

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 913**

51 Int. Cl.:

C07C 29/60 (2006.01)
C01B 3/20 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
C07C 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2007 E 12188865 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2565176**

54 Título: **Métodos para generar polioles**

30 Prioridad:

08.05.2006 US 798484 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.10.2015

73 Titular/es:

**VIRENT, INC. (100.0%)
3571 Anderson Street
Madison WI 53704, US**

72 Inventor/es:

CORTRIGHT, RANDY D

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 547 913 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

Métodos para generar polioles

- 5 La presente invención se dirige a métodos, catalizadores y sistemas reactores para generar uno o más productos de hidrocarburos oxigenados a partir de una corriente de materia prima acuosa que contiene un hidrocarburo oxigenado soluble en agua. Preferentemente, los productos de reacción incluyen dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes producidos mediante la hidrogenación de polioles solubles en agua (tales como glicerol) en una materia prima derivada de biomasa utilizando el hidrógeno producido en un sistema reactor
10 procedente de una porción de la corriente de materia prima de biomasa.

Antecedentes

- 15 La biomasa (material derivado de los organismos vivos o de materiales biológicos que han estado vivos recientemente) está convirtiéndose en uno de los recursos de las energías renovables más importantes. Se espera que la capacidad de convertir la biomasa en combustibles, compuestos químicos, energía y otros materiales fortalezca las economías rurales disminuya la dependencia de los recursos del petróleo y del gas, y reduzca la contaminación del aire y del agua. La generación de energía y productos químicos a partir de recursos renovables tales como la biomasa reduce también la tasa neta de producción de dióxido de carbono, un importante gas de
20 invernadero que contribuye al calentamiento global.

- Un estímulo clave para promover y sostener el uso de la biomasa en el sector industrial es la necesidad de desarrollar tecnologías eficaces y ambientalmente benignas para convertir la biomasa en productos útiles. Las tecnologías de conversión de la biomasa actuales tienden desafortunadamente a soportar costes adicionales, por lo que tienen dificultades para competir con productos producidos mediante el uso de recursos tradicionales, tales como combustibles fósiles. Dichos costes incluyen a menudo gastos de capital en equipos y sistemas de
25 procesamiento que puedan soportar temperaturas extremas y elevadas presiones, y los costes de funcionamiento necesarios de los combustibles para el calentamiento de los combustibles y de los productos de reacción, tales como organismos de fermentación, materiales enzimáticos, catalizadores y otros reactivos químicos.

- 30 Una tecnología de combustibles alternativa que recibe atención significativa es el biodiesel producido mediante la esterificación de aceites vegetales o grasas animales. La producción de biodiesel en los EE.UU. está alcanzando los 113,6-151,4 millones de litros (30-40 millones de galones) pero está previsto que crezca hasta 1514 millones de litros (400 millones de galones) de producción por año en 2012. En Europa se produjeron aproximadamente 1,4 toneladas métricas de biodiesel en 2003, y están en curso iniciativas mayores en Brasil y Asia.
35

- Un subproducto del proceso del biodiesel es el glicerol bruto, que tiene poco o ningún valor sin refino adicional. El problema es qué hacer con el creciente suministro de glicerol bruto. La purificación del glicerol bruto es una opción, sin embargo, el refino del glicerol bruto, que contiene el catalizador, impurezas orgánicas y metanol residual, es
40 difícil y a menudo demasiado caro para los productores de biodiesel a pequeña escala. Para complicar la cuestión, la demanda de glicerol puro ha permanecido estática y los precios han caído drásticamente, ya que existe más suministro disponible, especialmente en Europa.

- 45 El desarrollo de métodos eficaces para convertir el glicerol bruto en productos alternativos, tales como dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes, puede proporcionar oportunidades adicionales para aumentar el ahorro económico y los beneficios ambientales de la producción de biodiesel. Por ejemplo, en la actualidad se producen aproximadamente mil millones de libras (aproximadamente 450 Tkg) de propilenglicol en los Estados Unidos que se usan en la fabricación de productos industriales y productos de consumo, incluyendo fluidos antiescarchado para aeronaves y pistas de aterrizaje, anticongelantes, refrigerantes, fluidos de transferencia térmica,
50 disolventes, aromas y fragancias, aditivos cosméticos, agentes farmacéuticos, fluidos hidráulicos, intermedios químicos, y en plásticos termoestables. El propilenglicol se produce actualmente mediante la oxidación parcial de propileno derivado de combustibles fósiles de para formar óxido de propileno, que se hace reaccionar a continuación con agua para formar propilenglicol.

- 55 Los investigadores han desarrollado recientemente métodos para hacer reaccionar hidrógeno puro con polioles más grandes derivados de biomasa (glicerol, xilitol, y sorbitol) y azúcares (xilosa y glucosa) durante la hidrogenación e hidrogenó lisis de materiales catalíticos para generar propilenglicol. Aunque la biomasa se deriva de una fuente renovable, el propio hidrógeno puro se deriva generalmente del proceso de reformado con vapor de gas natural no renovable. Debido a su origen el hidrógeno puro también debe transportarse e introducirse en la corriente de
60 producción a presiones elevadas desde una fuente externa, disminuyendo por tanto la eficacia del proceso y ocasionando un aumento en el coste global del producto último final.

- Por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos N^{os} 6.841.085, 6.677.385 y 6.479.713 de Werpy et al., describen métodos para la hidrogenólisis de enlaces carbono-oxígeno y carbono-carbono utilizando un catalizador multimetálico que contiene renio (Re) en presencia de hidrógeno externo para producir productos tales como propilenglicol (PG). El catalizador que contiene Re puede incluir Ni, Pd, Ru, Co, Ag, Au, Rh, Pt, Ir, Os y Cu. La
65

conversión tiene lugar a temperaturas en un intervalo de 140 °C a 250 °C, y más preferentemente 170 °C a 220 °C, y una presión de hidrógeno entre 4137-11032 kPa (600 psi a 1600 psi) de hidrógeno.

5 Dasari et al. describe también la hidrogenólisis del glicerol a PG en presencia de hidrógeno procedente de una fuente externa a temperaturas en un intervalo de 150 °C a 260 °C y una presión de hidrógeno de 1379 kPa (200 psi), sobre catalizadores de níquel, paladio, platino, cobre y cobre-cromita. Los autores han notificado rendimientos crecientes de propilenglicol con concentraciones decrecientes de agua, y selectividad a PG decreciente a temperaturas por encima de 200 °C y presiones de hidrógeno de 1379 kPa (200 psi). Los autores han notificado adicionalmente que níquel, rutenio y paladio no fueron muy eficaces en la hidrogenación del glicerol. Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol Applied Catalysis, A: General, 281(1-2), p. 225 (2005).

15 La solicitud de patente de los Estados Unidos N° 11/088.603 (Pub. N° US2005/0244312 A1) de Suppes et al., describe un proceso para convertir glicerina en alcoholes inferiores que tienen puntos de ebullición menores de 200 °C, con rendimiento elevado. El proceso implica la conversión de glicerina natural en propilenglicol mediante un intermedio de acetol a temperaturas de 150 °C a 250 °C, a una presión que varía de 1 a 25 bares (14,5 a 363 psi), y preferentemente de 5 a 8 bares (72,5 a 116 psi), sobre un catalizador de paladio, níquel, rodio, cinc, cobre, o cromo. La reacción se produce en presencia o ausencia de hidrógeno, proporcionándose el hidrógeno por una fuente externa. La glicerina se hace reaccionar en una solución que contiene un 50 % o menos de agua en peso, y preferentemente solo un 5 % a un 15 % de agua en peso.

25 El documento US-A-2003/099593 describe la producción de hidrógeno a baja temperatura procedente de hidrocarburos oxigenados tales como glicerol, glucosa y sorbitol, que puede tener lugar en fase vapor o en fase líquida condensada en presencia de un catalizador que contiene un metal de transición del Grupo VIII o una aleación del mismo.

El documento US-A-2005/244312 describe un método de producir alcoholes inferiores a partir de glicerol utilizando un proceso de separación con reacción. El catalizador preferido es un polvo de cobre-cromo.

30 **Sumario**

La presente invención se dirige a métodos para generar hidrocarburos oxigenados, tales como polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes, procedentes de una solución acuosa de materia prima que utiliza hidrógeno producido a partir de una porción de la solución de materia prima. La invención proporciona de esta manera un método para generar un compuesto oxigenado a partir de una solución acuosa de materia prima que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono seleccionados entre etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldopentosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetoheptosas, alditoles, azúcar, alcoholes azucarados, celulosas, lignocelulosas, sacáridos, almidones y polioles, comprendiendo el método las etapas de: (a) generar el hidrógeno reformado en fase acuosa (APR) poniendo en contacto un hidrocarburo oxigenado en una primera porción de la solución acuosa de materia prima con un primer material catalítico que comprende al menos un metal del Grupo VIII; y (b) hacer reaccionar el hidrógeno APR con un hidrocarburo saturado en una segunda porción de la solución de materia prima para reducir el hidrocarburo oxigenado sobre un segundo material catalítico, siendo el segundo material catalítico diferente del primer material catalítico y donde el segundo material catalítico comprende (i) cobre, al menos un metal del Grupo VIII o una aleación o una mezcla de los mismos, o (ii) un catalizador bifuncional que comprende un soporte ácido; para producir un producto de reacción que comprende al menos un compuesto de hidrocarburo oxigenado reducido seleccionado entre el grupo que consiste en un diol, un polioliol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol.

50 La solución de materia prima incluye preferentemente agua y un hidrocarburo oxigenado que tiene al menos dos átomos de carbono, tal como uno cualquiera de numerosos polioles, azúcar, alcoholes azucarados, alcoholes, almidones, ligninas, celulosas y sacáridos solubles en agua. Preferentemente, la solución de materia prima incluye glicerol.

55 El primer material catalítico es deseablemente un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales capaces de producir hidrógeno en condiciones de reformado en fase acuosa. El material comprende al menos un metal del Grupo VIII, tanto solo como en combinación con metales del Grupo VII, metales del Grupo VI, metales del Grupo V, metales del Grupo IV, metales del Grupo III, metales del Grupo II, metales del Grupo I, metales del Grupo IVA, o metales del Grupo VA. El segundo material catalítico es preferentemente un catalizador heterogéneo que tiene uno o más materiales que pueden catalizar una reacción entre el hidrógeno generado y la solución de materia prima para producir dioles u otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Los ejemplos preferidos del segundo material catalítico incluyen metales del Grupo VIII como cobre, sus mezclas y aleaciones, y diversos catalizadores bifuncionales. El segundo material catalítico puede incluir estos metales solos o combinados con uno o más metales del Grupo VIII, metales del Grupo VII, metales del Grupo VI, metales del Grupo V, metales del Grupo IV, metales del Grupo III, metales del Grupo II, metales del Grupo I, metales del Grupo IVA, o metales del Grupo VA.

Preferentemente, el segundo material catalítico incluye hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto o níquel.

En una realización, se generan polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes produciendo hidrógeno a partir de una porción de la solución acuosa de materia prima que se pone en contacto con un primer material catalítico a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 400 °C, una velocidad espacial por peso y hora (WHSV) de al menos aproximadamente 1,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo del primer material catalítico y hora y una presión a la que el agua y los hidrocarburos oxigenados son líquidos condensados, y después hacer reaccionar el hidrógeno de APR con una segunda porción de la solución de materia prima sobre un segundo material catalítico, presión y velocidad espacial por peso y hora eficaz para producir uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes. La segunda porción de la solución de materia prima incluirá generalmente hidrocarburos oxigenados originales e hidrocarburos oxigenados resultantes de la etapa de producción de hidrógeno, y puede ponerse en contacto con el segundo material catalítico a una temperatura entre aproximadamente 100 °C y 300 °C, una presión entre 1480 kPa y 8375 kPa (200 psig a 1200 psig) y una velocidad espacial por peso y hora de al menos aproximadamente 1.0 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo de material catalítico por hora y hora. La composición resultante puede incluir generalmente, sin limitación, una composición multifásica de materia que tiene una fase sólida con una composición catalizadora que contiene el primer material catalítico y el segundo material catalítico, preferentemente platino y hierro, y una fase fluida que contiene agua, glicerol, ácido carboxílico, propilenglicol y dióxido de carbono.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una gráfica que representa la termodinámica ($\Delta G^\circ/TA$ frente a la temperatura) para la producción de CO y H₂ procedente del reformado en fase vapor de CH₄, C₂H₆Cl, C₃H₈ y C₆H₁₄; CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH) y C₆H₈(OH)₆; y un desplazamiento agua-gas. Las líneas punteadas muestran valores de ln(P) para las presiones de vapor frente a la temperatura de CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃, y C₆H₈(OH)₆ (la presión en unidades de kPa (atm)).

La Figura 2 es un esquema de reacción que representa gráficamente las rutas de reacción para la producción de H₂ y propilenglicol a partir de glicerol.

La Figura 3 es un esquema de reacción que representa gráficamente las rutas de reacción para la producción de H₂ y alcohol propílico a partir de glicerol.

La Figura 4 es un esquema de reacción que representa gráficamente las rutas de reacción para la producción de H₂ y hexanol a partir de sorbitol.

La Figura 5 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso para convertir un poliol a diol o un alcohol utilizando hidrógeno generado *in situ*.

La Figura 6 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso para generar productos de reacción a partir de un poliol utilizando un reactor que tiene una primera cámara de reacción para generar hidrógeno y una segunda cámara de hidrogenación.

La Figura 7 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso para generar productos de reacción a partir de un poliol con un suplemento añadido utilizando un reactor que tiene una primera cámara de reacción para generar hidrógeno y una segunda cámara de hidrogenación.

La Figura 8 es un diagrama esquemático de un sistema reactor que se puede usar para evaluar la generación de polioles a partir de glicerol mediante un reformado en fase acuosa; y

La Figura 9 es una gráfica que representa la distribución de productos de carbono durante el reformado de glicerol en fase acuosa sobre un catalizador de platino modificado.

Descripción detallada

La presente divulgación se refiere a métodos para reformar concentraciones de biomasa con agua a temperaturas bajas para producir propilenglicol, etilenglicol y otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes utilizando hidrógeno generado *in situ*. Se puede generar hidrógeno haciendo reaccionar una porción de una solución acuosa de materia prima que contiene la biomasa y el agua sobre un catalizador en condiciones de reformado en fase acuosa (APR). El hidrógeno generado mediante por APR puede utilizarse a continuación para reaccionar con una segunda porción de la solución de materia prima, incluyendo los hidrocarburos oxigenados derivados de la producción de hidrógeno de APR, sobre un segundo catalizador en condiciones adecuadas para producir los productos deseados.

Abreviaturas y definiciones:

CG = cromatógrafo de gases o cromatografía de gases.

5 "GHSV" = velocidad espacial por hora del gas.

"psig" = libras por pulgada cuadrada con respecto a la presión atmosférica (es decir, presión manométrica).

"Velocidad espacial" = la masa/volumen de reactivo por unidad de catalizador y unidad de tiempo.

10 "TOF" = frecuencia de renovación.

"WHSV" = velocidad espacial por peso y hora = masa de compuesto oxigenado por masa de catalizador y hora.

15 "WGS" = desplazamiento agua-gas.

El reformado en fase acuosa (APR) es un proceso de reformado catalítico que genera combustibles ricos en hidrógeno a partir de compuestos oxigenados derivados de biomasa (glicerol, azúcar, alcoholes azucarados, etc.). Se describen diversos métodos y técnicas de APR en las patentes de los EE.UU. números 6.699.457; 6.964.757 y 6.964.758; y en la solicitud de patente de los Estados Unidos N° 11;234.727 (todas concedidas a Cortright et al., y titulada "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); y en la solicitud de patente de los Estados Unidos N° 6.953.873 (de Cortright et al., y titulada "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); y en la solicitud de patente internacional pendiente de concesión de titularidad compartida con número PCT/US2006/048030 (de Cortright et al., y titulada "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"). El término "reformado en fase acuosa" y "APR" denotará genéricamente la reacción global de un compuesto oxigenado y agua para dar como resultado una corriente de hidrógeno, sin tener en cuenta si las reacciones tienen lugar en fase gaseosa o en la fase líquida condensada. Cuando la distinción es importante, deberá notificarse de esta manera. "Hidrógeno de APR" deberá referirse genéricamente al hidrógeno producido mediante el proceso APR.

30 El proceso APR se lleva a cabo preferentemente en la fase líquida, aunque puede llevarse a cabo también en una reacción en fase vapor. La APR se puede producir a temperaturas donde es favorable la reacción de desplazamiento agua-gas (por ejemplo, 80 °C a 400 °C), posibilitando hidrógeno con cantidades bajas de CO en un único reactor químico. Las ventajas del proceso APR incluyen: (i) el rendimiento de la reacción a presiones más bajas (normalmente a 1480-5100 kPa (200 a 725 psig)); (ii) la capacidad de generar una materia prima rica en hidrógeno a temperaturas bajas sin la necesidad de volatilizar agua, lo que proporciona un importante ahorro de energía; (iii) la capacidad de operar a temperaturas que minimizan las reacciones de descomposición indeseables que se encuentran normalmente cuando los hidratos de carbono se calientan a elevadas temperaturas; y (iv) la utilización de materias primas derivadas de la agricultura. El proceso APR aprovecha las propiedades termodinámicas únicas de los compuestos oxigenados que tienen una estequiometría carbono a oxígeno favorable, especialmente los hidrocarburos que tienen una relación C:O de 1:1 (la relación preferida), para generar hidrógeno a temperaturas relativamente bajas en una única etapa de reacción.

45 La reacción estequiométrica para reformar un hidrocarburo oxigenado que tiene una relación C:O de 1:1 para producir CO y H₂ viene dada por la reacción 1.



50 Las condiciones de reacción para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos están controladas por la termodinámica del reformado mediante vapor de alcanos para formar CO y H₂ (reacción 2), y la reacción de desplazamiento agua-gas para formar CO₂ y H₂ a partir de CO (reacción 3).



60 La Figura 1 (construida a partir de los datos termodinámicos obtenidos del Chemical Properties Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999) muestra cambios en el patrón de energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ/RT$) asociado con la ecuación 2 para una serie de alcanos (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀), normalizados por mol de CO producido. Se puede observar que el reformado de vapor de alcanos es termodinámicamente favorable (es decir, valores negativos de $\Delta G^\circ/RT$) solo a temperaturas superiores de 675 K (402 °C).

Se ilustran también los hidrocarburos oxigenados relevantes que tienen una relación C:O de 1:1 tales como metanol (CH₃OH), etilenglicol (C₂H₄(OH)₂), glicerol (C₃H₅(OH)₃), y sorbitol (C₆H₈(OH)₆). En la Figura 1, las líneas punteadas muestran valores de ln(P) para las presiones de vapor frente a la temperatura de CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃, y C₆H₈(OH)₆ (la presión en unidades de atm). La Figura 1 muestra que el reformado de vapor de estos productos oxigenados para producir CO y H₂ es termodinámicamente favorable a temperaturas significativamente menores que las requeridas para los alcanos con números similares de átomos de carbono. La Figura 1 muestra también que el valor de ΔG°//RT para el desplazamiento agua-gas de CO a CO₂ y H₂ es más favorable a temperaturas similarmente bajas. En consecuencia, es posible reformar hidrocarburos oxigenados con relaciones C:O favorables a temperaturas bajas para formar CO y H₂, y posteriormente H₂ y CO₂, en un proceso catalítico de una única etapa.

Aunque la Figura 1 muestra que la conversión de los compuestos oxigenados en presencia de agua a H₂ y CO₂ es muy favorable a temperaturas bajas, la posterior reacción de H₂ y los compuestos oxigenados para formar alcanos (C_nH_{2n+2}) y agua es también muy favorable a temperaturas bajas.



En una primera realización, se proporcionan métodos para generar compuestos oxigenados. Los métodos incluyen preferentemente las etapas de (a) poner en contacto un primer material catalítico con una primera porción de una solución acuosa de materia prima que contiene agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua para formar hidrógeno de APR, y (b) poner en contacto el hidrógeno de APR y una segunda porción de solución de materia prima sobre un segundo material catalítico para producir un producto de reacción que incluye, sin limitación, un poliol, dioles, cetona, aldehído, ácido carboxílico y/o alcohol. La segunda porción de la solución de materia prima incluye hidrocarburos oxigenados derivados de la producción del hidrógeno de APR además de los hidrocarburos oxigenados incluidos en la solución de materia prima original, pero también puede incluir porciones de la solución de materia prima sin hidrocarburos oxigenados generados durante la formación de hidrógeno de APR. El primer material catalítico es preferentemente un catalizador de reformado en fase acuosa (APR), y el segundo material catalítico es preferentemente un material que puede catalizar reacciones de hidrogenación. Salvo que se indique de otra forma, cualquier discusión de los catalizadores de hidrogenación y los catalizadores de APR en el presente documento no son ejemplos limitantes de los materiales catalíticos adecuados.

Como se describe más completamente a continuación, la reacción termodinámicamente más favorecida consume hidrógeno de APR para dar como resultado una mezcla de polioles, dioles, cetonas, aldehídos y/o alcoholes. En condiciones favorables. Los procesos y los sistemas reactores descritos a continuación pueden dar como resultado una mezcla que comprende predominantemente uno o más compuestos oxigenados, tales como dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Por ejemplo, los procesos y los sistemas reactores descritos en el presente documento pueden proporcionar un producto de reacción que contiene carbono con más del 50 % de uno o más polioles, tales como propilenglicol. Preferentemente, sustancialmente todo el hidrógeno de APR generado *in situ* por el proceso de APR se consume durante la reacción con los hidrocarburos oxigenados sobre el segundo material catalítico, sin la adición de hidrógeno puro a partir de una fuente externa.

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran representaciones esquemáticas de posibles rutas de reacción para la formación de H₂ y polioles, dioles, cetonas y alcoholes a partir de hidrocarburos oxigenados sobre un catalizador metálico. En general, la formación de hidrógeno implica las etapas de deshidrogenación y reordenación posterior que forman compuestos intermedios que contienen átomos de carbono no unidos a átomos de oxígeno. El hidrato de carbono experimenta en primer lugar deshidrogenación para proporcionar los compuestos intermedios adsorbidos, antes de la escisión de los enlaces C-C o C-O. La escisión posterior de los enlaces C-C conduce a la formación de CO y H₂, reaccionando a continuación el CO con agua para formar CO₂ y H₂ mediante la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS). La formación de polioles, dioles, cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos, y/o alcoholes sigue a continuación, donde los grupos hidroxilo del hidrocarburo oxigenado se eliminan mediante un mecanismo de deshidratación con una hidrogenación posterior con el hidrógeno formado anteriormente. Es también posible formar polioles, dioles, cetonas y/o alcoholes sobre el catalizador metálico escindiendo en primer lugar los enlaces C-O en intermedios de hidratos de carbono adsorbidos. Los compuestos intermedios también pueden convertirse a continuación en el poliol, dioles, cetona, ácido carboxílico, aldehído, y/o alcohol dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción.

Solución de materia prima

La materia prima preferida incluye hidrocarburos oxigenados solubles en agua derivados de biomasa. Tal como se usa en el presente documento, el término "biomasa" se refiere a, sin limitación, materiales orgánicos producidos por las plantas (tales como hojas, raíces, semillas y tallos), y residuos metabólicos microbianos y animales. Las fuentes comunes de biomasa incluyen: (1) residuos agrícolas, tales como tallos de maíz, paja, cascarillas, residuos de caña de azúcar, bagazo, cáscaras de frutos secos, y estiércol de ganado, aves de corral, y cerdos; (2) materiales leñosos, tales como madera o corteza, serrín, vigas de madera, y viruta; (3) residuos urbanos, tales como residuos de papel y residuos de jardinería; y (4) cultivos energéticos, tales como álamos, sauces, residuos de pastos cespitosos, alfalfa, praderas de forraje, maíz, soja, y similares. La materia prima puede fabricarse a partir de biomasa mediante

cualquier medio conocido o desarrollado ahora o en el futuro, o mediante subproductos sencillos de otros procesos, tales como glicerol bruto procedente de producción de biodiesel.

Los hidrocarburos oxigenados son hidrocarburos que tienen al menos dos átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno. En la realización preferida, el hidrocarburo oxigenado es soluble en agua y tiene entre 2 y 12 átomos de carbono, y más preferentemente entre 2 y 6 átomos de carbono. El hidrocarburo oxigenado tiene también preferentemente una relación de oxígeno a carbono que varía entre 0,5:1 a 1,5:1, incluyendo relaciones de 0,75:1,0, 1,0:1,0, 1,25:1,0, 1,5:1,0 y otras relaciones entre las anteriores. En la realización más preferida, los hidrocarburos oxigenados tienen una relación oxígeno a carbono de 1.1. Los hidrocarburos oxigenados solubles en agua utilizados en la invención incluyen al menos uno de etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohehexosas, alditoles, azúcar, alcoholes azucarados, celulosas, lignocelulosas, sacáridos, almidones y polioles. De manera más preferida, el hidrocarburo oxigenado es azúcar, alcoholes azucarados, celulosa, sacáridos y glicerol.

El hidrocarburo oxigenado se combina con agua para proporcionar una solución acuosa de materia prima que tiene una concentración eficaz para producir la formación de los productos de reacción deseados. El agua puede añadirse tanto antes de poner en contacto el hidrocarburo oxigenado con el catalizador de APR como en el mismo momento de poner en contacto el hidrocarburo oxigenado con el catalizador de APR. En la realización preferida, el agua se combina con el hidrocarburo oxigenado para formar una solución acuosa antes de poner en contacto el catalizador de APR para un procesamiento más fácil, pero también se reconoce que el hidrocarburo oxigenado puede solubilizarse también y a continuación suplementarse con agua en el momento del contacto con el catalizador de APR para formar la solución acuosa de materia prima. Preferentemente, el resto de la solución de materia prima es agua. En algunas realizaciones, la solución de materia prima consiste esencialmente en agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y, opcionalmente, uno o más modificadores de la materia prima descritos en el presente documento, tales como álcalis o hidróxidos o sales o ácidos alcalinos o alcalinotérreos. La solución de materia prima puede contener también cantidades poco importantes de hidrógeno, preferentemente menos de aproximadamente 100 kPa (1 bar) (14,5 psi). En las realizaciones preferidas, no se añade hidrógeno a la materia prima.

La relación agua a carbono en la solución es preferentemente de 0,5:1 a 7:1, incluyendo las relaciones entre los mismos tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, y cualquier relación entre los mismos. La solución de materia prima puede caracterizarse también como una solución que tiene al menos un 20 por ciento en peso de la solución total como un hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede incluir uno o más hidrocarburos oxigenados, siendo la concentración total de los hidrocarburos oxigenados en la solución de al menos 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 % o mayor en peso, incluyendo cualquier porcentaje entre medias, y dependiendo de los hidrocarburos oxigenados utilizados. Más preferentemente, la solución de materia prima incluye al menos 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, o 60 % de glicerol en peso, incluyendo cualquier porcentaje entre medias.

Producción de hidrógeno

El hidrógeno de APR se produce a partir de la materia prima en condiciones de reformado en fase acuosa. La temperatura y presión de reacción se seleccionan preferentemente para mantener la materia prima en la fase líquida. Sin embargo, se reconoce que las condiciones de temperatura y presión pueden seleccionarse también para producir hidrógeno más favorablemente en la fase vapor. En general, la reacción de APR y las posteriores reacciones de hidrogenación deberían llevarse a cabo a una temperatura a la cual la termodinámica de la reacción propuesta sea favorable. La presión variará con la temperatura. Para las reacciones en fase líquida condensada, la presión en interior del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida condensada en la entrada del reactor.

Para las reacciones en fase vapor, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura donde la presión de vapor del compuesto hidrocarburo oxigenado sea al menos de 10,13 kPa (0,1 atm) (y preferentemente un buen rendimiento superior), y la termodinámica de la reacción sea favorable. Esta temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico utilizado, pero está generalmente en el intervalo de entre 100 °C a 450 °C para las reacciones que tienen lugar en fase vapor, y más preferentemente entre 100 °C y 300 °C para las reacciones en fase vapor.

Para las reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede estar entre 80 °C y 400 °C, y la presión de reacción entre 598-9065 kPa (72 psi a 1300 psi). Preferentemente, la temperatura de reacción está entre 120 °C y 300 °C, y más preferentemente entre 150 °C y 270 °C. La presión de reacción está preferentemente entre 598-8375 kPa (72 y 1200 psig) o entre 1101-8375 kPa (145 y 1200 psig) o entre 1480-5100 kPa (200 y 725 psig) o entre 2618-4238 kPa (365 y 600 psig). Como el hidrógeno se produce *in-situ*, se proporciona presión mediante un mecanismo de bombeo que también impulsa la solución de materia prima a través del sistema reactor.

Opcionalmente, también se puede realizar también el método de la fase líquida condensada utilizando un modificador que aumenta la actividad y/o la estabilidad del primer y/o el segundo material(es) catalítico(s) (es decir, el sistema catalítico). Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se hagan reaccionar a un pH adecuado de

entre 1,0 a 10,0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0,1 y 0,05 entre medias, y más preferentemente a un pH de entre 4,0 a 10,0. En general, el modificador se añade a la solución de materia prima en una cantidad que varía entre 0,1 % y 10 % en peso en comparación con el peso total del sistema catalizador usado, aunque se incluyen cantidades fuera de este intervalo en la presente invención.

5 También se pueden añadir sales de elementos alcalinos o alcalinotérreos a la solución de materia prima para optimizar la proporción de hidrógeno en los productos de reacción. Los ejemplos de sales solubles en agua adecuadas incluyen una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, carbonato, nitrato, o una sal de cloruro. Por ejemplo, la adición de sales alcalinas (básicas) para
10 proporcionar un pH de pH 4.0 a pH 10.0 puede aumentar la selectividad del hidrógeno de las reacciones de reformado.

La adición de compuestos ácidos puede proporcionar también una selectividad aumentada a los productos de reacción deseados descritos a continuación. Se prefiere que el ácido soluble en agua se seleccione entre el grupo
15 que consiste en nitrato, fosfato, sulfato, y sales de cloruro, y mezclas de los mismos. Si se utiliza un modificador ácido adicional, se prefiere que esté presente en cantidad suficiente para disminuir el pH de la solución acuosa de materia prima hasta un valor comprendido entre pH 1,0 y pH 4,0. La disminución del pH de una corriente de alimentación de esta forma puede aumentar la proporción de dioles, polioles, cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes o alcanos en los productos de reacción finales.

En general, la reacción debe realizarse en condiciones donde el tiempo de residencia de la solución de materia prima sobre el catalizador de APR sea el adecuado para generar una cantidad de hidrógeno de APR suficiente para reaccionar con una segunda porción de la solución de materia prima sobre el catalizador de hidrogenación para proporcionar los productos deseados. Por ejemplo, en una realización, la WHSV de la reacción puede ser al menos
20 de 1,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador de APR, y preferentemente entre 1,0 y 5,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador de APR, y más preferentemente entre 1,9 y 4,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador de APR.

Catalizador de APR

30 El primer material catalítico es preferentemente un catalizador de APR, normalmente un catalizador heterogéneo que puede catalizar la reacción de agua e hidrocarburos oxigenados para formar hidrógeno en las condiciones descritas anteriormente. El catalizador de APR incluye al menos un metal de transición del Grupo VIII B, que puede ser cualquier aleación o mezcla del anterior. Preferentemente, el catalizador de APR incluye al menos un metal de transición del Grupo VIII B combinado con al menos un segundo metal seleccionado entre los metales del Grupo VIII B, Grupo VII B, Grupo VI B, Grupo VB, Grupo IV B, Grupo IIB, Grupo IB, Grupo IVA o Grupo VA. El metal del Grupo VII B preferido incluye renio, manganeso, o combinaciones de los mismos. El metal del Grupo VI B preferido incluye renio, molibdeno wolframio, o una combinación de los mismos. Los metales preferidos del Grupo VIII B incluyen platino, rodio, rutenio, paladio, níquel, o combinaciones de los mismos.

40 La carga preferida de metal del Grupo VIII B primario está en el intervalo de 0,25 % en peso a 25 % en peso sobre carbono, con porcentajes en peso de 0,10 % y 0,05 % entre medias, tal como un 1,00 %, 1,10 %, 1,15 %, 2,00 %, 2,50 %, 5,00 %, 10,00 %, 12,50 %, 15,00 % y 20,00 %. La relación atómica preferida del segundo metal está en el intervalo de 0,25 a 1 hasta de 10 a 1, incluyendo las relaciones entre medias, tales como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, y de 7,50 a 1.

Una composición catalizadora preferida se consigue además mediante la adición de óxidos del Grupo III B, y óxidos de tierras raras asociados. En ese caso, los componentes preferidos serían óxidos tanto de lantano como de cerio. La relación atómica preferida de compuestos del Grupo III B al metal del Grupo VIII B primario está en el intervalo de
50 0,25 a 1 y 10 a 1, incluyendo las relaciones entre medias, tales como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, y de 7,50 a 1.

Salvo que se especifique otra cosa, la enumeración de una composición de catalizador bimetálico de APR como "X:Y" en el presente documento, donde X e Y son metales, se refiere a un grupo de composiciones catalizadoras que comprenden al menos los metales X e Y en cualquier combinación estequiométrica adecuada, e incluyendo
55 opcionalmente otros materiales. De manera similar, la enumeración de una composición catalizadora "X_{1,0}Y_{1,0}" se refiere en el presente documento a una composición que comprende al menos metales X e Y en una relación molar estequiométrica 1:1. De acuerdo con ello, las composiciones catalíticas particularmente preferidas son composiciones metálicas bimetálicas descritas por la fórmula X:Y, donde X es un metal del Grupo VIII B e Y es un metal del Grupo VIII B, Grupo VII B, Grupo VI B, Grupo VB, Grupo IV B, Grupo IIB, Grupo IB, Grupo IVA o Grupo VA. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Pt" incluyen los catalizadores bimetálicos Re_{1,0}Pt_{1,0} y Re_{2,5}Pt_{1,0}. Además, la enumeración de un catalizador bimetálico X:Y puede incluir materiales adicionales además de X e Y, tales como La o Ce. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Rh" en el presente documento incluyen catalizadores tales como Re_{1,0}Rh_{1,0}, Re_{1,0}Rh_{3,8}, Re_{1,0}Rh_{2,0}Ce_{2,0}, Re_{1,0}Rh_{1,0}Ce_{1,0}, y Re_{1,0}Rh_{1,0}La_{3,0}.

65 En realizaciones preferidas, el sistema catalizador puede incluir un soporte adecuado para suspender el catalizador en la solución de materia prima. El soporte debe ser aquel que proporcione una plataforma estable para el

catalizador seleccionado y las condiciones de reacción. El soporte puede tomar cualquier forma que sea estable en las condiciones de reacción seleccionadas para funcionar a los niveles deseados, y específicamente estable en soluciones acuosas de materia prima. Dichos soportes incluyen, sin limitación, carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, circonio; titanio, cerio, vanadio y sus mezclas. Además, soportes no porosos tales como zeolitas, nanotubos de carbono, o fullereno de carbono. Los sistemas catalizadores particularmente útiles incluyen, sin limitación, platino soportado sobre sílice, platino soportado sobre sílice-alúmina, platino soportado sobre alúmina, níquel soportado sobre sílice-alúmina, níquel soportado sobre alúmina, rutenio soportado sobre sílice-alúmina, rutenio soportado sobre alúmina, paladio soportado sobre sílice-alúmina, y níquel-platino soportado sobre sílice-alúmina. En una realización, el sistema catalizador de APR es platino sobre sílice alúmina o sílice, estando el platino aleado o premezclado con níquel, rutenio, cobre, hierro o renio. En otra realización, el sistema catalizador de APR es níquel sobre sílice-alúmina o sílice, estando el níquel aleado o premezclado adicionalmente con cobre, renio, rutenio o hierro.

Un soporte catalizador particularmente preferido es carbono, especialmente soportes de carbono que tienen áreas superficiales relativamente elevadas (mayores de 100 metros cuadrados por gramo). Dichos carbonos incluyen carbón activado (granulado, en polvo, o aglomerado), telas, fieltros, o fibras de carbón activado, nanotubos o nanocuernos de carbono, fullereno de carbono, panales de carbono de área superficial elevada, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas), y bloques de carbono. El carbono puede producirse tanto mediante activación química o del vapor de turba, madera, lignito, carbón, cáscaras de coco, huesos de aceitunas, y carbono basado en petróleo. Otro soporte preferido es carbón activado granulado producido a partir de cocos.

El soporte puede tratarse o modificarse también para potenciar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte puede tratarse, mediante modificación superficial, para modificar los restos superficiales, tales como hidrógeno o hidroxilo. El hidrógeno y los grupos hidroxilo superficiales pueden producir variaciones de pH locales que afectan a la eficacia catalítica. El soporte puede también modificarse, por ejemplo, tratándolo con sulfatos, fosfatos, wolframatos, y silanos. Para los soportes de carbono, el carbono puede pretratarse con vapor, oxígeno (de aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más sitios de oxígeno superficial. El pretratamiento preferido sería usar tanto oxígeno como peróxido de hidrógeno. El carbono pretratado puede también modificarse mediante la adición de óxidos del Grupo IVB y del Grupo VB. Se prefiere usar óxidos de titanio, vanadio, circonio y sus mezclas.

El sistema catalizador de APR puede prepararse utilizando métodos convencionales conocidos por los expertos en la materia. Estos métodos incluyen técnicas de impregnación evaporativa, técnicas de mojado incipiente, deposición de vapor químico, revestimiento por enjuagado, técnicas de expulsión intermitente con magnetron, y similares. El método seleccionado para fabricar el catalizador no es especialmente crítico para el funcionamiento de la invención, con la condición de que catalizadores diferentes proporcionan resultados diferentes, dependiendo de consideraciones tales como el área superficial global, porosidad, etc.

Producción de compuestos oxigenados

Se pueden producir varios compuestos oxigenados mediante los métodos y sistemas reactores. Por ejemplo, los productos de reacción pueden incluir uno o más dioles u otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes derivados de la reacción del hidrógeno de APR generado in situ con una porción de la solución de materia prima restante sobre un segundo material catalítico, preferentemente un catalizador de la hidrogenación, en condiciones de temperatura de reacción, presión de reacción y velocidad espacial por hora en peso (WHSV) eficaz para producir los productos de reacción deseados. La temperatura y presión se seleccionan preferentemente para realizar la reacción en la fase líquida. Se reconoce, sin embargo, que las condiciones de temperatura y presión pueden seleccionarse también para producir los productos deseados en la fase vapor. En general, la reacción debe realizarse a una temperatura donde la termodinámica de la reacción propuesta sea favorable. La presión variará con la temperatura y la WHSV. Para las reacciones en fase líquida condensada, la presión en interior del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida condensada en la entrada del reactor.

Para las reacciones en fase líquida, la temperatura de reacción puede ser de 100 °C a 300 °C, y la presión de reacción de 598-9065 kPa (72 psig a 1300 psig). Preferentemente, la temperatura de reacción está entre 120 °C y 270 °C, y más preferentemente entre 200 °C y 270 °C. La presión de reacción está preferentemente entre 598-8375 kPa (72 y 1200 psig), o entre 1101-8375 kPa (145 y 1200 psig), o entre 1480-5100 kPa (200 y 725 psig), o entre 2618-4238 kPa (365 y 600 psig).

Para las reacciones en fase vapor, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura donde la presión de vapor del compuesto hidrocarburo oxigenado sea al menos de 10,13 kPa (0,1 atm) (y preferentemente un buen rendimiento superior), y la termodinámica de la reacción sea favorable. Esta temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico utilizado, pero está generalmente en el intervalo de entre 100 °C a 300 °C para las reacciones en fase vapor.

El método en fase líquida condensada de la presente invención puede también llevarse a cabo utilizando un modificador que aumenta la actividad y/o la estabilidad del sistema catalizador. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se hagan reaccionar a un pH adecuado de entre 1,0 a 10,0, incluyendo valores de pH en

incrementos de 0,1 y 0,05 entre medias, y más preferentemente a un pH de entre 4,0 a 10,0. En general, el modificador se añade a la solución de materia prima en una cantidad que varía entre 0,1 % y 10 % en peso en comparación con el peso total del sistema catalizador usado.

- 5 En general, la reacción deberá realizarse en condiciones en las que el tiempo de residencia de la solución de materia prima sobre el catalizador sea adecuado para generar los productos deseados. Por ejemplo, la WHSV de la reacción puede ser al menos de 1,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador y hora, y preferentemente entre 1,0 y 5,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador y hora, y más preferentemente entre 1,9 y 4,0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador por hora.

10

Catalizador de hidrogenación

El segundo material catalítico debe comprender: (i) cobre, al menos un metal del Grupo VIII o una aleación o una mezcla de los mismos; o (ii) un catalizador bifuncional que comprende un soporte ácido. El segundo material catalítico es preferentemente un catalizador de hidrogenación heterogéneo que puede catalizar la reacción del hidrógeno y los hidrocarburos oxigenados para producir los productos de reacción deseados. El catalizador de hidrogenación preferido puede incluir cobre o al menos un metal de transición del Grupo VIII B, y cualquier aleación o mezclas de los mismos. El catalizador también se puede preparar para que incluya bien cobre o bien al menos un metal de transición del Grupo VIII B como primer metal, y al menos un segundo metal de la selección de los metales del Grupo VIII B, Grupo VII B, Grupo VI B, Grupo V B, Grupo IV B, Grupo III B, Grupo II B, Grupo I B, Grupo IVA o Grupo VA. El metal del Grupo VII B preferido incluye renio, manganeso, o combinaciones de los mismos. El metal del Grupo VI B preferido incluye renio, molibdeno, wolframio, o una combinación de los mismos. Los metales preferidos del Grupo VIII B incluyen platino, rodio, rutenio, paladio, níquel, o combinaciones de los mismos. En una realización, el catalizador preferido incluye hierro o renio y al menos un metal de transición seleccionado entre iridio, níquel, paladio, platino, rodio y rutenio. En otra realización, el catalizador incluye hierro, renio y al menos cobre o un metal de transición del Grupo VIII B.

El segundo material catalítico es preferentemente un catalizador de hidrogenación. Es diferente del primer material catalítico, que es preferentemente un catalizador APR. El segundo catalizador es preferentemente capaz de trabajar en paralelo, o independientemente, del catalizador APR. El catalizador de hidrogenación puede ser un catalizador bifuncional que comprende un soporte ácido. Los soportes ácidos (por ejemplo, soportes de punto isoeléctrico bajo) pueden catalizar reacciones de deshidratación de compuestos oxigenados, seguido por reacciones de hidrogenación sobre sitios de catalizadores metálicos en presencia de H_2 , que de nuevo conducen a átomos de carbono que no están unidos a los átomos de oxígeno. La ruta bifuncional de deshidratación/hidrogenación consume H_2 , y conduce a la posterior formación de varios polioles, dioles, cetonas, aldehídos y alcoholes. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen circonio con wolframio, titania, circonia, circonia sulfatada, alúmina ácida, sílice-alúmina, y soportes de heteropolíácido. Los heteropolíácidos son un tipo de ácidos en fase sólida ilustrados por especies como $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_6P_2W_{18}O_{62}$, y similares. Los heteropolíácidos son ácidos en fase sólida que tienen una estructura local bien definida. La estructura más frecuente es la estructura de Keggin basada en wolframio. La unidad Keggin comprende un tetraedro centrado en PO_4 , rodeado por 12 octaedros $12 WO_6$. La unidad normalizada tiene una carga neta (-3), y por tanto requiere 3 cationes para satisfacer la electroneutralidad. Si las cargas catiónicas son protones, el material actúa como un ácido de Bronsted. La acidez de estos compuestos (así como otras propiedades físicas) que se pueden "ajustar" mediante la sustitución de diferentes materiales en lugar del wolframio en la estructura Keggin. Véase, por ejemplo, Bardin et al. (1998) "Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Micro-calorimetry and Density Functional Quantum Chemical Calculations," J. of Physical Chemistry B, 102:10817-10825.

Análogamente al catalizador APR, el catalizador de hidrogenación se puede adherir a un soporte como se ha descrito anteriormente. El soporte puede ser el mismo soporte que el usado para el catalizador APR o un soporte específico del catalizador de hidrogenación según se seleccione para el resultado de reacción deseado.

La carga preferida de cobre o metal del Grupo VIII B primario está en el intervalo de 0,25 % en peso a 25 % en peso sobre carbono, con porcentajes en peso de 0,10 % y 0,05 % entre medias, tal como un 1,00 %, 1,10 %, 1,15 %, 2,00 %, 2,50 %, 5,00 %, 10,00 %, 12,50 %, 15,00 % y 20,00 %. La relación atómica preferida del segundo metal está en el intervalo de 0,25 a 1 hasta de 10 a 1; incluyendo cualquier relación tales como 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, y de 7,50 a 1. En una realización, el catalizador de hidrogenación incluye hierro (Fe), un metal del Grupo VIII B, con una relación atómica de Fe al metal primario del Grupo VIII B de 0,25 a 1 hasta de 10 a 1. Si el catalizador está adherido a un soporte, la combinación del catalizador y el soporte es de 0,25 % en peso a 10 % en peso del cobre o el metal primario del Grupo VIII B.

60

El catalizador heterogéneo también se puede combinar con el catalizador APR para formar una mezcla de forma que la reacción APR y la reacción de hidrogenación se puedan producir simultáneamente, o casi simultáneamente, en el mismo recipiente de reacción. En ese caso, la notación de una composición de catalizador bimetálico como "X:Y", donde X es un catalizador APR e Y catalizador de hidrogenación, deberá referirse a un grupo de composiciones catalizadoras que comprenden al menos un catalizador APR X y un catalizador de hidrogenación Y, en cualquier combinación estequiométrica adecuada e incluyendo otros materiales cuando se indica. Por ejemplo, los

65

catalizadores designados como "Pt:Fe" incluyen la mezcla $Pt_{1,0}Fe_{1,0}$ y $Pt_{2,5}Fe_{1,0}$. Los catalizadores especialmente preferidos incluyen $Pt_{1,0}Ni_{1,0}Fe_{1,0}$ y $Pt_{1,0}Fe_{1,0}Cu_{1,0}$, donde Pt y Pt:Ni representan el catalizador APR y Fe y Fe:Cu representan el catalizador de hidrogenación.

- 5 El radio atómico preferido del catalizador APR (primer material catalítico) al catalizador de hidrogenación (segundo material catalítico) está en el intervalo de 5:1 a 1:5, tal como, sin limitación, 4,5:1, 4,0:1,3:51, 3,0:1, 2,5:1, 2,0:1, 1,5:1, 1:1, 1:1,5, 1:2,0, 1:2,5, 1:3,0, 1:3,5, 1:4,0, 1:4,5, y cualquier cantidad entre medias. Por ejemplo, en una realización, se proporciona una mezcla de catalizadores donde el catalizador APR incluye platino y el catalizador de hidrogenación incluye hierro (Pt:Fe) en una relación de 1:1. Si la mezcla de catalizadores está adherida a un soporte, la combinación del catalizador y el soporte puede ser de 0,25 % en peso a 10 % en peso de la mezcla.

15 El sistema de catalizador de hidrogenación, tanto solo como mezclado con el catalizador APR, se puede preparar usando métodos convencionales conocidos en la técnica. Dichos métodos incluyen la impregnación evaporativa, mojado incipiente, deposición de vapor químico, revestimiento por enjuagado, técnicas de expulsión intermitente con magnetrón, y similares. El método seleccionado para fabricar el catalizador no es especialmente crítico para el funcionamiento de la invención, con la condición de que catalizadores diferentes proporcionan resultados diferentes, dependiendo de consideraciones tales como el área superficial global, porosidad, etc.

20 Reactor

El sistema de reacción se puede configurar de forma que la dirección de flujo de la solución acuosa de materia prima se puede seleccionar para garantizar la máxima interacción entre el hidrógeno generado *in-situ* y la solución de materia prima. Por ejemplo, el reactor se puede diseñar de forma que un catalizador APR y un catalizador de hidrogenación se apilen en un único recipiente de reacción, o separarse de forma que el catalizador APR y el catalizador de hidrogenación estén en recipientes de reacción separados. El reactor también se puede diseñar para acomodar varios catalizadores APR y catalizadores de hidrogenación, de forma que permita una producción óptima de más de un producto de reacción. El sistema reactor también puede incluir entradas adicionales para permitir la introducción de materiales suplementarios para hacer avanzar adicionalmente o dirigir la reacción hacia los productos de reacción deseados, y para permitir la recirculación de los subproductos de la reacción para su uso en el proceso de reformado.

35 El reactor se puede diseñar para que la solución de materia prima fluya horizontalmente, de forma vertical o diagonal respecto al plano de la gravedad para maximizar la eficiencia del sistema: En los sistemas donde la solución de materia prima fluye de forma vertical o diagonal respecto al plano de la gravedad, la solución de materia prima puede fluir tanto contra la gravedad (flujo ascendente) o con la gravedad (flujo descendente). En una realización preferida, el reactor está diseñado como un sistema tal que la solución de materia prima fluye a través del reactor en dirección ascendente. En esta realización, la solución de materia prima entra en contacto en primer lugar con un primer lecho de reacción que contiene el catalizador APR para producir hidrógeno de APR. Debido a la configuración del reactor, el hidrógeno de APR después puede, en determinadas condiciones, percolar a través del segundo lecho de reacción que contiene el catalizador de hidrogenación a una velocidad mayor o igual que la solución de materia prima para maximizar la interacción entre la solución de materia prima y el hidrógeno y el catalizador de hidrogenación.

45 En un reactor con una sola cámara, el catalizador APR y el catalizador de hidrogenación pueden estar situados en una configuración apilada para permitir que la solución de materia prima entre en contacto en primer lugar con el catalizador APR y después con el catalizador de hidrogenación, o una serie de catalizadores de hidrogenación dependiendo de los productos de reacción deseados. Los lechos de reacción para el catalizador APR y el catalizador de hidrogenación, o catalizadores, también se puede situar en paralelo dependiendo del mecanismo de flujo particular utilizado, tal como un sistema de flujo horizontal. En ambos casos, la solución de materia prima puede introducirse en el recipiente de reacción a través de una o más entradas, y después dirigirse a través de los catalizadores para su procesamiento. En la realización preferida, la solución de materia prima se dirige a través del catalizador APR para producir hidrógeno de APR, y después tanto el hidrógeno de APR y la solución de materia prima remanente se dirigen a través del catalizador de hidrogenación, o catalizadores, para producir los productos de reacción deseados. En las realizaciones que utilizan una mezcla de catalizador APR y catalizador de hidrogenación, la generación del hidrógeno de APR y los productos de reacción se puede producir simultáneamente o en paralelo.

60 En una configuración de reactores independientes, el reactor se puede diseñar para permitir que la producción de hidrógeno de APR tenga lugar en un lecho de reacción en un recipiente de reacción con los productos de la reacción generados en otro recipiente de reacción. Los recipientes de reacción pueden estar configurados para funcionar en paralelo o secuencialmente. En una configuración paralela, la solución de materia prima se puede separar para dirigir una primera parte de la solución de materia prima al lecho de reacción con el hidrógeno, donde se produce hidrógeno de APR, y una segunda parte de un lecho de reacción de hidrógeno donde se producen los productos de reacción deseados por reacción con el hidrógeno de APR generado en el recipiente de la reacción de hidrogenación. Como alternativa, el reactor puede estar configurado para acomodar el uso de dos soluciones de materia prima independientes, donde la primera solución de materia prima se dirige al recipiente de reacción de hidrógeno y la

segunda solución de materia prima se dirige al recipiente de reacción de hidrogenación. En una configuración secuencial, el reactor se puede diseñar de forma que la solución de materia prima fluya a través del recipiente de reacción de hidrógeno y al interior del recipiente de reacción de hidrogenación. En cualquiera de estos sistemas, como el hidrógeno de APR se produce *in-situ*, se proporciona presión mediante un mecanismo de bombeo que también impulsa la solución de materia prima a través de las cámaras del reactor.

Materiales suplementarios

Los materiales y composiciones suplementarios ("suplementos") se pueden añadir a la solución de materia prima en diferentes etapas del proceso para mejorar la reacción o para impulsarla hacia la producción de los productos de reacción deseados. Los suplementos pueden incluir, sin limitación, ácidos, sales y más cantidad de hidrógeno o materia prima. Dichos suplementos se pueden añadir directamente a la solución de materia prima o al mismo tiempo que esta, en contacto con el catalizador de hidrogenación, o directamente al lecho de reacción para la reacción de hidrogenación.

En una realización, el suplemento puede incluir una solución de materia prima adicional para proporcionar hidrocarburos oxigenados adicionales para la reacción de hidrogenación. La materia prima puede incluir uno o más de los hidrocarburos oxigenados anteriormente relacionados, incluyendo uno cualquiera o más alcoholes azucarados, glucosa, polioles, glicerol o sacáridos. Por ejemplo, el material suplementario puede incluir glicerol. En esta realización, el glicerol crudo se utiliza para iniciar la reacción y para producir hidrógeno para evitar la contaminación del catalizador de hidrogenación con contaminantes del glicerol crudo. A continuación se añade glicerol purificado a la solución de materia prima antes o al mismo tiempo que la solución de materia prima original se pone en contacto con el catalizador de hidrocarburos para aumentar la cantidad de hidrocarburos oxigenados disponibles para el procesamiento. Se ha previsto que se puede utilizar lo contrario con el glicerol bruto que sirve como suplemento dependiendo de las características del catalizador APR y el catalizador de hidrogenación.

En otra realización, el suplemento puede incluir subproductos de la presente invención recirculados para procesamiento adicional. Los subproductos pueden incluir dioles, polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, alcoholes y otros productos generados por la práctica de la presente invención. Por ejemplo, el producto de reacción deseado de una realización de la presente invención es polietilenglicol. Sin embargo, la producción de polietilenglicol también puede ser el resultado de la producción de otros polioles, cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Los polioles se pueden recircular y devolverse a la solución de materia prima antes de ponerse en contacto con el catalizador de hidrogenación para proporcionar hidrocarburos oxigenados suplementarios para su conversión en propilenglicol. De manera similar, se pueden añadir alcoholes y cetonas a la solución de materia prima antes de ponerse en contacto con el catalizador APR para suplementar adicionalmente la producción de hidrógeno.

En otra realización, el material suplementario puede incluir ácidos y sales. La adición de compuestos ácidos puede proporcionar mayor selectividad a los productos de reacción deseados. En las realizaciones preferidas, el ácido soluble en agua puede incluir, sin limitación, nitrato, fosfato, sulfato, sales de cloruro, y mezclas de los mismos. Si se utiliza un modificador ácido adicional, se prefiere que esté presente en cantidad suficiente para disminuir el pH de la solución acuosa de materia prima hasta un valor comprendido entre pH 1,0 y pH 4,0. La disminución del pH de una corriente de alimentación de esta forma puede aumentar la proporción de dioles, polioles, cetonas, alcoholes o alcanos en los productos de reacción finales.

En otra realización, el suplemento puede incluir añadir más hidrógeno a la solución de materia prima para suplementar el hidrógeno de APR y ayudar a impulsar la reacción de hidrógeno hasta un producto de reacción deseado. El término "hidrógeno suplementario" se refiere al hidrógeno que no se ha generado a partir de los hidrocarburos oxidados de la materia prima, tal como el hidrógeno añadido a la materia prima desde una fuente externa. Por ejemplo, se puede añadir hidrógeno suplementario al sistema con el fin de aumentar la presión de reacción sobre el catalizador de hidrogenación, o para aumentar la relación molar del hidrógeno al carbono y/o de oxígeno para potenciar el rendimiento de producción de determinados tipos de productos de reacción, tales como cetonas y alcoholes. El hidrógeno suplementario se puede añadir en una relación molar entre el hidrógeno suplementario y el hidrógeno de APR en cantidades no superiores a 1:1, y preferentemente no superiores a 1:3, y más preferentemente no superior a 1:10, y aún más preferentemente no superior a 1:20. En la realización más preferida, no se añade hidrógeno suplementario.

La cantidad de hidrógeno suplementario a añadir también se puede calcular teniendo en cuenta la concentración de hidrocarburos oxigenados en la solución de materia prima. Preferentemente, la cantidad de hidrógeno suplementario añadido deberá proporcionar una relación molar de átomos de hidrógeno (es decir, 2 átomos de oxígeno por molécula de H₂ gas) a átomos de oxígeno en los hidrocarburos oxigenados a moles menor o igual a 1,0. Por ejemplo, cuando la materia prima es una solución acuosa que comprende glicerol (3 átomos de oxígeno), la cantidad de hidrógeno suplementario añadido a la materia prima no supere preferentemente 1,5 moles de hidrógeno gaseoso (H₂) por mole de glicerol (C₃H₈O₃), y preferentemente no es mayor de 1,25, 1,0, 0,75, 0,50 o 0,25. En general, la cantidad de hidrógeno suplementario añadido es preferentemente menor de 0,75 veces, y más preferentemente no superior a 0,67, 0,50, 0,33, 0,30, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05, 0,01 veces la cantidad de hidrógeno total (hidrógeno de

APR e hidrógeno suplementario) que proporcionaría una relación atómica 1:1 del oxígeno a los átomos de hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno de APR dentro de un reactor se puede identificar o detectar mediante cualquier método adecuado. La presencia de hidrógeno de APR se determina basándose en la composición de la corriente de producto en función de la composición de la corriente de materia prima, las composiciones catalizadoras y las condiciones de reacción, independientemente del mecanismo de reacción real que se produce en la corriente de materia prima. La cantidad de hidrógeno de APR se puede calcular basándose en el catalizador, condiciones de reacción (por ejemplo, caudal, temperatura, presión) y el contenido de la materia prima y los productos de reacción. Por ejemplo, la materia prima se puede poner en contacto con el catalizador APR (por ejemplo, platino) para producir el hidrógeno de APR *in situ* y una primera corriente de producto de reacción en ausencia de un catalizador de hidrogenación. La materia prima también se puede poner en contacto tanto con el catalizador APR como con el catalizador de hidrogenación para producir una segunda corriente de producto de reacción. Al comparar la composición de la primera corriente de producto de reacción y la segunda corriente de producto de reacción en condiciones de reacción comparables, se puede identificar la presencia de hidrógeno de APR y calcular la cantidad de hidrógeno de APR producida. Por ejemplo, un aumento en la cantidad de compuestos oxigenados con mayores cantidades de hidrogenación en el producto de reacción comparado con los componentes de la materia prima puede indicar la producción de hidrógeno de APR.

20 Productos de reacción

La presente invención proporciona nuevos métodos para generar polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes es un único proceso catalítico usando hidrógeno generado *in-situ*. Los polioles incluyen, sin limitación, dioles, trioles, 1,1,1 tris(hidroximetil)-etano (trimetiloleto), sorbitol y manitol. Los dioles incluyen, sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, heptilenglicol, octilenglicol, nonilenglicol y decilenglicol. Los trioles incluyen, sin limitación, glicerol (glicerina), trimetilpropano, hexanotriol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilopropano). Las cetonas incluyen, sin limitación, acetona, propan-2-ona, 2-oxopropanal, butan-2-ona, butano-2,3-diona, 2-hidroxiopropanal, 3-hidroxiбутан-2-ona, pentan-2-ona, pentano-2,3-diona, pentano-2,4-diona, hexan-2-ona, heptan-2-ona, octan-2-ona, nonan-2-ona, decan-2-ona, e isómeros de los mismos. Los ácidos carboxílicos incluyen, sin limitación, ácido láctico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, e isómeros y derivados de los mismos, incluyendo derivados hidroxilados tales como el ácido 2-hidroxiбутаноico. Los aldehídos pueden incluir, sin limitación, acetaldehído, prionaldehído, butiraldehído, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, e isómeros de los mismos. Los alcoholes incluyen, sin limitación, metanol, etanol, alcohol propílico, alcohol de isopropilo, propanol, alcohol butílico, alcohol isobutílico, butanol, pentanol, hexanol, heptanol.

Los productos de reacción específicos producidos mediante la práctica de la presente invención dependerán de diferentes factores incluyendo, sin limitación, la solución de materia prima, concentración de agua, temperatura de reacción, presión de reacción, la reactividad de los catalizadores, y el caudal de solución de materia prima ya que afecta la velocidad espacial (la masa/volumen de reactivo por unidad de catalizador y unidad de tiempo), velocidad espacial por hora de gas (GHSV), y velocidad espacial por peso y hora (WHSV).

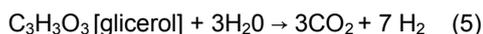
Preferentemente, las corrientes de materia prima y de reacción se ponen en contacto con el primer material catalizador y el segundo material catalizador, respectivamente, a una velocidad espacial por peso y hora (WHSV) que sea suficientemente alta para producir un producto de reacción que comprende uno o más hidrocarburos oxigenados. Se cree que la disminución de la WHSV por debajo de 0,5 gramos de hidrocarburos oxigenados en la materia prima por hora puede aumentar la cantidad de hidrocarburos en los productos de reacción. Por tanto, la WHSV es preferiblemente al menos 1,0 gramo de hidrocarburos oxigenados en la materia prima por hora, más preferentemente la WHSV es de 1,0 a 5,0 g/g h, incluyendo una WHSV de 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 y 5,0 g/g h. En un aspecto, la materia prima comprende glicerol en contacto con un primer material catalítico a una WHSV de 1,9 o 4,0 g de glicerol/hora para producir un producto de reacción que contiene propilenglicol.

Un experto en la técnica apreciará que variando los factores anteriores, así como otros, se conseguirá por lo general una modificación en el rendimiento del producto de reacción. Por ejemplo, un aumento en el caudal y, por tanto, una reducción en la materia prima expuesta al catalizador con el tiempo, probablemente dará como resultado una disminución de la cantidad de hidrógeno disponible para la hidrogenación sobre el catalizador de hidrogenación. Un aumento en el caudal también puede limitar la cantidad de tiempo para que se produzca la hidrogenación, ocasionando de esta forma mayores rendimientos para mayores niveles de dioles y polioles, con una reducción en los rendimientos de cetona y de alcohol.

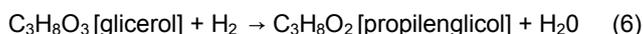
Un experto en la materia también puede modificar las condiciones anteriores para potenciar la eficiencia del sistema y mejorar los costes de fabricar los productos de reacción deseados. Por ejemplo, la modificación de la relación entre agua e hidrocarburo oxigenado en la solución de materia prima puede mejorar la eficiencia térmica general del proceso limitando la necesidad de controles externos de temperatura. El proceso es térmicamente eficaz si el

proceso se realiza a una concentración de alimentación mayor de un 20 % en peso de compuesto oxigenado, preferentemente mayor de 30 % en peso, más preferentemente mayor del 40 % en peso y lo más preferentemente más del 50 % en peso.

- 5 En una realización preferida, la presente invención proporciona un método para producir un poliol a partir de una solución acuosa de materia prima que comprende glicerol. La Figura 2 muestra el esquema de reacción para la generación de propilenglicol a partir de glicerol con generación de hidrógeno *in-situ*. En el esquema de reacción de la Figura 2, una parte del glicerol se hace reaccionar con agua en condiciones de reformado en fase acuosa para generar hidrógeno de APR y dióxido de carbono como subproducto (Ruta de la Figura 2). La estequiometría de la Ruta 1 se muestra en la reacción 5 siguiente:



- 15 El hidrógeno de APR generado se utiliza a continuación en la reacción de deshidrogenación/hidrogenación (Ruta en la Figura 2) para la generación selectiva de propilenglicol. La estequiometría de la Ruta 2 se muestra en la reacción 6 siguiente:

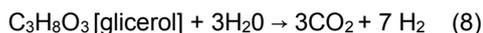


- 20 En esta etapa, una parte del glicerol de la solución de materia prima se pone en contacto con una parte del hidrógeno de APR sobre un catalizador de hidrogenación en condiciones adecuadas de reformado en fase acuosa para producir los polioles, tales como etilenglicol y propilenglicol. En la realización preferida, la combinación de las dos rutas de reacción transcurre de acuerdo con la reacción global mostrada en la reacción 7.



A partir de esta estequiometría teórica, deben reformarse 0,14 moléculas de glicerol para generar suficiente hidrógeno de APR para hidrogenar una molécula de glicerol a propilenglicol.

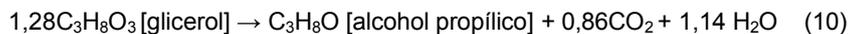
- 30 En otra realización, la presente invención proporciona un método para producir un alcohol a partir de una solución acuosa de materia prima que comprende glicerol. La Figura 3 proporciona una ilustración esquemática que muestra un proceso para convertir glicerol en un alcohol con generación de hidrógeno *in-situ*. En este proceso, el glicerol, simultáneamente (es decir, las Etapas 1 y 2 se realizan simultáneamente en un único lecho de reactor) se convierte en hidrógeno de APR y un alcohol (y otros productos de la reacción APR como monóxido de carbono, dióxido de carbono, propilenglicol, metano, etano, propano). La estequiometría de la Ruta 1 se muestra en la reacción 8 siguiente:



- 40 La estequiometría de la Ruta 2 se muestra en la reacción 9 siguiente:



- 45 La estequiometría de la reacción global para generar 1 molécula de alcohol propílico se muestra en la reacción 10 siguiente:



- 50 A partir de esta estequiometría teórica, deben reformarse 0,28 moléculas de glicerol para generar suficiente hidrógeno de APR para hidrogenar una molécula de glicerol a alcohol propílico.

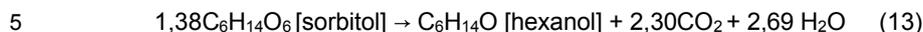
- 55 En otra realización adicional, se proporcionan métodos para producir un alcohol a partir de una solución acuosa de materia prima que comprende sorbitol. La Figura 4 también proporciona una ilustración esquemática que muestra un proceso para convertir sorbitol en un alcohol con generación de hidrógeno *in-situ*. En este proceso, el sorbitol se convierte simultáneamente (es decir, las Etapas 1 y 2 se realizan simultáneamente en un único lecho de reactor) en hidrógeno y un alcohol (y otros productos de la reacción APR como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, y hexano). La estequiometría de la Ruta 1 se muestra en la reacción 11 siguiente:



La estequiometría de la Ruta 2 se muestra en la reacción 12 siguiente:



La estequiometría de la reacción global para generar 1 molécula de hexanol se muestra en la reacción 13 siguiente:



A partir de esta estequiometría teórica, deben reformarse 0,38 moléculas de sorbitol para generar suficiente hidrógeno de APR para hidrogenar una molécula de sorbitol a hexanol.

10 Un método preferido para generar un compuesto oxigenado comprende las etapas de: poner en contacto un primer material catalítico que comprende uno o más metales del grupo VIII con una primera parte de una solución acuosa de materia prima que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono, a: una temperatura de 80 °C a 400 °C; una velocidad espacial por peso y hora de al menos 1,0 gramo del hidrocarburo oxigenado por gramo del primer material catalítico por hora; y una presión donde el agua y
15 los hidrocarburos oxigenados son líquidos condensados, para producir hidrógeno reformado en fase acuosa (APR); y hacer reaccionar el hidrógeno de APR con una segunda porción de la solución de materia prima sobre un segundo material catalítico, siendo el primer material catalítico diferente del segundo material catalítico, y selecciona entre el grupo que consiste de hierro, rutenio, cobre, cobalto, níquel, sus aleaciones, y sus mezclas, a: una temperatura de 100 °C a 300 °C; y una presión de 1480-8375 kPa (200 psig a 1200 psig), para producir un producto de reacción que
20 comprende uno o más compuestos oxigenados seleccionados entre el grupo que consiste en un poliol, un diol, un alcohol, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol. En un aspecto, la primera porción de la solución de materia prima y/o la segunda porción de la solución de materia prima se ponen en contacto con el primer material catalítico y el segundo material catalítico en un recipiente de reacción a una temperatura de 200 °C a 270 °C, incluyendo 210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 250 °C, 260 °C e intervalos de 1 °C entre 200 °C y 270 °C. En otro aspecto, la
25 segunda parte de la solución de materia prima se pone en contacto con el hidrógeno de APR y el segundo material catalítico a una presión mayor de 2618 kPa (365 psig) (por ejemplo, 2618 - 8375 kPa (365 - 1,200 psig)), preferentemente mayor de 2859 kPa (400 psig) (por ejemplo, 3397 kPa o 2859 - 8325 kPa (478 psig o 400 - 1,200 psig)) o mayor de 3549 kPa (500 psig) (por ejemplo, 4135 kPa o 3549 - 8375 kPa (585 psig o 500 - 1,200 psig)). La alimentación preferentemente se hace pasar a través de un reactor a una velocidad espacial por
30 peso y hora (WHSV) seleccionada para proporcionar una corriente de producto que comprende uno o más compuestos oxigenados, incluyendo al menos uno de: un poliol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico, y un alcohol. Por ejemplo, la WHSV puede ser de 1,0 a 5,0 gramos (incluyendo 1,0 - 4,0, 1,0 - 3,0, 1,0 - 2,0, 2,0 - 5,0, 3,0 - 5,0, 4,0 - 5,0 y cualquier otro intervalo de 0,1 entre medias) de hidrocarburo(s) oxigenado(s) en la materia prima por gramo de mezcla catalítica por hora.

35 Otro método preferido para generar propilenglicol comprende la etapa de poner en contacto un sistema catalizador heterogéneo que comprende uno más metales del Grupo VIII (por ejemplo, uno o más metales incluyendo platino) y un catalizador de hidrogenación con una solución acuosa de materia prima que comprende agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua (por ejemplo, glicerol o sorbitol) a una temperatura y presión adecuada para mantener la
40 materia prima en fase líquida (por ejemplo, incluyendo temperaturas de 100 °C a 300 °C) a una velocidad espacial por peso y hora de al menos 1,0 gramo de hidrocarburo oxigenado soluble en agua por gramo de catalizador heterogéneo por hora y una presión a la que la materia prima permanece como líquido condensado para producir un producto de reacción que comprende uno o más compuestos oxigenados, tales como un poliol (por ejemplo, propilenglicol), un aldehído, una cetona, un ácido carboxílico (por ejemplo, ácido láctico) y/o un alcohol. El sistema catalizador heterogéneo puede incluir un primer material catalizador que contiene un metal del Grupo VIII o cualquier
45 catalizador APR adecuado, y un segundo catalizador que contiene un catalizador de hidrogenación. El sistema catalizador heterogéneo puede ser una mezcla catalítica del metal del Grupo VII y el catalizador de hidrogenación. El sistema catalizador heterogéneo puede ser también dos sistemas catalíticos separados, incluyendo un catalizador APR y un catalizador de hidrogenación, contactado separadamente o junto con la materia prima. Preferiblemente, el
50 sistema catalizador heterogéneo incluye el primer material catalítico (por ejemplo, un catalizador APR que contiene al menos un metal del Grupo VIII) y el segundo material catalítico (por ejemplo, un catalizador de hidrogenación) en una relación molar de 5:1 a 1:5, incluyendo relaciones de 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 en intervalos de relaciones de 0,1 entre 5:1,1 y 1:5.

55 En determinados aspectos de las realizaciones preferidas, el primer material catalítico comprende al menos un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste de platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, sus aleaciones, y mezclas de los mismos. Como alternativa, el primer material catalítico también se puede seleccionar con uno o más de los siguientes grupos: platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio y sus mezclas; platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, y sus aleaciones; platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, sus aleaciones y sus
60 mezclas; platino, níquel, paladio, iridio, sus aleaciones, y sus mezclas; y níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, sus aleaciones, y mezclas de los mismos.

En determinados aspectos de las realizaciones preferidas, el segundo material catalítico se selecciona entre uno o más de los siguientes grupos: hierro, níquel, rutenio, y cobalto; hierro, rutenio, y cobalto; hierro, níquel, y cobalto;
65 hierro, níquel, y rutenio; níquel, rutenio, y cobalto; hierro, níquel y rutenio; y hierro y cobalto. El segundo material

catalítico es diferente del primer material catalítico.

Opcionalmente, el primer material catalítico y/o el segundo material catalítico se pueden adherir a uno o más materiales de soporte adecuados, tales como un soporte con sitios que sean ácidos de Bronsted. El soporte puede comprender carbono. También opcionalmente, el catalizador heterogéneo puede consistir esencialmente de (o consistir de) aproximadamente un 5 % en peso de hierro y platino en una relación molar de aproximadamente 1:1 sobre un soporte de carbón activo; la materia prima puede comprender al menos un 20 % en peso (incluyendo un 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 100 %, y cantidades del 1 % entre medias) de uno o más hidrocarburo(s) oxigenado(s) tales como glicerol y/o sorbitol; la materia prima se puede poner en contacto con el catalizador heterogéneo a una velocidad espacial por peso y hora de 1,0 a 5,0 gramos de glicerol por gramo del catalizador heterogéneo por hora, y a una presión de 1825-4238 kPa (250 - 600 psig) (incluyendo 2170-4238 kPa, 2170-8375 kPa, 2618-4238 kPa, 2618-8375 kPa, 2859-4238 kPa, 3397 kPa, 3397-8375 kPa, 4135 kPa y 4135-8375 kPa (300 - 600 psig, 300 - 1.200 psig, 365 - 600 psig, 365 -1.200 psig, 400 - 600 psig, 478 psig, 478 - 1.200 psig, 585 psig y 585 - 1.200 psig)); o el producto de reacción tiene un rendimiento del propilenglicol del 40 % o mayor (incluyendo 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o mayor). La cantidad de propilenglicol en el producto de reacción es preferentemente al menos un 5 %, 10 %, 20 %, 30 % o 40 % o de la cantidad de producto de reacción líquido.

Cuando están presentes, la cantidad de hidrógeno suplementario se proporciona preferentemente en raras ocasiones. La materia prima está preferentemente prácticamente exenta de hidrógeno suplementario durante la totalidad del proceso de reacción. De manera más preferida, la cantidad de hidrógeno suplementario externo se proporciona en cantidades que proporcionan menos de un átomo de oxígeno por átomo de oxígeno en todos los hidrocarburos oxigenados de la corriente de materia prima antes de entrar en contacto con el catalizador. Por ejemplo, la relación molar entre el hidrógeno suplementario y los hidrocarburos oxigenados solubles en agua totales en la solución de materia prima se selecciona preferentemente para proporcionar no más de un átomo de hidrógeno en el hidrógeno suplementario (externo) por átomo de oxígeno del hidrocarburo oxigenado. En general, la relación molar del hidrocarburo o hidrocarburos oxigenado(s) en la materia prima al hidrógeno suplementario (externo) introducido en la materia prima preferentemente no es superior a 1:1, más preferentemente hasta 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 o mayor (incluyendo 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 y 19:1). La cantidad (moles) de hidrógeno introducido en la materia prima desde una fuente externa es preferentemente 0 - 30 %, 0 - 25 %, 0 - 20 %, 0 - 15 %, 0 -10 %, 0 - 5 %, 0 - 2 %, 0 - 1 % del número total de moles del hidrocarburo(s) oxigenado(s) en la materia prima, incluyendo todos los intervalos entre medias. También preferiblemente, cuando la solución de materia prima o cualquier porción de la misma se hace reaccionar con hidrógeno de APR y un hidrógeno externo, la relación molar de hidrógeno de APR al hidrógeno externo es de al menos 3:1, incluyendo relaciones de 5:1, 10:1, 20:1 y relaciones entre medias (incluyendo 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1,17:1,18:1 y 19:1).

Los siguientes ejemplos sirven para iluminar la naturaleza de la invención.

Ejemplos

Ejemplo I: Sistema reactor ilustrativo 1 (Referencia)

La Figura 5 es una ilustración esquemática que muestra un proceso preferido para convertir una solución 1 de materia prima en un producto final 12 deseado usando un único reactor que contiene un catalizador compuesto de una mezcla del catalizador APR y un catalizador de hidrogenación. La solución 1 de materia prima incluye agua combinada con uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como glicerol o alcohol azucarado. La solución 1 de materia prima se combina con una corriente 15 recirculada que contiene polioles sin reaccionar, agua, y subproductos del proceso, tales como metanol y etanol, del proceso. La corriente 2 combinada se alimenta mediante una bomba HPLC (no mostrada) al sistema reactor 3 que tiene el catalizador de APR/hidrogenación, donde una porción de la corriente reacciona con agua sobre el catalizador para formar APR hidrógeno, que posteriormente reacciona con la otra parte de la corriente sobre el catalizador de hidrogenación para generar los productos deseados.

La corriente 4 efluentes del reactor 3 contiene una mezcla de agua, hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, alcoholes ligeros (metanol y etanol), productos de diol y glicerol sin reaccionar. La mezcla se enfría y se separa en un separador 5 de dos fases donde los gases no condensados (tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano) se extraen mediante la corriente 6 de la fase que contiene los alcoholes y dioles solubles en agua. La corriente 6 no condensable puede tanto quemarse para crear calor de proceso (por ejemplo, calor para impulsar la reacción en el reactor 3) o se envía a un sistema de separación, en el que se puede recuperar el hidrógeno para su recirculación a la corriente 2. La corriente acuosa 7 se puede enviar a un separador 8 donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol) y el agua se eliminan y se recirculan mediante la corriente 10 a la entrada del reactor. Se incluye una corriente de purga 14 para evitar la acumulación de agua en el sistema reactor.

Una corriente 9 de producto bruto que contiene glicerol sin reaccionar y el polirol deseado, dioles, cetona, aldehído, ácido carboxílico y/o productos alcohólicos, se recupera del separador 8 mediante la corriente 9 y se envía a un separador de acabado donde el producto deseado 12 se separa del glicerol 13 sin reaccionar. La corriente de

glicerol sin reaccionar se añade a continuación a la corriente 10 y se recircula al sistema reactor mediante la corriente 15.

5 Ejemplo 2: Sistema reactor ilustrativo 2 (Referencia)

5 La Figura 6 es un esquema que muestra otro proceso preferido para convertir una solución 101 de materia prima de poliol en un producto final 114 de diol usando un sistema reactor que incluye un primer lecho 103 de reactor que tiene un catalizador APR y un segundo lecho 104 de reactor que tiene un catalizador de hidrogenación. La solución 101 de materia prima incluye agua combinada con uno o más hidrocarburos oxigenados, tal como alcohol azucarado
10 o glicerol. La solución 101 de materia prima se combina con una corriente 117 recirculada que contiene polioles sin reaccionar, agua, y subproductos indeseables (por ejemplo, metanol y etanol). La corriente 102 combinada se alimenta mediante una bomba HPLC (no mostrada) al primer lecho 103 de reactor donde una parte de la corriente reacciona con el agua sobre el catalizador APR para formar hidrógeno de APR. Los alcoholes recirculados (metanol y etanol) también reaccionan con agua sobre el catalizador APR para formar hidrógeno de APR e hidrocarburos
15 ligeros, tales como metano y etano.

El efluente que contiene hidrógeno de APR, agua, CO₂, hidrocarburos ligeros y polioles pasa del primer lecho 103 de reactor al segundo lecho 104 donde hidrógeno de APR reacciona con una parte de los polioles para generar los productos deseados. En esta ilustración, el lecho 103 de reactor y el lecho 104 de reactor están configurados en una
20 orientación de flujo vertical ascendente para permitir que el hidrógeno de APR generado percol desde el lecho 103 de reactor a través del segundo lecho 104 de reactor para maximizar la interacción entre el hidrógeno de APR y la corriente 102 sobre el catalizador de hidrogenación. Los lechos 103 y 104 de reactor también se pueden diseñar para acomodar las orientaciones de flujo descendente o flujo horizontal.

25 La corriente 105 efluentes del sistema reactor contiene una mezcla de agua, hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, alcoholes ligeros (metanol y etanol), diol y productos de poliol, y glicerol sin reaccionar. La mezcla se enfría y se separa en un separador 106 de dos fases donde los gases no condensables (tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano) se extraen mediante la corriente 107 de la fase que contiene los alcoholes solubles en agua, dioles y polioles. La corriente 107 no condensable bien se puede quemar
30 para producir calor de proceso o enviarse a un sistema de separación en el que se recupera el hidrógeno para su posible recirculación a la corriente 102. La corriente acuosa 108 se envía a un separador 109 donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol) y el agua se eliminan y se recirculan mediante la corriente 110 a la entrada del reactor. Se incluye una corriente de purga 116 para evitar la acumulación de agua en el sistema reactor.

35 Una corriente 112 de producto bruto que contiene glicerol sin reaccionar y el poliol deseado, diol y productos de alcohol, se recupera del separador 109 mediante la corriente 112 y se envía a un separador 113 de acabado donde el producto deseado 114 se separa del glicerol 115 sin reaccionar. La corriente de glicerol sin reaccionar se añade a la corriente 110 y se recircula al sistema reactor mediante la corriente 117.

40 Ejemplo 3: Sistema reactor ilustrativo 3 (Referencia)

La Figura 7 es un esquema que muestra otro proceso preferido para convertir una solución 201 de materia prima en un producto final 215 con la introducción de un suplemento 205. El suplemento 205 puede incluir varias sales, ácidos, solución de materia prima adicional, hidrógeno o subproductos del proceso.
45

La solución 201 de materia prima incluye agua combinada con uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como glicerol o alcohol azucarado. La solución 201 de materia prima puede incluir la misma combinación que la solución 205 de materia prima o una combinación de uno o más compuestos oxigenados baratos, como el metanol residual de una planta de procesamiento de biodiesel, etilenglicol de anticongelantes agotados, o alcoholes de bajo coste. La corriente 201 también puede combinarse con la corriente 218 de recirculación, que contiene polioles sin reaccionar, agua y subproductos indeseables, tales como metanol y etanol, para formar la corriente 202 combinada.
50

La corriente 202 combinada se alimenta mediante una bomba HPLC (no mostrada) al lecho 203 de reactor que tiene un catalizador APR. Los hidrocarburos oxigenados de la corriente 202 combinada reaccionan con agua sobre el catalizador APR para formar hidrógeno de APR, mientras que los alcoholes recirculados (por ejemplo, metanol y etanol) forman el hidrógeno y los hidrocarburos ligeros, tales como metano y etano.
55

El efluente del primer lecho 204 de reactor, que contiene hidrógeno de APR, agua, CO₂, hidrocarburos ligeros, e hidrocarburos sin reaccionar, se combina con el suplemento 205. En esta ilustración, el suplemento 205 es una solución de materia prima que contiene una mayor cantidad de hidrocarburos oxigenados, tal como alcohol purificado. El efluente 204 combinado y el suplemento 205 se dirigen al lecho 206 de reactor que incluye un catalizador de hidrogenación para hacer reaccionar el hidrógeno de APR con los hidrocarburos oxigenados para generar el poliol deseado, diol y producto de alcohol 215. La corriente 207 efluente del reactor contiene una mezcla de agua, hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, alcoholes ligeros (metanol y etanol), polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y glicerol sin reaccionar.
60
65

La mezcla se enfría y se separa en un separador 208 de dos fases donde los gases no condensables, tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano, se extraen mediante la corriente 209 de la fase que contiene los alcoholes solubles en agua, alcoholes y/o dioles. La corriente 209 no condensable bien se puede quemar para producir calor de proceso o enviarse a un sistema de separación en el que se puede recuperar el hidrógeno para su posible recirculación a la corriente 201 o usarse como el suplemento 205.

La corriente acuosa 210 se envía a un separador 211 donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol) y el agua se eliminan y se recirculan mediante la corriente 212 a la entrada del reactor. Se incluye una corriente de purga 217 para evitar la acumulación de agua en el sistema reactor. Una corriente 213 de producto bruto que contiene el producto 215 deseado y los hidrocarburos sin reaccionar se recupera del separador 211 mediante la corriente 213 y se envía a un separador 214 de acabado en el que el producto 215 deseado se separa de los hidrocarburos 216 sin reaccionar. La corriente de hidrocarburo sin reaccionar se añade a la corriente 216 y se recircula al sistema reactor mediante la corriente 218 o se utiliza como el suplemento 205.

15 **Ejemplo 4: Sistema reactor ilustrativo 4 (Referencia)**

La generación de polioles a partir de glicerol se lleva a cabo utilizando el sistema de ensayo ilustrado en la Figura 8. El reactor del sistema está configurado en una orientación de flujo descendente que mejora el contacto entre las soluciones acuosas de materia prima con el hidrógeno de APR generado *in situ* a medida que fluye por el reactor.

Los catalizadores se introducen en un reactor 1 tubular de acero inoxidable, que está instalado en un bloque calefactor 2 de aluminio para mantener condiciones isotermas. La temperatura de reacción se controla mediante subsistemas de control de temperatura. Algunos componentes del subsistema de control de temperatura (no mostrados en la Figura 8) incluyen un termopar insertado en el reactor tubular, resistencias calefactoras montadas en el bloque de aluminio, y un controlador PID.

Las soluciones de sustrato (es decir, las soluciones de materia prima) se pueden seleccionar para que se alimenten de manera continua al reactor mediante una bomba HPLC 3. El material que sale del reactor se enfría al pasar por el intercambiador de calor 4 antes de entrar en el separador de fases 5.

Los gases salen del separador de fases mediante el manguito de gases 6, que se mantiene a una presión constante mediante el subsistema de control de presión. Los componentes del subsistema de presión incluyen: el sensor de presión 7, la válvula de control de presión 8, y el controlador PID 9. La cantidad de gas liberado por la válvula de control de presión 8 se mide mediante el medidor de flujo de masa 10. La composición de este gas se controla mediante cromatografía de gases.

El nivel de líquido en el separador de fases 5 se mantiene a un nivel constante mediante el subsistema de control de nivel. Los componentes del subsistema de control de nivel incluyen el sensor de nivel 11 del separador de fases, una válvula de control 12 y un controlador PID 13. La solución acuosa drenada del separador de fases durante el experimento de evaluación del catalizador se recoge, y la cantidad recogida se mide gravimétricamente. El análisis de esta solución puede incluir, pH, concentración total de carbono orgánico, CG para determinar las concentraciones de sustrato sin reaccionar y de los compuestos intermedios y de los productos secundarios.

45 **Ejemplo 5: Preparación de un soporte de carbono mejorado (Referencia)**

Se utilizó peróxido de hidrógeno para funcionalizar carbones activos para mejorar el soporte de los catalizadores. Véase S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Applied Catalysis A: General 170 (1998) 93. Se añadió lentamente carbono activado, 61 g, a 1600 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 %. Tras completarse la adición de carbono, la mezcla se dejó reposar durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con 1600 ml de agua DI, después se secó al vacío a 100 °C.

Ejemplo 6: Preparación de un sistema catalizador bimetalico (Referencia)

55 Un sistema catalizador bimetalico que contiene una mezcla de platino al 5 % (catalizador APR) en hierro (catalizador de hidrogenación) (relación molar 1:1) soportado sobre el carbón activo usando técnicas de humedad incipiente. Una disolución acuosa, con un volumen igual al volumen de humedad incipiente del carbono a impregnar, 10,4 ml, y que contiene 1,72 g de hexacloroplatinato (IV) dihidrógeno hexahidrato (Alfa Aesar, 39,85 % Pt) y 1,42 g de nitrato de hierro(III) no anhidrato (Alfa Aesar) se aplicó gota a gota, con agitación, a 13,02 g de carbono funcionalizado con peróxido de hidrógeno (Ejemplo 5). El carbono humedecido se secó a 100 °C a vacío.

Ejemplo 7: Producción de propilenglicol

65 El sistema catalizador descrito en el Ejemplo 6 se sometió a ensayo en el equipo descrito en el Ejemplo 4 usando una solución de materia prima que contiene glicerol al 50 %. Antes de introducir la solución de materia prima de glicerol, el catalizador se trató con flujo de hidrógeno a 350 °C. Las condiciones de reacción se configuraron a

240 °C, 3296 kPa (478 psig), y WHSV de 4,0 gramos de glicerol por gramo de catalizador y hora. La conversión de glicerol fue un 64 %. Este experimento se repitió con una segunda solución de materia prima que contenía un 50 % del glicerol y un 50 % de agua sobre el catalizador del Ejemplo 6 en las siguientes condiciones de reacción: 260 °C, 4033 kPa (585 psig), WHSV de 1,9 gramos de glicerol por gramo de catalizador y hora.

- 5
- Al régimen de temperatura más bajo, las presiones y cantidades de catalizador utilizadas fueron condiciones completamente comerciales para el proceso APR. Las conversiones del glicerol para estos dos casos fueron el 64 % y el 88 % del máximo teórico, respectivamente. La Figura 9 resume el rendimiento de los productos que contienen carbono, y muestra la selectividad de la conversión del glicerol a los productos que contienen carbono para las
- 10
- reacciones de alta y baja temperatura. El gráfico muestra que el propilenglicol fue el principal producto generado, seguido por dióxido de carbono (un subproducto de la generación *in-situ* del hidrógeno de APR), etanol, y etilenglicol. Los alcanos de la fase gaseosa incluyeron metano, etano, y propano, siendo metano el alcano más abundante de la fase gaseosa.
- 15
- Los resultados confirman que es posible generar propilenglicol con rendimientos razonables mediante reformado en fase líquida de soluciones acuosas de glicerol, y que es posible generar cantidades significativas o predominantes de propilenglicol a partir de glicerol con el hidrógeno generado *in-situ* y, preferentemente, sin introducir simultáneamente hidrógeno de una fuente externa. La presencia de subproductos del proceso de generación de hidrógeno sorprendentemente no afectó sorprendentemente la capacidad de convertir el glicerol en polietilenglicol y
- 20
- otros productos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para generar un compuesto oxigenado a partir de una solución acuosa de materia prima que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono seleccionados entre etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldopentosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetoheptosas, aldótoles, azúcar, alcoholes azucarados, celulosas, lignocelulosas, sacáridos, almidones y polioles, comprendiendo el método las etapas de:
- a) generar el hidrógeno reformado en fase acuosa (APR) poniendo en contacto un hidrocarburo oxigenado en una primera porción de la solución acuosa de materia prima con un primer material catalítico que comprende al menos un metal del Grupo VIII; y
- b) hacer reaccionar el hidrógeno APR con un hidrocarburo saturado en una segunda porción de la solución de materia prima para reducir el hidrocarburo oxigenado sobre un segundo material catalítico, siendo el segundo material catalítico diferente del primer material catalítico y donde el segundo material catalítico comprende (i) cobre, al menos un metal del Grupo VIII o una aleación o una mezcla de los mismos, o (ii) un catalizador bifuncional que comprende un soporte ácido;
- para producir un producto de reacción que comprende al menos un compuesto de hidrocarburo oxigenado reducido seleccionado entre el grupo que consiste en un diol, un poliol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol.
2. El método de la reivindicación 1, en el que se añade más hidrógeno a la solución de materia prima para suplementar el hidrógeno de APR.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la reacción de la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a 400 °C y a una presión a la que el agua y los hidrocarburos oxigenados son líquidos condensados.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción de la etapa (b) se lleva a cabo en la fase líquida y a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1480 kPa a 8375 kPa (200 psig a 1200 psig).
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer material catalítico comprende al menos un metal de transición del Grupo VIII combinado con al menos un segundo metal seleccionado entre los metales del Grupo VIII, Grupo VII, Grupo VI, Grupo V, Grupo IV, Grupo III, Grupo II, Grupo I, Grupo IA y Grupo VA.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo material catalítico comprende dicho cobre, al menos un metal del Grupo VIII o una aleación o una mezcla de los mismos adherido a dicho soporte ácido.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo material catalítico comprende uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste de hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto, níquel, sus aleaciones y mezclas de los mismos.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo material catalítico comprende cobre o al menos un metal de transición del Grupo VIII como primer metal y comprende además al menos un segundo metal seleccionado entre los metales del Grupo VIII, Grupo VII, Grupo VI, Grupo V, Grupo IV, Grupo III, Grupo II, Grupo I, Grupo IA y Grupo VA.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer material catalítico y el segundo material catalítico se combinan en una mezcla catalítica.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer material catalítico y/o el segundo material catalítico se adhieren a un soporte, y preferentemente en el que el segundo material catalítico se adhiere al mismo soporte que el soporte utilizado para el primer material catalítico.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la materia prima comprende hidrocarburos oxigenados solubles en agua derivados a partir de biomasa.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de hidrocarburo oxigenado reducido seleccionado entre el grupo que consiste de una cetona y un alcohol.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de hidrocarburo oxigena reducido que es un poliol.

5 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción comprende al menos un compuesto de hidrocarburo oxigena reducido que es un diol.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte ácido comprende un soporte ácido seleccionado entre wolframio circonia, titania circonia, circonia sulfatada, alúmina ácida, sílice-alúmina y soportes de heteropoliácidos.

10

Figura 1

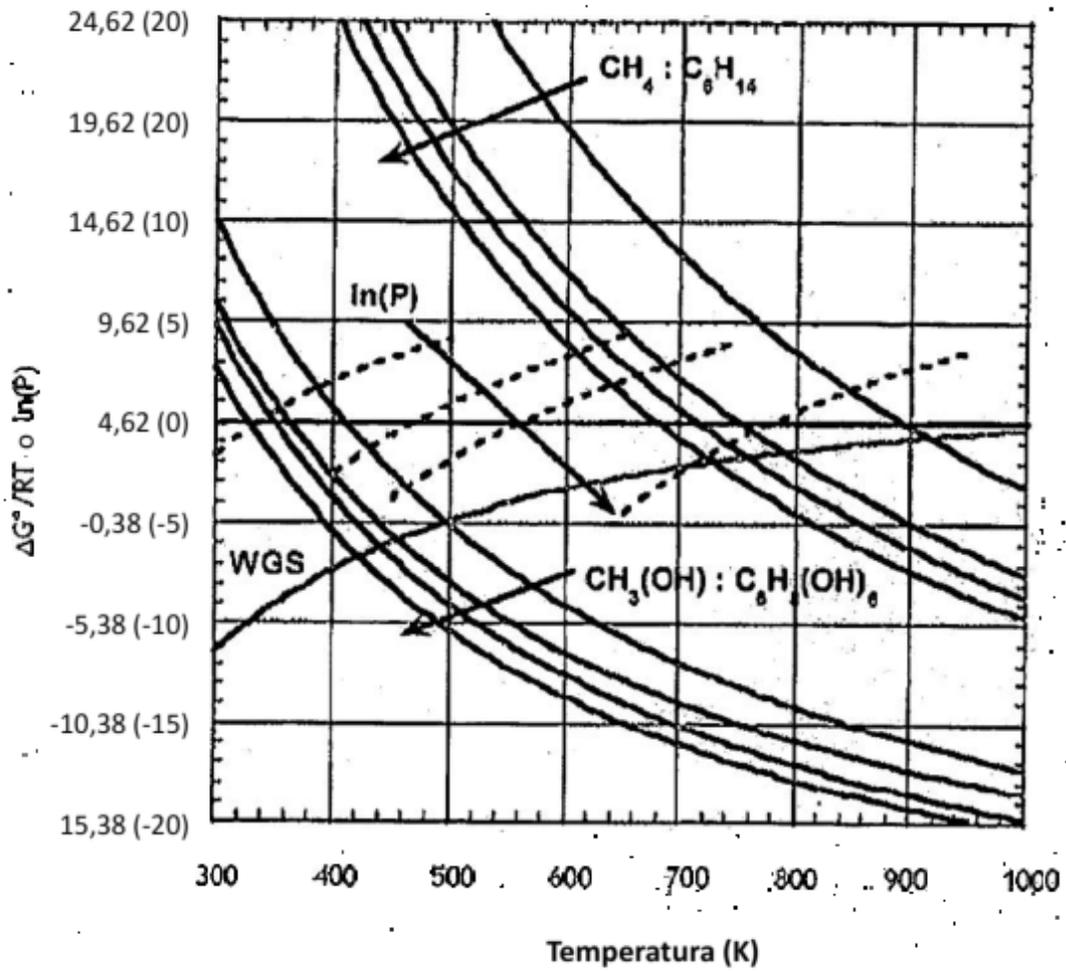


Figura 2

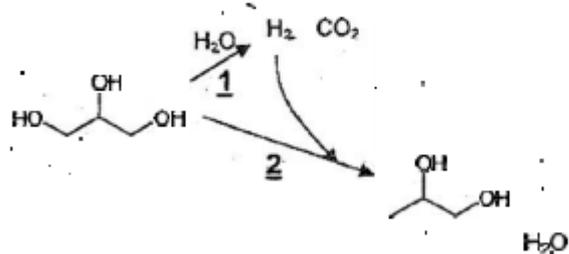


Figura 3

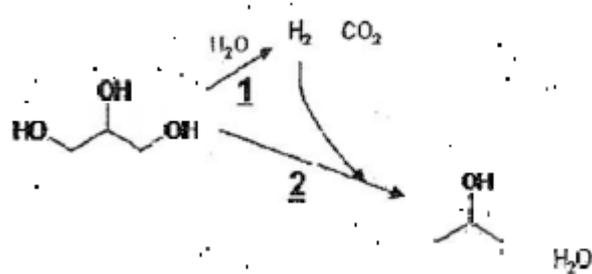


Figura 4

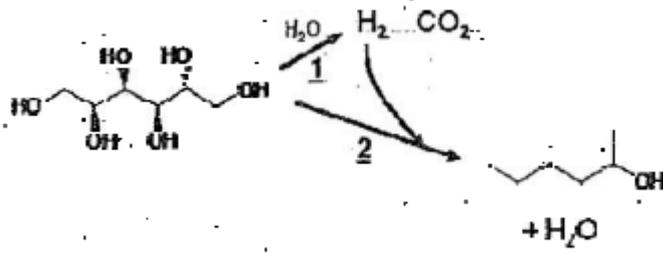


Figura 5

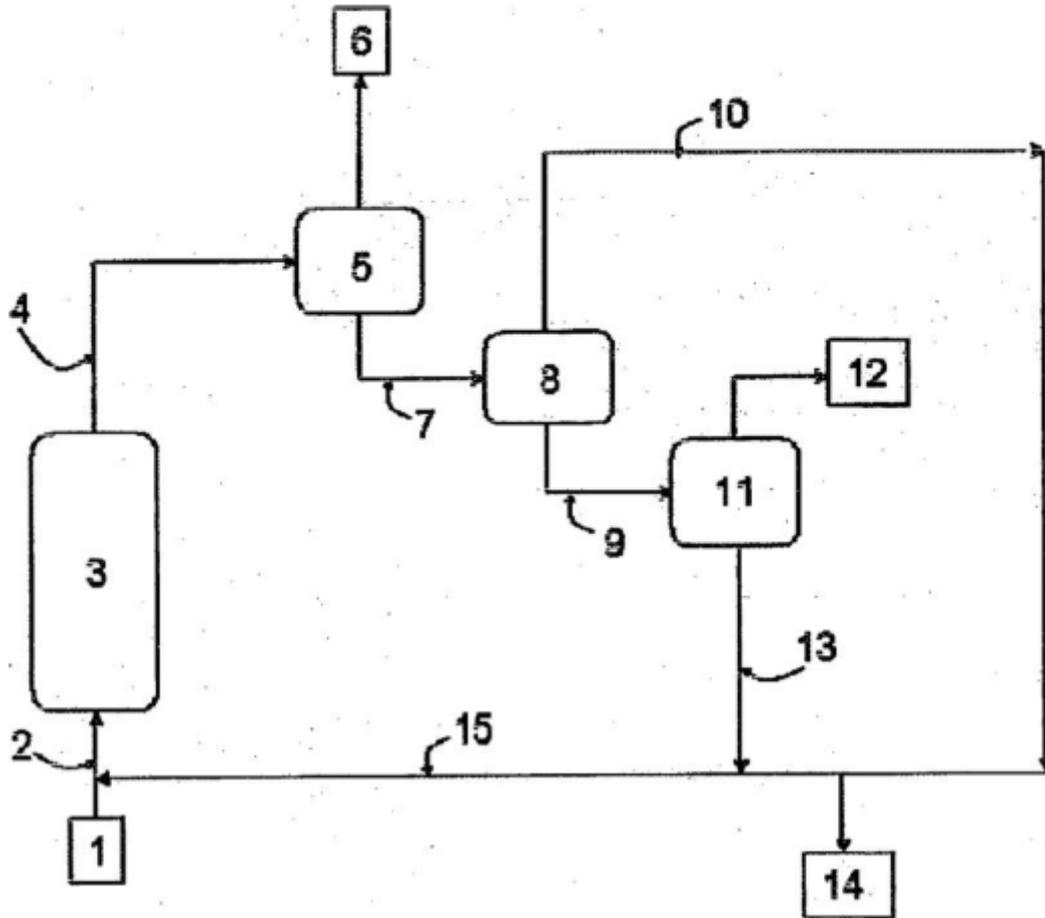


Figura 6

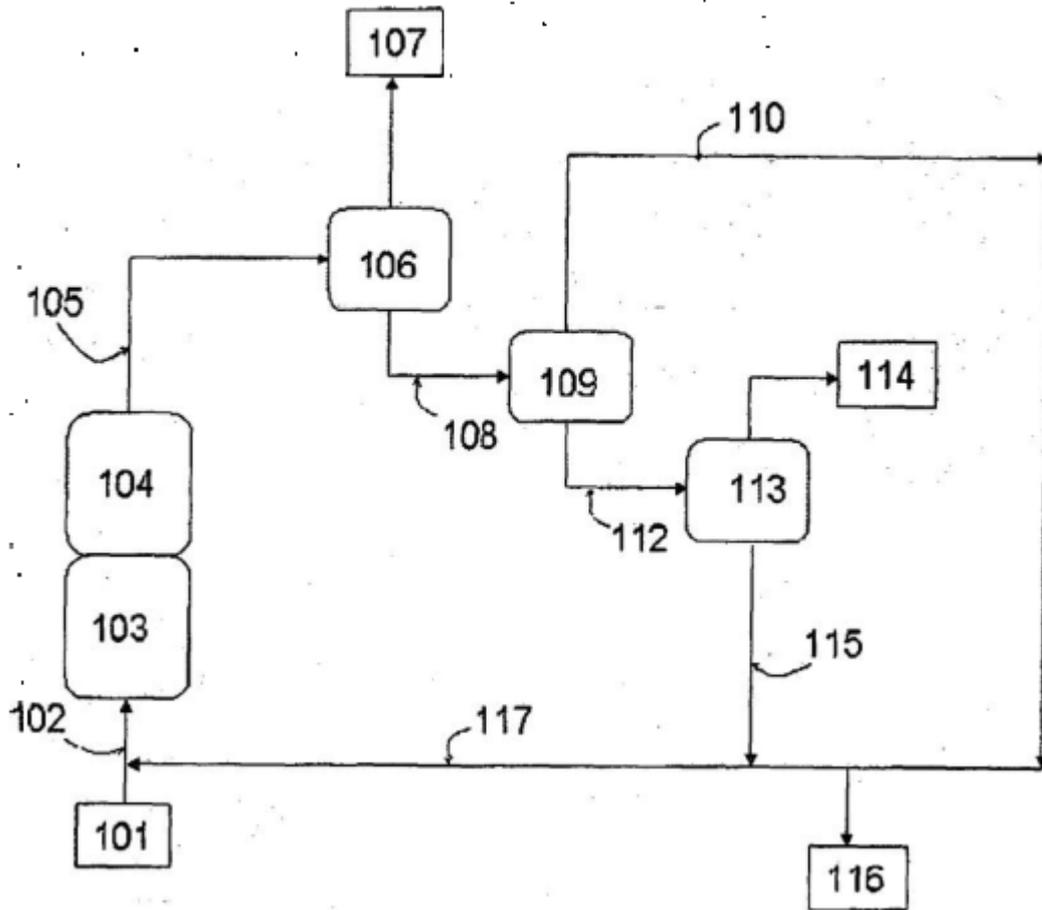


Figura 7

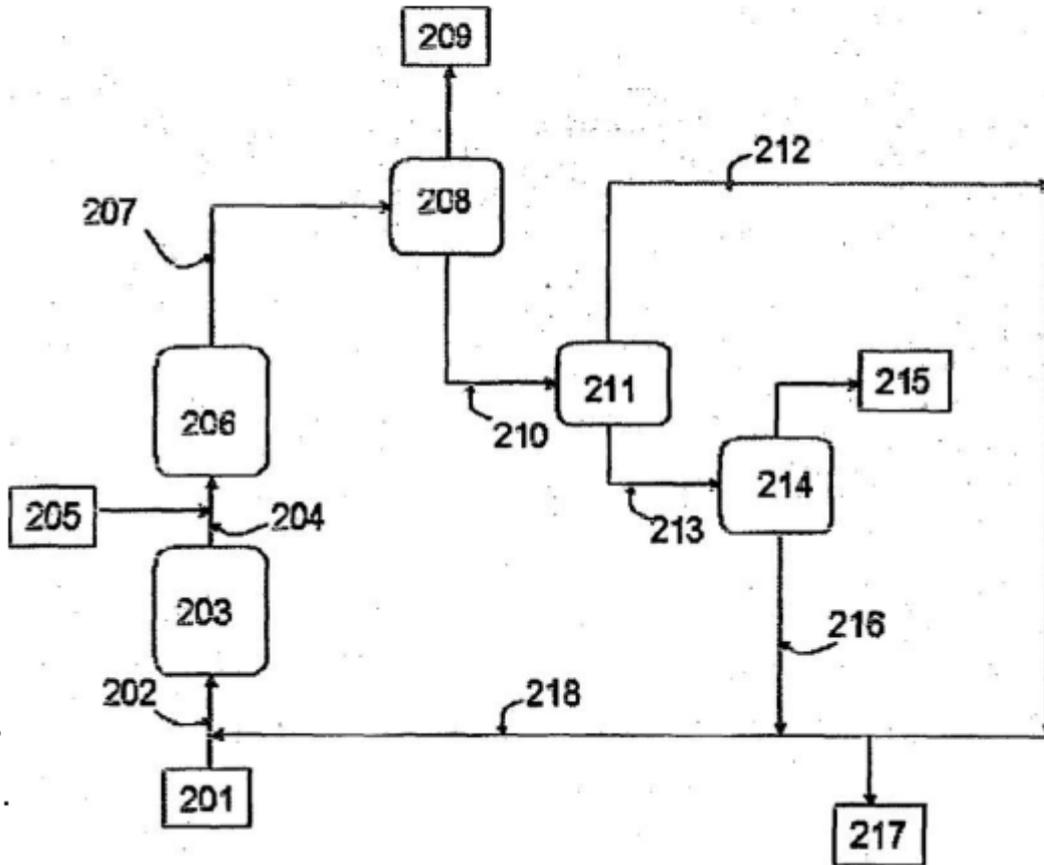


Figura 8

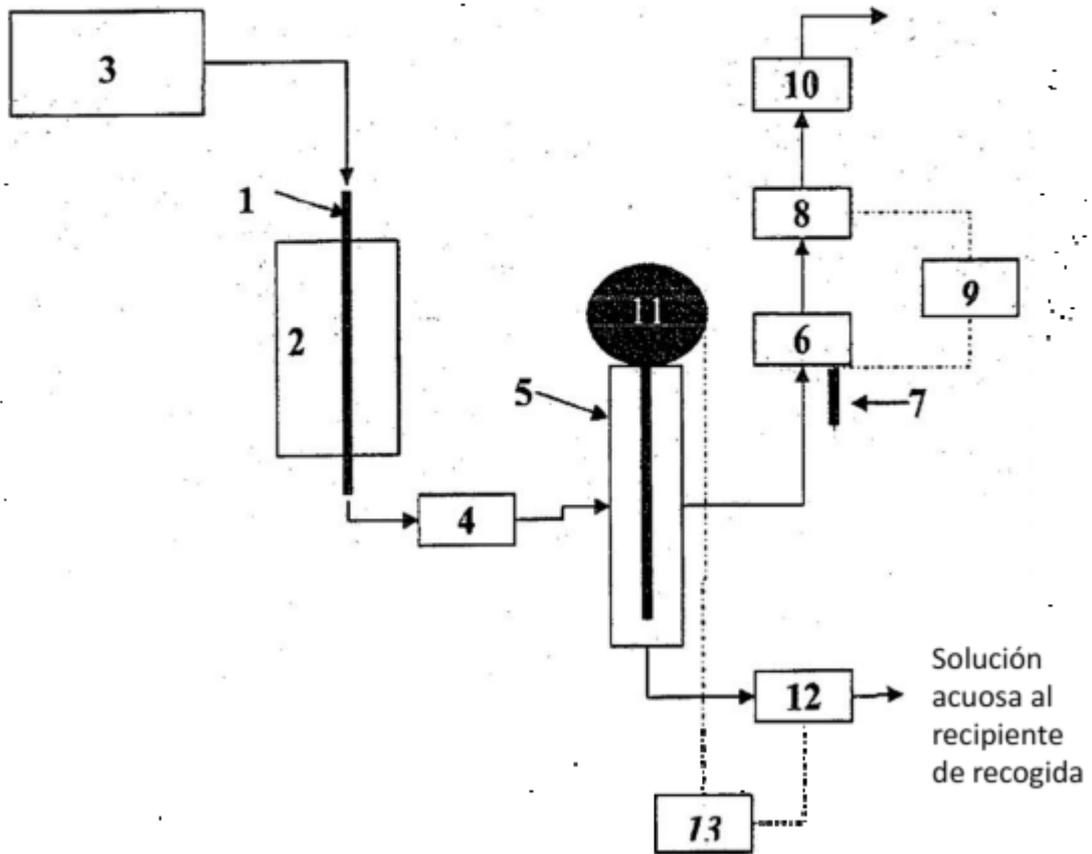


Figura 9

