

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 002**

51 Int. Cl.:
C07C 29/00 (2006.01)
C07C 31/18 (2006.01)
B01J 23/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02786487 .5**
96 Fecha de presentación: **23.10.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1440048**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2004**

54 Título: **HIDROGENOLISIS DE AZÚCARES DE 5 ÁTOMOS DE CARBONO Y ALCOHOLES DE AZÚCARES DE 5 ÁTOMOS DE CARBONO.**

30 Prioridad:
23.10.2001 US 12890

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.08.2012

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 2 386 002 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

5 **[0001]** La presente invención se refiere a los métodos y composiciones para la hidrogenólisis de azúcares de 5 átomos de carbono y alcoholes de azúcar de 5 átomos de carbono.

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 está presente en reservas limitadas subterráneas, y la extracción, transporte, y refinado 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
15 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.

[0004] US 6,291,725 describe un proceso para la preparación de polioles de bajo peso molecular por medio de la hidrogenación de polioles de alto peso molecular en la presencia de un catalizador de metal de transición sobre un soporte de apoyo inerte.

20 **[0005]** 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. Nº. 2,852,570 (presentada en 1957) informó que para la producción incrementada de propilenglicol, debería llevarse a cabo la hidrogenólisis en presencia de un catalizador Ni/Cu en un soporte tal como el óxido magnésico.

25 **[0006]** En la Patente U.S. Nº. 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 hidrogenólisis de una 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. Nº. 4,338,472 (presentada en 1981) informó de la hidrogenólisis 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. Nº. 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. Nº. 5,600,028 (presentada en 1995) discutió de la hidrogenólisis de alcoholes polihídricos, 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 hidrogenólisis de un azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono, comprendiendo: reaccionar el azúcar de 5 átomos de carbono o el alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono con hidrógeno en agua a una temperatura de al menos 120 °C, y en la presencia de un catalizador sólido multimetálico comprendiendo Ni y 0.1 a 5.0% en peso de Re para producir propilenglicol, etilenglicol, glycard o cualquier combinación de los mismos. Normalmente, hay al menos tanto como 25% de hidrogenólisis de C-O que ocurre como hidrogenólisis de C-C. En algunas realizaciones preferidas, al menos tanto como 100% de hidrogenólisis C-O ocurre como hidrogenólisis C-C. En algunas realizaciones preferidas, estos porcentajes (tales como 25%) se refieren a la cantidad total de hidrogenólisis, en otras realizaciones, se refieren a velocidades, por ejemplo, la velocidad de hidrogenólisis C-O es al menos 25% tan
50

rápida como la velocidad de hidrogenolisis C-C. Ha sido sorprendentemente descubierto que un catalizador de Ni/Re es superior a otros catalizadores.

5 **[0012]** Aún en otro aspecto, la invención proporciona una composición de materia que comprende: un catalizador sólido multimetalico compuesto de Ni y 0.1 a 5.0 % en peso de Re, agua, hidrógeno, y un azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono; y al menos un elemento seleccionado del grupo formado de propilenglicol, etilenglicol, glicerol y lactato, cuya composición es d'otanalde por un proceso según la invención, normalmente reducida antes de o simultáneamente con la reacción de hidrógeno con un azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono. Preferentemente, el método incluye el paso de exponer el azúcar, o alcohol de azúcar al catalizador de metal multimetalico conteniendo renio bajo condiciones suficientes para convertir al menos el 40% del azúcar, alcohol de azúcar o ácido láctico a propileno, glicerol, etilenglicol o cualquier combinación de los mismos. En este método, "mejorar" significa que cuando se ensaya con 20 % en peso de xilitol en disolución acuosa con 1 % en peso de hidróxido de sodio, hidrógeno a 1200 psi (8.2 MPa) en un reactor de alimentación discontinua hasta que haya 80% de conversión de xilitol, el rendimiento de PG se mejora en al menos un 5%, comparado con realizar la misma reacción sobre cada uno de: 10 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 iguales a los moles de renio en el método mejorado.

15 **[0013]** 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.

20 **[0014]** 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.

25 **[0015]** 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.

[0016] 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.

30 **[0017]** 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.

35 GLOSARIO DE TÉRMINOS

[0018] "Multimetalico" significa que el catalizador contiene al menos dos metales (no incluyendo metales en el soporte óxido tal como aluminio y alumina). Estos metales pueden funcionar juntos para presentar efectos sinérgicos.

40 **[0019]** 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 originalmente 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.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0020]

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

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

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

DESCRIPCIÓN DE LA REALIZACIÓN PREFERENTE

[0021] Las materias primas útiles en la presente invención contienen al menos un azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono.

[0022] Azúcares adecuados conteniendo 5 cadenas de carbono, incluyen ribosa, arabinosa, xilosa, y lixosa (referido aquí como "azúcar de 5 carbonos"). Debería ser entendido que bajo algunas condiciones de reacción, especialmente condiciones básicas, se cree que algunas interacciones de tipo sal pueden formarse con fracciones oxigenadas en los azúcares o alcoholes de azúcar y estas especies, si están presentes, deberían incluirse dentro de estas definiciones.

[0023] 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 hidrogenación 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.

[0024] 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.

[0025] Los catalizadores para procesos de hidrogenolisis son catalizadores sólidos multimetálicos comprendiendo Ni y 0.1 a 5.0 % en peso de Re. 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. Tales materiales son conocidos en la técnica y pueden incluir soportes óxidos con área de gran superficie. Carbono, circonita y titanita (especialmente en la forma de rutilo) son especialmente preferidos a causa de su estabilidad en condiciones hidrotérmicas (disoluciones acuosas por encima de los 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.

[0026] 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.

[0027] 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 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.

[0028] 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.

[0029] 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 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 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 didisolución de impregnación de precursor es preparada únicamente en agua. Las condiciones para preparar didisolución 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.

[0030] En métodos de la presente invención, la hidrogenolisis de azúcar es 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 hidrogenolisis 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 hidrogenolisis 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.

[0031] En reactores de flujo, la reacción de hidrogenolisis 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 hidrogenolisis preferentemente van desde 0.3 a 10 horas.

[0032] Se ha descubierto también que el rendimiento de PG puede ser mejorado neutralizando o acidificando la mezcla de producto resultante de la hidrogenolisis e hidrogenizando la mezcla del producto bajo condiciones neutras o ácidas. A causa de que la hidrogenolisis 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

[0033] 1337g de 12% CTC Calgon Coconut Carbon ("CCC," mall a 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 1.5 ml de toda la solución, el carbono estaba pegajoso y ligeramente aglutinado, adheriéndose ligeramente al interior del frasco. Se dejó reposar el carbono cargado durante 45 minutos, con agitación intermitente. El carbono parecía mayoritariamente seco y granular, con al menos un material aún adheriéndose 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.

[0034] 11.41 g de catalizador seco se colocaron en un reactor de lecho percolador de contracorriente y empacados 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.

[0035] 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 11.03 MPa (1600psi), las concentraciones base entre 0 y 1% (en peso de materia prima), y velocidades de flujo entre 15 y 200 ml/hr.

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

[0036] 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

5 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 2.5% 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

10 **[0037]** 5.09 g de Calgon 120%CTC Carbono con Carbono 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 15 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.

20 **[0038]** 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 reactor fue llenado con hidrógeno a 3.5 MPa (500psi). El reactor fue agitado lentamente y llenado 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 25 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.

30 **[0039]** 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.	xybitol	erybitol	urek-OH	lactate	glycerol	1,2,4BTO	EG	PG	2,3 BDO	1,3 BDO	1,2 BDO
0.0	17.1	5.1	1.8	3.2	5.2	22.9	0.0	13.2	29.4	3.7	0.0	2.5
1.0	37.9	8.3	3.2	3.6	6.9	29.2	1.8	10.7	18.3	1.9	0.0	1.4
2.0	42.6	10.7	3.6	4.0	8.1	21.5	2.2	11.4	20.9	1.5	0.8	1.5
4.0	56.3	9.6	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 wt%	Re wt%	Presion		Selectividad molar de carbono a:						
			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
Sorb 19	7	1.4	8.27	57.8	8	3	3	6	19	12	22
Sorb26	7	1.4	12.41	48.8	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	6	20	12	23
Sorb27	2	1.33	4.14	54.2	7	2	2	6	12	10	21
Sorb44	2	1.33	12.41	57.4	6	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 **[0040]** El catalizador usado para estos ejemplos era un 2.5% Ni/2.5 % Re sobre soporte 1 20%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 1200 psi (12.4 MPa). Base % es el % en peso de KOH presente en la materia prima.

10 **[0041]** 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.

Tabla 7: Resumen de flujo de Xilitol

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

[0042] 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

10 **[0043]** 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.

Hidrogenolisis de Lote de Arabinitol

15 **[0044]** 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

Arabinitol-1 Descripción Catalizador Datos de Conversión : 2.5%Ni 2.5% Re / 120 % CTC (CCC) Carbono (Temp. = 200 °C ; 1200 PSIG)

Muestra	# Arabinitol	Selectividad EG % de Conversion	PesoPG Wt. % Selectividad	Gly WL. % Selectividad	LacWt. % Selectividad	EtON Wt. % Selectividad	Otro Wt. % Selectividad	EG+PG+Gly Wt. % Selectividad
0.5 Hora	55.90%	31.87%	20.61%	14.97%	12.05%	0.00%	3.30%	57.45%
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%	2.66%	64.47%

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método de hidrogenolisis que comprende reaccionar un azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono e hidrógeno en agua en presencia de un catalizador sólido multimetálico comprendiendo Ni y 0.7 a 5.0 % en peso Re a una temperatura de al menos 120°C para producir propilenglicol, etilenglicol, glicerol o cualquier combinación de los mismos.
- 2.** Un proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido comprende un soporte de carbono.
- 3.** Un proceso según la reivindicación 1 o 2, que es llevado a cabo a un pH básico.
- 4.** Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador contiene 0.1 a 5 % en peso de renio y 1 a 10 % en peso de níquel.
- 10 **5.** Un proceso según la reivindicación 4, en donde el catalizador multimetálico comprende 0.5 a 1 en peso de Re y 2.5 a 5 en peso de Ni.
- 6.** Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono es seleccionado del grupo formado de arabinitol, xilitol, ribosa, arabinosa, xilosa, y lixosa.
- 15 **7.** Una composición comprendiendo un catalizador sólido multimetálico que comprende Ni y 0.1 a 5 % en peso de Re; agua; hidrógeno; un azúcar de 5 átomos de carbono o un alcohol de azúcar de 5 átomos de carbono; y al menos un elemento seleccionado del grupo formado de propilenglicol, etilenglicol, glicerol y lactato, cuya composición es obtenible por un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

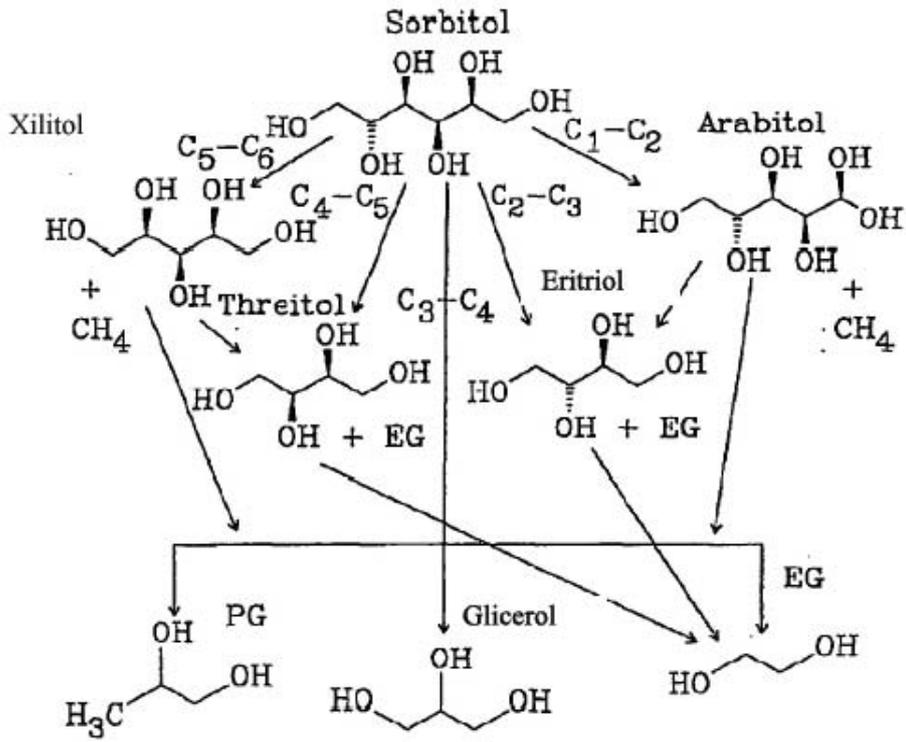


Fig. 1

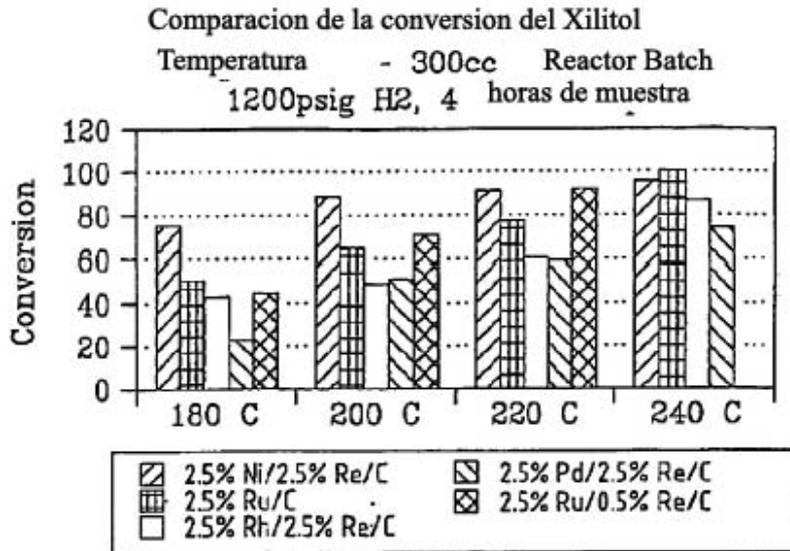


Fig. 2

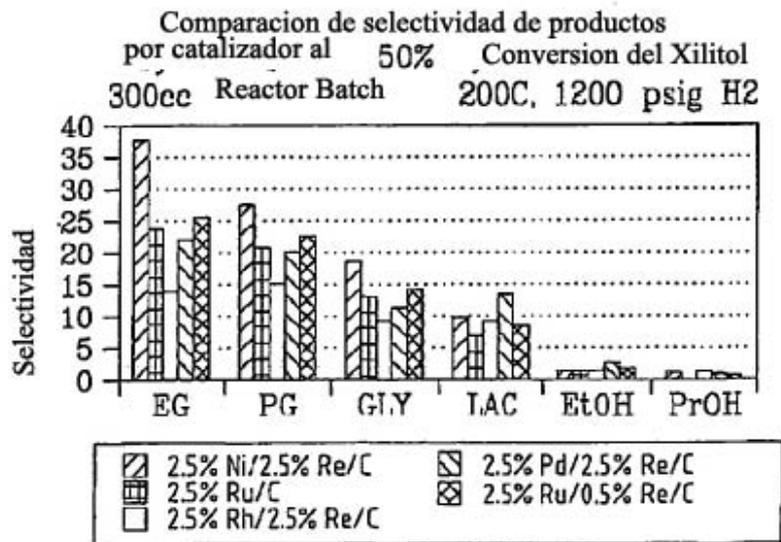


Fig. 3

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.

Documentos de la patente citados en la descripción

- US 6291725 B [0004]
- US 2852570 A, Conradin [0005]
- US 3030429 A, Conradin [0006]
- US 4338472 A, Sirkar [0007]
- US 4404411 A, Tanikella [0008]
- US 5600028 A, Gubitosa [0009]