea se extendía a lo largo del lecho superior del catalizador para desviar la materia prima al catalizador de la conversión. Todo el lecho de catalizador se redujo a presión atmosférica con un flujo de aproximadamente 800 mL de H₂/min y la temperatura se incrementó gradualmente desde 25 °C hasta 370 °C en 3 horas. Una vez alcanzada dicha

temperatura, el reactor se presurizó con H₂ hasta 100 psig y a continuación se alimentó una mezcla de etanol al 70% (en agua desionizada) en flujo descendente al reactor a una WHSV de 1 g etanol/g de catalizador ZSM-5/hora. Una vez que se
5 consiguieron estabilizar las condiciones, se realizó un análisis de los productos de reacción. La materia prima de etanol se dividió entre el catalizador superior y el inferior en proporciones de 1:1, 2:1 y 1:2, y se realizó una regeneración oxidativa entre los controles del peso para cada
10 proporción de la división de la materia prima. Los productos gaseosos se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama, los productos en la fase acuosa se analizaron para determinar su contenido de carbono total y los componentes en la fase
15 orgánica se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama y un espectrómetro de masas. Los resultados obtenidos para este experimento se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 13

20 El Ejemplo 12 se repitió a 300 psig. Todos los demás detalles específicos de la configuración experimental y el funcionamiento se mantuvieron sin cambios. Los resultados obtenidos para este experimento se muestran en la Tabla 7.

25 *Tabla 7. Deshidrogenación y condensación de etanol utilizando cobre y catalizadores ácidos*

Experimento		Ejemplo 9	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Catalizador de la		Ninguno	5% de Cu sobre SiO ₂	5% de Cu sobre SiO ₂

deshidro- genación de etanol								
Catalizador de la condensación		1% de Ni sobre ZSM-5 unida por Al ₂ O ₃	1% de Ni sobre ZSM-5 unida por Al ₂ O ₃			1% de Ni sobre ZSM-5 unida por Al ₂ O ₃		
Presión	Psig	100	100			300		
Proporción de la división de la materia prima	Deshidro- genación:Con- densación	0:1	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
Producción en la fase orgánica	% de carbono alimentado	55	60	56	57	62	53	58
Producción de hidrógeno	Moles de H ₂ produci- do/moles de carbono alimentado	0.03	0.19	0.13	0.08	0.11	0.09	0.06
Producción total de compuestos aromáticos	% de carbono alimentado	41	57	52	49	51	45	43
Producción total de parafinas	% de carbono alimentado	49	39	39	42	38	48	46

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para convertir alcoholes en hidrocarburos aromáticos, comprendiendo el método:

exponer una materia prima alcohólica a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir hidrógeno y un componente oxigenado; y

exponer el componente oxigenado a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos.

2. El método de la reivindicación 1 donde el componente oxigenado tiene una proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono inferior a 1.9.

3. El método de la reivindicación 1 donde el componente oxigenado tiene una proporción efectiva de hidrógeno respecto a carbono comprendida entre 1.0 y 1.8.

4. El método de la reivindicación 1 donde más del 40% del carbono en la materia prima alcohólica está contenido en los hidrocarburos aromáticos.

5. El método de la reivindicación 1 donde más del 45% del carbono en la materia prima alcohólica está contenido en los hidrocarburos aromáticos.

6. El método de la reivindicación 1 donde una porción de la materia prima alcohólica tiene menos de 100 años según se calcula a partir de la concentración de carbono 14 de la materia prima alcohólica.

7. El método de la reivindicación 1 donde la materia prima alcohólica comprende un alcohol primario.

8. El método de la reivindicación 7 donde la materia prima alcohólica comprende etanol.

5 9. El método de la reivindicación 1 donde el alcohol comprende *n*-butanol.

10. El método de la reivindicación 1, donde el componente oxigenado comprende un ácido carboxílico, un aldehído y un éster.

10 11. El método de la reivindicación 1, donde el componente oxigenado comprende un ácido carboxílico y un éster.

12. El método de la reivindicación 1 donde el componente oxigenado comprende un aldehído.

15 13. El método de la reivindicación 1 donde el catalizador de la deshidrogenación comprende un metal seleccionado del grupo constituido por Cu, Ru, Ag, CuCr, CuZn, Co, cobre Raney, aluminato de zinc-cobre, aleaciones de estos y combinaciones de estos.

20 14. El método de la reivindicación 1 donde el catalizador de la deshidrogenación comprende además un soporte.

15 15. El método de la reivindicación 14 donde el soporte comprende un material seleccionado del grupo constituido por alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, carbón, circonita, aluminato de zinc y mezclas de estos.

16. El método de la reivindicación 14 donde el catalizador de la deshidrogenación comprende Cu sobre un soporte de sílice.

17. El método de la reivindicación 1 donde la temperatura de deshidrogenación está comprendida entre aproximadamente 80 °C y 500 °C.

18. El método de la reivindicación 1 donde la presión
5 de deshidrogenación varía de por debajo de la presión atmosférica a aproximadamente 1000 psig.

19. El método de la reivindicación 1 donde el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados comprende una zeolita.

10 20. El método de la reivindicación 19 donde el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados es ZSM-5.

21. El método de la reivindicación 19 donde el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados está
15 modificado por un material seleccionado del grupo constituido por fósforo, galio, zinc, níquel, wolframio y mezclas de estos.

22. El método de la reivindicación 19 donde el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados
20 contiene un aglomerante seleccionado del grupo constituido por alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, circonita, fosfato de aluminio y mezclas de estos.

23. El método de la reivindicación 1 donde la temperatura de conversión de compuestos oxigenados está
25 comprendida entre aproximadamente 250 °C y 550 °C.

24. El método de la reivindicación 1 donde la presión de conversión de compuestos oxigenados varía de por debajo de la presión atmosférica a aproximadamente 1000 psig.

25. El método de la reivindicación 1 donde el catalizador de la deshidrogenación y el catalizador de la conversión de compuestos oxigenados están combinados en un catalizador de la deshidrogenación/conversión de compuestos oxigenados multifuncional.

26. Un método para convertir compuestos oxigenados en hidrocarburos aromáticos, comprendiendo el método:

exponer una materia prima que comprende un primer componente oxigenado a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir hidrógeno y un segundo componente oxigenado; y

exponer el segundo componente oxigenado a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos.

27. Un método para convertir etanol en hidrocarburos aromáticos, comprendiendo el método:

exponer una materia prima etanólica a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir una corriente de reacción que comprende acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo; y

exponer la corriente de reacción a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos.

28. Un método para convertir alcoholes en hidrocarburos aromáticos, comprendiendo el método:

exponer una materia prima alcohólica a un catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir hidrógeno y un componente oxigenado;

separar el componente oxigenado en una primera corriente de componente oxigenado y una segunda corriente de componente oxigenado;

exponer la primera corriente de componente oxigenado a un catalizador de la conversión de compuestos oxigenados a una temperatura de conversión de compuestos oxigenados y una presión de conversión de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos aromáticos; y

exponer la segunda corriente de componente oxigenado al catalizador de la deshidrogenación a una temperatura de deshidrogenación y una presión de deshidrogenación para producir hidrógeno y un componente oxigenado adicional.

RESUMEN

La presente invención proporciona métodos, sistemas de reactores y catalizadores para incrementar la producción de hidrocarburos aromáticos producidos durante la conversión de alcanoles en hidrocarburos. La invención incluye métodos de empleo de los catalizadores para incrementar la producción de benceno, tolueno y xilenos mixtos en el producto hidrocarbonado.

Figura 1

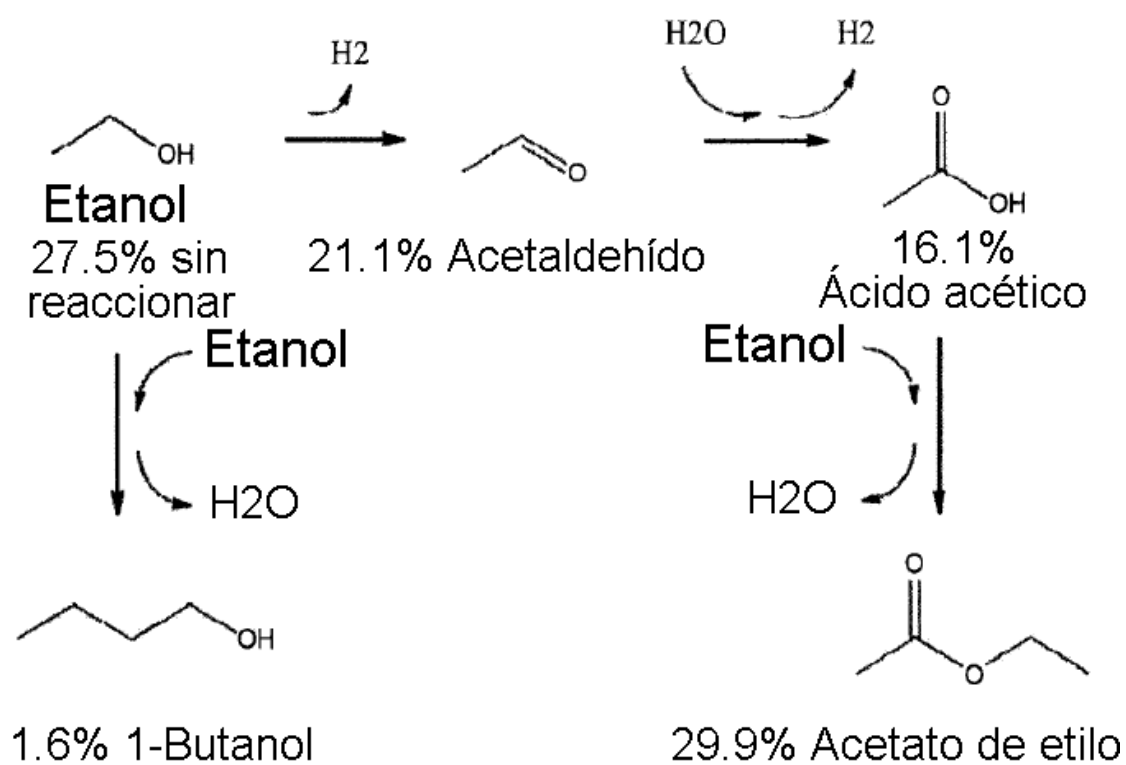


Figura 2

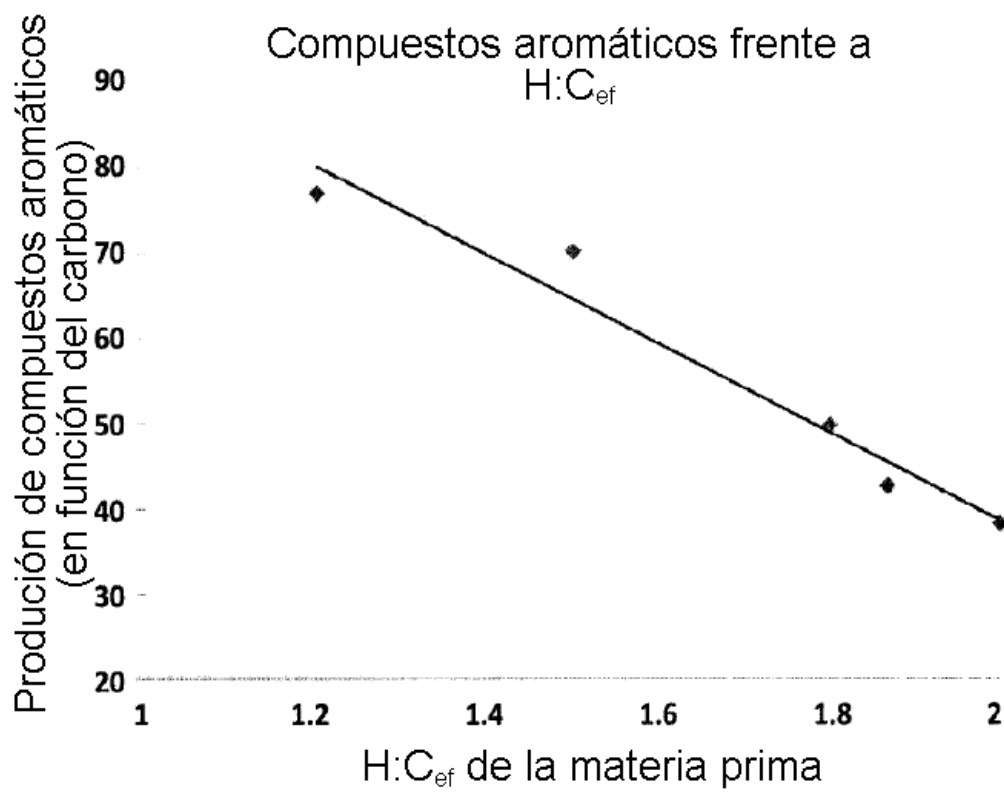


Figura 3

