

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 214**

51 Int. Cl.:  
**B01J 23/36** (2006.01)  
**C07H 1/00** (2006.01)  
**C07C 29/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08075156 .3**  
96 Fecha de presentación: **23.10.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1935487**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN CONTENIENDO AZÚCARES O ALCOHOLES DE AZÚCAR.**

30 Prioridad:  
**23.10.2001 US 12890**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.07.2012**

73 Titular/es:  
**BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE  
PACIFIC NORTHWEST LABORATORIES  
INTELLECTUAL PROPERTY DIVISION P.O. BOX  
999R  
RICHLAND, WA 99352, US**

72 Inventor/es:  
**Werpy, Todd A.;  
Frye, John G. Jr.;  
Zacher, Alan H. y  
Miller, Dennis J.**

74 Agente/Representante:  
**Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 384 214 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a métodos y composiciones de hidrogenolisis de ciertos azúcares y alcoholes de azúcar.

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Actualmente, muchos de los productos químicos de uso común son derivados de materias primas de petróleo. Sin embargo, el petróleo esta presente en reservas limitadas subterráneas, y la extracción, transporte, y refino del petróleo puede tener graves consecuencias medioambientales.

10 [0003] Las materias primas de origen biológico, por otro lado, pueden ser obtenidas de plantas y pueden ser procesadas por medio de procesos biológicos tales como la fermentación. Para utilizar más completamente materiales biológicos, es necesario a menudo transformar los productos de fermentación o otras materias primas biológicas en otros productos químicos que pueden ser usados en una variedad de procesos y productos. Por ello, es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos métodos de transformar azúcares, alcoholes de azúcar y otras moléculas pequeñas en una variedad de productos químicos deseados.

15 [0004] Durante mucho tiempo, los científicos e ingenieros han querido conseguir transformar azúcares y alcoholes de azúcar en otros productos químicos. Por ejemplo, Conradin et al. en la Patente U.S. N°. 2,852,570 (presentada en 1957) informó que para la producción incrementada de propilenglicol, debería llevarse a cabo la hidrogenolisis en presencia de un catalizador Ni/Cu en un soporte tal como el óxido magnésico.

20 [0005] US 6,291,725 describe un proceso para la preparación de polioles de bajo peso molecular por medio de la hidrogenización de polioles de alto peso molecular en la presencia de un catalizador de metal de transición sobre un soporte de apoyo inerte.

25 [0006] En la Patente U.S. N°. 3,030,429 (presentada en 1959), Conradin et al. Indicaron que la disociación de sacarosa por hidrógeno a glicerol y glicoles puede ser llevada a cabo en presencia de prácticamente cualquier catalizador técnicamente viable, siempre que se añada suficiente álcali para asegurar un pH de 11 a 12.5. En un ejemplo, se informaba que la hidrogenolisis de un disolución acuosa de sacarosa sobre un catalizador de níquel-sobre-kieselguhr funcionaba con un 83% de conversión a un producto conteniendo 43% de glicerol y un 25% de propilenglicol .

30 [0007] Sirkar en la Patente U.S. N°. 4,338,472 (presentada en 1981) informó de la hidrogenolisis de sorbitol para producir glicerol sobre un catalizador de níquel-sobre-kieselguhr en la cual se añadía un promotor alcalino a una corriente de alimentación para controlar el pH y evitar lixiviación del níquel del catalizador.

[0008] Tanikella en la Patente U.S. N°. 4,404,411 (presentada en 1983) describía la hidrólisis de sorbitol y xilitol en disolventes no acuosos conteniendo al menos base de 10 mol %. El catalizador usado en los ejemplos era níquel sobre sílice/alúmina. Se informó de la distribución de etilenglicol , propilenglicol y glicerol.

35 [0009] Gubitosa et al. en la Patente U.S. N°. 5,600,028 (presentada en 1995) discutió de la hidrogenolisis de alcoholes polihidricos, tal como sorbitol, sobre un catalizador rutenio-sobre-carbono. En los ejemplos, Gubitosa et al. informaba que podía convertirse el 100% del sorbitol, con 41 a 51% de los átomos de carbono del producto en propilenglicol .

40 [0010] A pesar de estos y otros esfuerzos, permanece una necesidad de nuevos métodos de transformar azúcares y alcoholes de azúcar en moléculas más pequeñas que tengan diversos usos. Existe también una necesidad de métodos novedosos para transformar moléculas tales como xilitol en productos de mayor valor tales como propilenglicol y 1,3-propanodiol. Existe especialmente una necesidad de nuevos métodos de tales conversiones que proporcionen mejor rendimiento y distribuciones de productos más deseables.

## RESUMEN DE LA INVENCION

45 [0011] La invención proporciona un método de hidrogenolisis de al menos un azúcar o alcohol de azúcar seleccionado de ribosa, glucosa, galactosa, talosa, maltosa, sacarosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, lixosa, xilitol y arabinitol comprendiendo: reaccionar el al menos un azúcar o alcohol de azúcar con hidrógeno a una temperatura de al menos 120°C y en la presencia de un catalizador comprendiendo un soporte de carbono, renio y al menos un metal adicional, el renio estando presente en el catalizador en una cantidad de desde 0.5% hasta 5% en peso para producir propilenglicol y etilenglicol . Normalmente, hay al menos tanto como 25% de hidrogenolisis de C-O que ocurre como hidrogenolisis de C-C. En algunas realizaciones preferidas, al menos tanto como 100% de hidrogenolisis C-O ocurre como hidrogenolisis C-C. En algunas realizaciones preferidas, estos porcentajes (tales como 25%) se refieren a la cantidad total de hidrogenolisis, en otras realizaciones, se refieren a velocidades, por ejemplo, la velocidad de hidrogenolisis C-O es al menos 25% tan rápida como la velocidad de hidrogenolisis C-C. Ha sido sorprendentemente descubierto que un catalizador de

50

Ni/Re es superior a otros catalizadores.

**[0012]** La presente invención proporciona un método de hidrogenolisis en el cual un azúcar de carbono o alcohol de azúcar de carbono seleccionado de ribosa, glucosa, galactosa, talosa, maltosa, sacarosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, lixosa, xilitol y arabinol es reaccionado con hidrógeno a una temperatura de al menos 120°C, y en la presencia de un catalizador sólido comprendiendo un catalizador multimetálico que contiene renio, el cual comprende un soporte de carbono, 0.5% a 5% en peso de renio y al menos un metal adicional.

**[0013]** En un segundo aspecto la invención proporciona una composición de materia comprendiendo: un catalizador sólido multimetálico conteniendo renio, el cual comprende un soporte de carbono, 0.5% a 5% en peso de renio y al menos un metal adicional, agua, hidrógeno, y un azúcar o alcohol de azúcar seleccionado de ribosa, glucosa, galactosa, talosa, maltosa, sacarosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, lixosa, xilitol and arabinol.

**[0014]** El catalizador conteniendo Re puede ser reducido antes de, o simultáneamente con, una reacción de hidrogenolisis. Preferentemente, la reducción se lleva a cabo exponiendo el catalizador a hidrógeno gaseoso. Preferentemente, el azúcar de 6 átomos de carbono o el alcohol de azúcar de 6 átomos de carbono es expuesto a hidrógeno y un catalizador de metal multimetálico conteniendo renio bajo condiciones suficientes para transformar al menos 40% del azúcar o alcohol de azúcar en propilenglicol, glicerol, etilenglicol o cualquier combinación de los mismos. Aquí, "mejorar" significa que en las mismas condiciones donde el catalizador multimetálico conteniendo renio da lugar a resultados de 80% de conversión, el rendimiento de propilenglicol ("PG") es mejorado por al menos en 5%, comparado con realizar la misma reacción en presencia de cada uno de: el mismo catalizador sin renio, el mismo catalizador sin renio pero conteniendo peso añadido de metal igual al peso de renio en el método mejorado, y el mismo catalizador sin renio pero conteniendo moles añadidos de metal igual a los moles de renio en el método mejorado.

**[0015]** En un aspecto, el azúcar, o un alcohol de azúcar es expuesto a hidrógeno y un catalizador de metal multimetálico conteniendo renio bajo condiciones suficientes para convertir al menos el 40% del azúcar o alcohol de azúcar en propilenglicol, glicerol, etilenglicol o cualquier combinación de los mismos. En este método, "mejorar" significa que cuando se ensaya con un 20% en peso de glicerol 20 en una disolución acuosa con 2% en peso de hidróxido de sodio, 1200 psi (8.2 MPa) de hidrogeno en un reactor de lotes durante cuatro horas, el rendimiento de PG es mejorado en al menos 5%, comparado con realizar la misma reacción en presencia de cada uno de los mismos catalizadores sin renio, el mismo catalizador sin renio pero conteniendo peso añadido de metal igual al peso de renio en el método mejorado, y el mismo catalizador sin renio pero conteniendo moles añadidos de metal igual a los moles de renio en el método mejorado.

**[0016]** La invención también incluye métodos de fabricar 1,3 propanodiol por reacción de los materiales iniciales descritos aquí con hidrógeno en presencia de los catalizadores descritos.

**[0017]** La invención incluye cualquiera de los aspectos anteriores solos o en combinación con cualquiera de los detalles en los siguientes Ejemplos y descripciones de las realizaciones preferidas.

**[0018]** Se ha encontrado que diversas realizaciones de los métodos inventivos proporcionan numerosos resultados inesperados que son superiores a las tecnologías anteriores, incluyendo:

estabilidad del sistema catalítico, altas conversiones en condiciones relativamente suaves, selectividades deseadas, distribuciones de producto de alto valor tales como alta concentración de propilenglicol, alta selectividad de PG a elevada temperatura, producción de 1, 3 propanodiol, y

control de proceso para producir los productos deseados.

**[0019]** Las mezclas de producto que pueden derivarse de los métodos inventivos ofrecen ventajas tales como economía y derivación ecológica de materiales fermentados. Estas mezclas de producto pueden ser usadas en diversas aplicaciones, por ejemplo, como anti-congelante.

**[0020]** El objeto de la presente invención es particularmente señalado y claramente reivindicado en la parte de conclusión de esta especificación. Sin embargo, tanto la organización como el método de funcionamiento, junto con ventajas adicionales y objetos de las mismas, pueden ser mejor entendidas por referencia a la siguiente descripción tomada en conexión con los dibujos acompañantes en donde similares caracteres de referencia se refieren a elementos similares.

#### GLOSARIO DE TÉRMINOS

**[0021]** "Multimetálico" significa que el catalizador contiene al menos dos metales (no incluyendo metales en el soporte óxido tal como aluminio en alúmina). Estos metales pueden funcionar juntos para presentar efectos sinérgicos.

**[0022]** Selectividad Molar de Carbono significa el porcentaje de carbono en un material inicial convertido (tal como un alcohol de azúcar convertido) que es la forma de las especies seleccionadas. Por ejemplo, donde una disolución

contiene originariamente 1 mol de sorbitol (por ejemplo, 6 moles de carbono como sorbitol), y el producto contiene 0.5 moles de sorbitol y 0.25 moles de PG (por ejemplo, 0.75 moles de carbono como PG), la selectividad molar de carbono PG es 25%. En este caso, el rendimiento de PG es 12.5%. A menos que se indique otra cosa, el término "selectividad" en las presentes descripciones se refiere a selectividad molar de carbono.

## 5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

### [0023]

Fig. 1 ilustra varias vías/caminos para la hidrogenolisis de sorbitol y compuestos relacionados.

Fig. 2 es un gráfico de conversión vs. temperatura para hidrogenolisis de xilitol en presencia de cuatro catalizadores.

10 Fig. 3 es un gráfico de selectividades vs. temperatura para hidrogenolisis de xilitol en presencia de cinco catalizadores a 200 °C.

## DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERENTES

15 [0024] Las materias primas útiles en la presente invención contienen al menos uno de un azúcar o alcohol de azúcar seleccionado de ribosa, glucosa, galactosa, talosa, maltosa, sacarosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, lixosa, xilitol and arabinitol. Debería ser entendido que en algunas condiciones de reacción, ...

20 [0025] Las materias primas útiles en la presente invención contienen al menos uno de azúcar o alcohol de azúcar seleccionado de ribosa, glucosa, galactosa, maltosa, sacarosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, y talosa xilitol, arabunitol, y lixosa. Debería ser entendido que bajo algunas condiciones de reacción, especialmente condiciones básicas, se cree que algunas interacciones de tipo sal pueden formarse con fracciones oxi en los azúcares o alcoholes de azúcar y estas especies, si están presentes, deberían incluirse dentro de estas definiciones.

25 [0026] Las materias primas pueden ser materiales puros, mezclas purificadas o materias primas tales como caldo de fermentación. Algunas materias primas están comercialmente disponibles. Algunas materias primas podrían ser obtenidas como subproducto de otros procesos tales como el tratamiento del maíz. Ciertamente, otra ventaja de la presente invención es que, en algunas realizaciones, el proceso puede usar materiales que de otro modo serían desechados como residuos. Las materias primas pueden ser productos intermedios que se forman como parte de un proceso mayor o en el mismo proceso (tal como alcoholes de azúcar producidos en la etapa inicial de hidrogenización de un azúcar) Para algunos materiales biológicos, puede ser deseable filtrar los materiales y/o pasarlos a través de una columna o columnas de intercambio de iones.

30 [0027] En realizaciones preferentes, las materias primas incluyen agua o disolvente no acuoso. Disolventes no acuosos preferidos incluyen metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol, n-propanol e i-propanol. El agua es especialmente preferida a causa de su no toxicidad y prevalencia en procesos de fermentación. Los procesos inventivos tienen amplia aplicación, y, en algunas realizaciones menos preferidas, las materias primas pueden incluir proteínas y otros materiales. Preferentemente, las materias primas contienen de 20 a 50 % en peso de reactivos con el resto compuesto sustancialmente de disolvente.

35 [0028] Los catalizadores para los procesos de hidrogenolisis son catalizadores sólidos conteniendo metal y comprenden un soporte de carbono, renio y al menos un metal adicional, el renio estando presente en una cantidad de desde 0.5 a 5% en peso. Preferentemente los catalizadores incluyen un material de soporte con área de gran superficie que es seleccionado para soportar degradación bajo las condiciones de reacción deseadas. El carbono tiene estabilidad en condiciones hidrotérmicas (disoluciones acuosas por encima de 100 °C y 1 atmósfera de presión). Los soportes pueden estar también formados de materiales mezclados o en capas, por ejemplo, en algunas realizaciones preferentes el soporte es carbono con una capa superficial de circonita o circonita mezclada con metales catalizadores.

40 [0029] Basado en su mejora con otros metales probados hasta ahora, se cree que la adición de renio mejorará el rendimiento de la hidrogenolisis de cualquier catalizador de hidrogenación adecuado. El catalizador contiene al menos otro metal además del renio. Metales adicionales preferentes incluyen: Ni, Pd, Ru, Co, Ag, Au, Rh, Pt, Ir, Os y Cu, de los cuales Ni, Pd y Ru son especialmente preferidos, por ejemplo, Ni/Re, Pd/Re, y Ru/Re. En algunas realizaciones, el níquel es el metal adicional más preferido.

45 [0030] El catalizador contiene de 0.1 a 5 % en peso de Re, más preferentemente de 0.5 a 2.5 % en peso de Re, y aún más preferentemente de 0.5 a 1 % en peso de Re. También preferentemente, el catalizador contiene de 1 a 10 de % de peso de níquel, más preferentemente de 2 a 7 % en peso de níquel, y aún más preferentemente de 2.5 a 5 % en peso de níquel. Estos intervalos ocurren preferentemente juntos, por ejemplo, de 0.5 a 1 % en peso de Re y de 2.5 a 5 % en peso de níquel. Los rangos anteriores de metales adicionales están basados en la experiencia con Ni y se cree que son apropiados para otros metales; sin embargo, otros metales pueden tener rangos diferentes preferidos.

**[0031]** Sin tener la intención de limitar el ámbito de la invención, se cree que el renio actúa como un aceptor de oxígeno. El renio puede también facilitar la dispersión y estabilización del metal adicional. Es un descubrimiento importante de la presente invención que el renio y el metal adicional presenta efectos sinérgicos. Es decir, los efectos en la actividad catalítica y rendimiento de la reacción son más que lo que podría esperarse basado en el rendimiento de cualquier metal actuando solo.

**[0032]** Los catalizadores son preferentemente hechos por técnicas de impregnación de humedad incipiente. Un soporte poroso puede ser comprado o preparado por métodos conocidos. Un precursor de metal catalítico es preparado u obtenido. El precursor puede ser preparado, por ejemplo, disolviendo un compuesto metálico en agua o ácido o comprando un precursor en solución. El precursor puede ser en forma de un catión o un anión. Un precursor típico para níquel puede ser nitrato de níquel disuelto en agua. Un precursor típico para rutenio puede ser cloruro de rutenio. Un precursor típico para renio puede ser ácido perrénico. Cada uno de los materiales precursores puede ser en forma líquida o sólida; estas partículas pueden contener también otros componentes tales como haluros, cationes, aniones etc. En algunas realizaciones preferentes, son evitados los disolventes orgánicos y la disolución de impregnación de precursor es preparada únicamente en agua. Las condiciones para preparar disolución precursora dependerán del tipo de metal y ligandos disponibles. En el caso de un soporte de partículas, tal como polvos de carbono activado, el soporte y la composición precursora pueden ser mezclados en una suspensión. El soporte poroso es preferentemente no recubierto por una capa de vapor depositado, más preferentemente el método de fabricar el catalizador no tiene ninguna etapa de deposición de vapor. Un metal catalizador puede ser depositado después de, o simultáneamente con, la deposición de un óxido metálico. Los componentes de metal catalizador pueden ser impregnados dentro del soporte en una sola etapa, o por procesos de impregnación en varias etapas. En un método preferente, el precursor para el componente catalizador es preparado en una sola disolución que es equivalente en volumen a la cantidad medida de disolvente que el soporte poroso absorberá para llenar exactamente todo el volumen de poro. Esta disolución es añadida al soporte seco de forma que es absorbida por el soporte y llena todo el volumen de poro disponible. El soporte puede entonces ser secado al vacío con el fin de eliminar el disolvente y dejar que el precursor de metal catalítico recubra la superficie del soporte. La reducción posterior reducirá el material catalítico a su estado metálico u otro estado de oxidación y disociará a menudo el metal de su anión o catión usado para hacer el metal soluble. En la mayoría de los casos, el catalizador es reducido antes de su uso.

**[0033]** En métodos de la presente invención, la hidrogenólisis de azúcares y alcoholes de azúcar preferentemente ocurren en un rango de temperatura de 140 a 250 °C, más preferentemente de 170 a 220 °C. La reacción de hidrogenólisis debería ser llevada a cabo bajo condiciones básicas, preferentemente a un pH de 8 a 13, más preferentemente de 10 a 12. Ácidos, particularmente ácido láctico, pueden formarse durante la hidrogenólisis y neutralizar algo de la base. A medida que la reacción progresa, el pH se aproxima a neutro y la selectividad de PG decrece. Para mejorar este problema, puede ser añadida base adicional para incrementar el pH.

**[0034]** En reactores de flujo, la reacción de hidrogenólisis es llevada a cabo preferentemente a una velocidad espacial por hora de peso (WHSV) de 0.3 a 3 kg de reactivo por kg de catalizador por hora. En reactores discontinuos, los tiempos de reacción de hidrogenólisis preferentemente van desde 0.3 a 10 horas.

**[0035]** Se ha descubierto también que el rendimiento de PG puede ser mejorado neutralizando o acidificando la mezcla de producto resultante de la hidrogenólisis e hidrogenizando la mezcla del producto bajo condiciones neutras o ácidas. A causa de que la hidrogenólisis es normalmente llevada a cabo en condiciones básicas, la mezcla contiene sales lactato. En algunas realizaciones preferentes, la disolución conteniendo sales de lactato es pasada a través de una columna de intercambio de iones para producir ácido láctico el cual es posteriormente hidrogenizado.

Ejemplo de referencia de Reactor de Flujo de Glicerol **ver párrafo 32**

**[0036]** 1337g de 120%CTC Calgon Coconut Carbon ("CCC," malla 16 X 40) fueron colocados dentro de un frasco. A un cilindro graduado conteniendo 1.7402 de Nitrato de Níquel fue añadido 0.6974g de ácido perrénico y luego completado hasta 11.5 ml con agua desionizada. Esta solución fue entonces añadida por pipeta al carbono pesado en incrementos de 1.0 ml. Tras cada 1.0 ml de alícuota, el carbono fue agitado, y bien mezclado. Tras la adición de 1 total de 11.5 ml de toda la solución, el carbono estaba pegajoso y ligereamente agrupado, adhiriéndose ligeramente al interior del frasco. Se dejó reposar el carbono cargado durante 45 minutos, con agitación intermitente. El carbono aparecía mayoritariamente seco y granular, con algún material aún adhiriéndose al interior del frasco. El frasco fue colocado, destapado, en un horno de vacío preparado a 100 °C y -0.07MPa (-20 inHg) y dejado a secar durante la noche. El frasco fue luego tapado y enfriado. El catalizador se designó como un catalizador de 2.5% de níquel/2.5% de renio.

**[0037]** 11.41 g de catalizador seco se colocaron en un reactor de lecho percolador de contracorriente y empacetasado para formar un lecho de 30 cc. El hidrógeno se pasó lentamente a lo largo del lecho a presión atmosférica, y el lecho se calentó a 120°C y se mantuvo durante 18 horas. La temperatura fue elevada a 280°C y mantenida 4 horas. El reactor fue entonces enfriado en hidrógeno.

**[0038]** El reactor fue entonces elevado a 8.27 MPa (1200psi) y 160°C, y un gran conjunto de condiciones de reacción se ensayaron para transformar una materia prima de glicerol en propilenglicol. Esto se logró al procesar un

10% de materia prima de glicerol (en peso) en un exceso de hidrógeno de 5 a 1 a reacción completa, mientras variando las temperaturas desde 160°C a 240°C, las presiones entre 5.52 MPa (800psi) y 11.07 MPa(1600psi), las concentraciones base entre 0 y 1% (en peso de materia prima), y velocidades de flujo entre 15 y 200 ml/hr.

- 5 **[0039]** Se encontró inesperadamente que la presencia de base incrementaba sustancialmente el índice de conversión y selectividad a PG. Las razones para el efecto no son conocidas, pero podría ser que la base aumente la humidificación del catalizador. En realizaciones preferentes, el ratio molar de base/glicerol es al menos de 0.05, más preferentemente en el rango de 0.1 a 1.0, y aún más preferentemente 0.1 a 0.5; o, en otra realización preferente, la solución está entre 0.25 y 5 % en peso de la base. Preferentemente, la reacción se lleva a una presión de hidrógeno que va de 4 a 12 MPa (600 a 1800 psi). La temperatura de hidrogenización del glicerol está preferentemente en el rango de 170 a 250 °C, más preferentemente de 200 a 230°C. La conversión de gliceroles es preferentemente al menos de 80%, más preferentemente de al menos 90%, y en algunas realizaciones de 80-97%. La selectividad de PG es preferentemente de al menos 50%, más preferentemente de al menos 60%, y en algunas realizaciones de 60 a alrededor del 80%.

Ejemplos de Referencia de Reactor de Flujo de Sorbitol

- 15 **[0040]** Estos ejemplos usaron el mismo lecho que el usado para el ensayo de reactor de flujo de glicerol. Después de la prueba de conversión de glicerol, el reactor se usó para examinar la conversión de sorbitol en presencia de catalizador de Ni/Re. El reactor se calentó y presurizó con hidrógeno a 8.3 MPa (1200psi) y 200°C, y un número de condiciones de reacción fueron ensayadas para transformar la materia prima de sorbitol a PG, EG, y glicerol. Esto se logró procesando un 25% de materia prima de sorbitol (en peso) en un exceso de hidrógeno de 5 a 1 en reacción completa, mientras que se variaban las temperaturas entre 180°C y 240°C, las presiones entre 8.3 MPa (1200psi) y 12.4 MPa (1800psi), las concentraciones de base entre 0.5 y 1.5% (en peso), y las velocidades de flujo entre 15 y 75 ml/hr. El ensayo fue comparado contra un experimento previo de reactor de flujo usando un 2.5% de catalizador de rutenio y una combinación equivalente de velocidad de flujo y volumen de lecho.

Ejemplo de Referencia de Reactor discontinuo de Sorbitol

- 25 **[0041]** 5.09 g de Calgon 120%CTC Coconut Carbon fueron colocados en un frasco. A un cilindro graduado conteniendo 0.6728 de Nitrato de Níquel fue añadido 0.2525g de ácido perrénico y entonces llenado hasta 4.4 ml con agua desionizada. La mezcla fue entonces dejada en reposo durante alrededor de 5 minutos. La solución fue entonces añadida por pipeta al carbono pesado en incrementos de 0.5 ml. Tras cada alícuota de 0.5 ml, el carbono se agitó, y mezcló muy bien. Tras la adición de toda la solución de 4.4 ml, el carbono estaba pegajoso y ligeramente agrupado, parcialmente adherente al interior del frasco. El carbono cargado se dejó reposar durante 30 minutos, con agitación intermitente. El carbono apareció mayoritariamente seco y granular, con algún material aún adherente al interior del frasco. El frasco fue colocado, destapado, en un horno de vacío puesto a 100°C y -20 inHg (510 mmHg) y dejado a secar durante la noche. El frasco fue entonces tapado y enfriado.

- 35 **[0042]** 2.53 g del catalizador seco se cargaron entonces en un reactor Parr de 300cc de semi-lotes, el cual fue entonces purgado con nitrógeno a temperatura ambiente. El reacto fue llenado con hidrógeno a 3.5 MPa (500psi). El reactor fue agitado lentamente y llevado hasta 280°C y dejado durante 16 horas. El reactor fue entonces enfriado, el gas eliminado, y 105.5 g de una solución de 25% de sorbitol y 0.94% de hidróxido de potasio en agua se añadieron. Hidrógeno a 4.1 MPa (600psi) se puso dentro del reactor y se calentó éste. Tras 20 minutos, cuando el reactor alcanzó 220°C, la presión alcanzó 8.3 MPa (1200psi) añadiendo hidrógeno y la válvula de admisión de hidrógeno se dejó abierta regulada a 8.3 Mpa (1200psi). El ensayo se mantuvo a temperatura durante 4 horas y muestras fueron expulsadas de forma intermitente a través de un tubo inmersor de válvula.

- 40 **[0043]** Las muestras fueron analizadas via HPLC para dar los resultados mostrados en las tablas abajo. El valor 0.0 hora corresponde al punto en el cual el reactor alcanzó la temperatura de funcionamiento. Los datos de lotes en las tablas fueron recogidos en muestras conteniendo 0.94 % en peso de KOH. Como puede verse, la selectividad a glicerol decreció al aumentar el tiempo de reacción debido a hidrogenolisis continuada de C-O. Aunque parece haber variaciones en los datos, en general, aparece que la presión aumentada de hidrógeno causa aumento de conversión.

Tabla 5: Hidrogenolisis de lote de Sorbitol en función del tiempo

hr	Conv.	Xilitol	erythritol	urea-OH	lactato	glycerol	1,2-ABTO	EG	PG	2,3-BDO	1,3-BDO	1,2-BDO
0.0	17.1	5.1	1.8	2.2	5.2	22.9	0.0	13.2	39.1	3.7	0.0	2.5
1.0	37.0	8.3	3.2	3.6	6.9	20.2	1.8	10.7	18.3	1.9	0.0	1.4
2.0	42.6	10.7	3.8	4.0	8.1	21.5	2.2	11.4	20.9	1.5	0.8	1.5
4.0	50.3	9.8	2.7	2.9	5.6	17.4	2.3	10.1	20.9	2.4	0.0	2.5

Tabla 6: Hidrogenolisis de lote de Sorbitol en 4 Horas a 220 °C

Datos de Lote de Sorbitol, Muestra de 4 horas, 220°											
Pasada	Ni	Re	Presion	Selectividad molar del Carbono							
	wt%	wt%	MPa	Conv	Xilitol	Eritriol	Treitol	Lactato	Glicerol	EG	PG
Sorb20	7	2.25	8.27	58.5	9	3	3	6	19	11	22
Sorb25	7	1.4	4.14	62.8	5	1	2	4	9	7	15
Sorb19	7	1.4	8.27	57.8	8	3	3	6	19	12	22
Sorb26	7	1.4	12.41	48.6	7	2	3	6	16	10	19
Sorb47	7	1	4.14	39.3	0	5	0	13	19	16	30
Sorb21	7	1	8.27	51.6	7	2	3	7	19	13	23
Sorb45	7	1	12.41	57.0	7	3	4	9	29	16	27
Sorb46	5	3.33	4.14	56.8	8	5	0	9	17	13	24
Sorb48	5	1.67	12.41	58.8	8	3	4	10	26	15	24
Sorb22	5	1	8.27	55.3	7	3	3	8	20	12	23
Sorb27	2	1.33	4.14	51.2	7	2	2	6	12	10	21
Sorb44	2	1.33	12.41	57.4	8	3	4	10	27	15	25
Sorb32	2	0.67	8.27	54.5	6	2	3	8	19	13	24
Sorb34	2	0.4	4.14	44.2	7	2	3	10	15	14	29
Sorb35	2	0.4	12.41	55.7	4	2	2	5	20	15	31

Ejemplos de Reactor de Flujo de Xilitol

5 **[0044]** El catalizador usado para estos ejemplos era un 2.5% Ni/2.5% Re sobre soporte 120%CTC CCC, preparado como descrito arriba. El reactor de flujo fue operado como discutido antes con concentración de alimentación de xilitol de 20. % en peso y una presión de hidrógeno de 12.4 MPa (1200 psi). Base % es el % en peso de KOH presente en la materia prima.

10 **[0045]** El flujo de xilitol y datos de lote se indican en términos de selectividad % en peso el cual se define como el peso de un compuesto de producto particular recuperado (tal como PG producido en este caso) dividido por el peso del compuesto de materia prima realmente convertido (tal como xilitol convertido en este caso). Por ejemplo, si se alimentaron 100 gramos de xilitol dentro de un reactor como materia prima , y 50 g de xilitol fueron convertidos a 30 g de PG y 20 g de EG, entonces la selectividad % en peso para PG sería de 30 g/50 g o 60 % en peso de selectividad. De la misma manera, la selectividad % en peso para el producto EG sería 20 g/50 g o 40 % en peso de selectividad.

15

**Tabla 7: Resumen de flujo de Xilitol**

Temp (C)	140	160	160	160	160	160	160	160	170	170	180	180	180	180	200	200	200	200
<b>Velocidad de alimentacion</b>																		
(ml/ms)	25	100	100	50	50	50	50	50	25	25	100	50	25	200	200	150	100	50
Contact (hr)	1.4	0.35	0.35	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.4	0.35	0.35	0.7	1.4	0.175	0.233	0.35	0.1	0.1
Base %	1	1	0.25	1	0.25	0.1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Selectividad de peso de conversion</b>	19.7	27.2	8.1	44.9	15.2	10.2	74.5	92.7	79.7	79.7	94.5	98.4	98.4	85.1	93.7	99.8	98.3	98.3
PG	10.2	13.5	8.5	16.8	8.8	6.7	21.9	26.1	25.9	25.9	28.1	30.3	30.3	29.8	30.8	29.5	30.8	30.8
Glicerol	22.3	21.0	22.5	23.2	21.6	20.2	16.9	13.6	17.1	17.1	11.3	8.6	8.6	9.7	8.2	8.7	7.4	7.4
EG	24.5	27.3	21.3	26.7	23.3	19.8	28.0	28.2	29.8	29.8	29.2	28.6	28.6	35.2	29.7	29.2	27.9	27.9
Lactato	32.7	24.5	37.1	20.9	33.8	35.2	11.0	6.4	8.4	8.4	5.0	3.5	3.5	4.3	3.8	3.9	3.7	3.7
Otros	3.0	2.0	4.9	5.2	0.7	1.9	8.1	11.5	22.6	22.6	11.3	13.4	13.4	11.1	11.7	15.7	10.3	10.3

**[0046]** A partir de estos datos pueden verse los sorprendentes resultados que, en presencia de un catalizador que contiene Re, temperatura más elevada, condiciones básicas y tiempos de contacto más largos mejoran la conversión y selectividad a PG. El rendimiento de PG podría ser incrementado más acidificando el subproducto lactato ácido láctico seguido de hidrogenación para convertir el ácido láctico a PG.

5 Hidrogenolisis de Lote de Xilitol

**[0047]** La hidrogenolisis de lote de xilitol fue llevada a cabo bajo condiciones tales como se describen arriba para sorbitol. Los resultados son mostrados en las Figs. 2 y 3. La conversión de Xilitol era medida en 4 horas en presencia de los catalizadores (de izquierda a derecha en la Fig. 2) 2.5 % en peso de Ni / 2.5 % en peso de Re/C, 2.5%Ru/C, 2.5%Re/2.5%Re/C, 25%Pd/2.5%Re/C, y 15%Ru/0.5%Re/C. El catalizador de Ni/Re resultó en una conversión sorprendentemente superior. Además, el catalizador de Ni/Re demostró sorprendentemente superior selectividad a PG, EG y glicerol.

10

Hidrogenolisis de Lote de Arabinitol

**[0048]** El Arabinitol fue sometido a hidrogenolisis bajo condiciones similares a la hidrólisis de lote de xilitol. Los resultados son mostrados en la Tabla 8 abajo en selectividades % en peso.

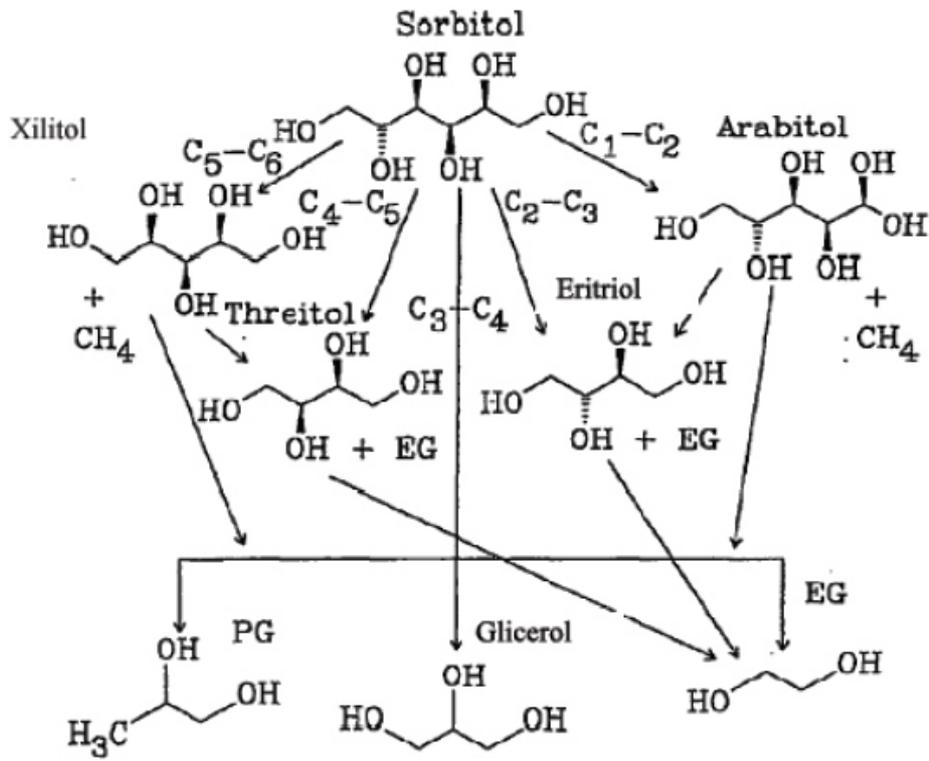
15

Arabinitol-1 Descripción Catalizador Datos Conversion: 2.5%NI 2.5% Re /120 % CTC (CCC) Carbon (Temp. = 200 C ; 1200 PSIG)

Muestra #	Conversion Arabitol	EG Wt. %	PG Wt. %	Gly Wt. %	Lac Wt. %	ETOH Wt. %	Otro	Wt. %	EG+PG+Gly
		Selectividad							
0.5	Hora 55.90%	31.87%	20.51%	14.97%	12.05%	0.00%	3.30%	67.45%	
1.0	Hora 75.00%	31.44%	20.27%	14.52%	11.54%	0.00%	2.96%	66.23%	
2.0	Hora 82.00%	31.24%	20.29%	13.82%	11.68%	0.00%	2.73%	65.35%	
3.0	Hora 83.90%	31.15%	20.43%	13.16%	11.45%	0.00%	2.69%	64.74%	
4.0	Hora 86.30%	31.07%	20.58%	12.82%	11.23%	0.00%	2.65%	64.47%	

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Un método de hidrogenolisis comprendiendo reaccionar al menos un azúcar o alcohol de azúcar seleccionado de ribosa, glucosa, galactosa, talosa, maltosa, sacarosa, altrose, manosa, gulosa, idosa, lixosa, xilitol y arabinitol con hidrógeno en agua en presencia de un catalizador comprendiendo un soporte de carbono, renio y al menos un metal adicional, el renio estando presente en el catalizador en una cantidad de desde 0.5% a 5% por peso; a una temperatura de al menos 120°C para producir propilenglicol y etilenglicol .
- 2.** Un método de acuerdo a la reivindicación 1, en el que el al menos un metal adicional es seleccionado del grupo formado por Ni, Pd, Co, Ag, Au, Rh, Pt, Ir, Os, and Cu.
- 3.** Un método de acuerdo a la reivindicación 2, en donde el metal adicional es Ni.
- 10 **4.** Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el alcohol de azúcar es xilitol o arabinitol.
- 5.** Una composición obtenible por un método como definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que comprende:
- 15       al menos un azúcar o alcohol de azúcar seleccionado del grupo que consiste de ribosa, glucosa, galactosa, talosa, maltosa, sacarosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, lixosa xilitol and arabinitol;
- propilenglicol;
- etilenglicol; agua; y
- un catalizador comprendiendo un soporte de carbono, renio y al menos un metal adicional, el renio estando presente en el catalizador en una cantidad de desde 0.5% a 5%, por peso.
- 20 **6.** La composición de la reivindicación 5 que comprende además hidrógeno añadido.



*Fig. 1*

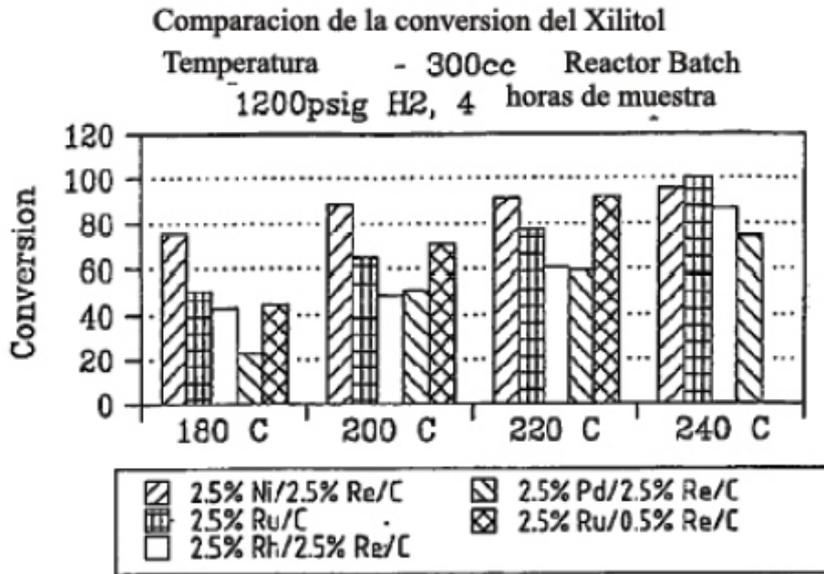


Fig. 2

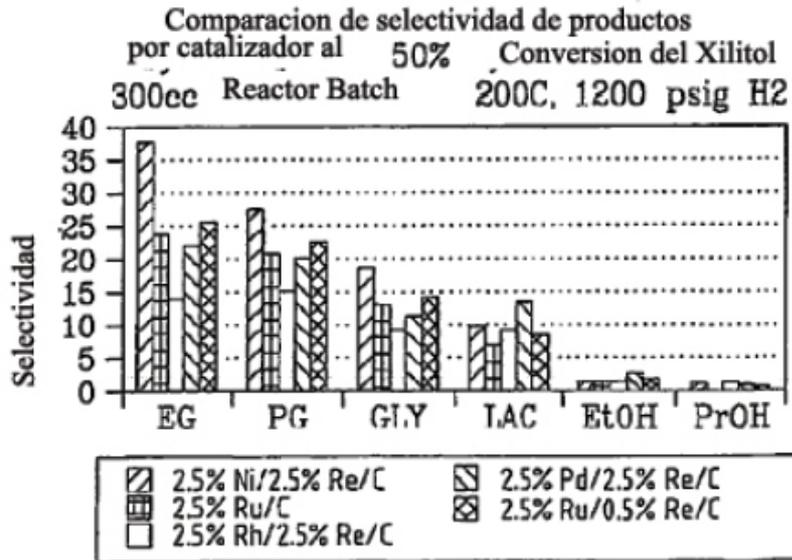


Fig. 3

**Referencias citadas en la descripción**

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. A pesar de que se ha tenido especial cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO declina toda responsabilidad en este asunto.

5 Documentos de la patente citados en la descripción

• US 2852570 A, Conradin **[0004]**

• US 6291725 B **[0005]**

• US 3030429 A, Conradin **[0006]**

• US 4338472 A **[0007]**

10 • US 4404411 A, Tanikella **[0008]**

• US 5600028 A, Gubitosa **[0009]**